SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Chémia a technológie pre život

20. celoslovenská študentská vedecká konferencia

s medzinárodnou účasťou

Bratislava 7. 11. 2018

ISBN 978-80-89597-99-4

EAN 9788089597994

20. 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 439, rok vydania 2018

Forma: recenzovaný zborník na CD

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

ISBN 978-80-89597-99-4

EAN 9788089597994

20. celoslovenská študentská vedecká konferencia Chémia a technológie pre život

je organizovaná pod záštitou:

Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU

Nadácie pre rozvoj FCHPT STU

Zväzu chemického a farmaceutického priemyslu SR

Zväzu slovenských vedecko-technických spoločností

Milí študenti,

som rád, že sa vám môžem prihovoriť pri príležitosti vydania zborníka k 20. ročníku celoslovenskej študentskej vedeckej konferencie s medzinárodnou účasťou. Zvlášť ma teší, že môžem osloviť vás, adeptov samostatnej vedeckej práce, ktorí okrem povinnosti študenta vysokoškolského štúdia chcú skúsiť vlastný experiment, vyhodnotiť a obhájiť jeho výsledky.

Jeden múdry učenec povedal, že veda zostavuje obraz tohto sveta. Poznatky sú ako kamienky v jeho mozaike. Čím ich je viac, tým je obraz ostrejší, no nikdy nezobrazí svet v jeho plnej kráse.

Milí priatelia, prajem vám, aby ste aj vy cez svoje vedecké prvotiny vložili svoj kamienok poznania do jeho rámu. Nech vás táto skúsenosť vedie k presvedčeniu, že ísť po ťažkej, ale krásnej ceste vedeckej práce sa oplatí.

Dr.h.c. prof. Ing. Ján Šajbidor, DrSc.

dekan FCHPT STU v Bratislave

Garant konferencie:

doc. Ing. Monika Bakošová, CSc.

Programový výbor:

prof. Ing. Ján Šajbidor, DrSc., *predseda*

prof. Ing. Albert Breier, DrSc.

doc. Ing. Pavol Daučík, PhD.

prof. Ing. Miloslav Drtil, PhD.

prof. Ing. Miroslav Fikar, DrSc.

prof. Ing. Tibor Gracza, DrSc.

prof. Ing. Ján Híveš, PhD.

prof. Ing. Ivan Hudec, PhD.

Mgr. Magdaléna Horáková

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.

doc. Ing. Katarína Vizárová, PhD.

doc. Ing. Monika Zatrochová, PhD.

Organizačný výbor:

Ing. Michal Horňáček, PhD., *predseda*

doc. Ing. Pavel Ačai, CSc.

Ing. Aneta Ácsová

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

Ing. Noemi Belišová

Ing. Ľuboš Čirka, PhD.

Ing. Marek Fronc, PhD.

Ing. Ivana Gálisová

Ing. Katarína Haberová

Ing. Zora Hajdúchová, PhD.

Ing. Kristína Hencelová

Ing. Martin Kalúz, PhD.

Ing. Veronika Kazimírová

Ing. Lukáš Kolarič

Ing. Emília Kubiňáková

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Michael Kenneth Lawson, PhD.

Ing. Veronika Májová

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

Ing. Juraj Oravec, PhD.

Ing. Tomáš Soták, PhD.

doc. Ing. Peter Szolcsanyi, PhD.

Ing. Petra Szabová

Ing. Ivan Šalitroš, PhD.

Ing. Anna Vasičkaninová, PhD.

Ing. Mária Vrábelová

Recenzenti:

doc. Ing. Pavel Ačai, CSc.

Ing. Aneta Ácsová

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

Ing. Noemi Belišová

Ing. Marek Fronc, PhD.

Ing. Ivana Gálisová

Ing. Katarína Haberová

Ing. Zora Hajdúchová, PhD.

Ing. Kristína Hencelová

Ing. Michal Horňáček, PhD.

Ing. Veronika Kazimírová

Ing. Lukáš Kolarič

Ing. Emília Kubiňáková

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Michael Kenneth Lawson, PhD.

Ing. Veronika Májová

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

Ing. Tomáš Soták, PhD.

doc. Ing. Peter Szolcsanyi, PhD.

Ing. Petra Szabová

Ing. Ivan Šalitroš, PhD.

Ing. Anna Vasičkaninová, PhD.

Ing. Mária Vrábelová

Sekcie:

1. Analytická chémia
2. Analytické separačné metódy
3. Anorganická chémia
4. Anorganické technológie
5. Anorganické technológie a materiály
6. Biochémia a mikrobiológia
7. Biotechnológia
8. Ekonomika a manažment
9. Environmentálne inžinierstvo
10. Fermentačné technológie
11. Fyzikálna chémia a chemická fyzika
12. Chemické a biochemické inžinierstvo
13. Jazyky
14. Mikrobiologické aspekty v potravinárstve
15. Ochrana materiálov a objektov dedičstva
16. Organická technológia a katalýza
17. Potravinárska a kozmetická chémia a technológia
18. Riadenie procesov
19. Ropa, palivá a petrochémia
20. Syntetická organická chémia
21. Technológie ochrany životného prostredia
22. Technológie spracovania dreva a papiera, tlačové technológie
23. Výživové aspekty potravín a hodnotenie rizika

Obsah

Analytická chémia

STANOVENIE KYSELíN MOLEKULOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU S VYSOKÝM ROZLíŠENíM
Kupec, D., Čacho, F. 2

MINIATURIZOVANÝ ELEKTROCHEMICKÝ SENZOR NA STANOVENIE TEOBROMÍNU V ČOKOLÁDOVÝCH VÝROBKOCH
Haššo, M., Sarakhman, O., Kianičková, K., Benková, A., Švorc, L. 4

VOLTAMETRICKÉ STANOVENí INSEKTICIDU DIFENOCONAZOLU
Krejčová, K., Šelešovská, R. 6

PŘíPRAVA MĚDí MODIFIKOVANÉ ELEKTRODY Z UHLíKOVÉ PLSTI
Baroch, M., Dejmková, H. 8

STANOVENí MINERÁLNíCH LÁTEK VE VíNECH
Hakenová, M., Revenco, D., Koplík, R. 10

VOLTAMETRICKÉ CHOVÁNí FYTOSTEROLŮ NA ELEKTRODĚ ZE SKELNÉHO UHLíKU
Zelenský, M., Benešová, L., Schwarzová, K. 12

ELEKTROANALÝZA RNA OLIGONUKLEOTíDOV PRíTOMNÝCH V ZMESI S 3',5'-CYKLICKÝM GMP: VYUŽITIE SELEKTíVNEJ DESORPCIE MONOMEROV Z POVRCHU ELEKTRÓDY
Hesko, O. 14

ANALYTICKÉ SLEDOVANIE INTERAKCIí DNA S VYBRANÝMI NANOČASTICAMI POMOCOU DNA BIOSENZORA
Bartánusová, D., Ramajová, L., Blaškovičová, J. 16

VOLTAMETRIE STIGMATEROLU, β-SITOSTEROLU A ERGOSTEROLU NA BOREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ ELEKTRODĚ
Jelšíková, K., Klouda, J., Schwarzová, K. 18

Analytické separačné metódy

OPTIMALIZÁCIA PODMIENOK TANDEMOVEJ HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE (MS/MS) PRE STANOVENIE FENYLALANÍNU
Micháliková, M., Machková, M., Hrouzková, S. 21

STANOVENIE NíZKOMOLEKULÁRNEHO HEPARíNU POMOCOU KAPILÁRNEJ ELEKTROFORÉZY
Molnárová, K., Křížek, T. 23

STANOVENIE 210PB V TABAKU POMOCOU SORBENTU MOLEKULÁRNEHO ROZPOZNÁVANIA
Goneková, Z., Dulanská, S. 25

CHARACTERISATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS PROFILE DURING TOKAJ WINE PRODUCTION
Thai, H., Machyňáková, A., Khvalbota, L., Špánik, I. 27

VÝVOJ ANALYTICKÉHO POSTUPU PRE STANOVENIE KUMARíNOV V KOZMETICKÝCH PRíPRAVKOCH
Hroboňová, K., Špačková, A. *29*
STANOVENIE 17α-ETINYLESTRADIOLU V MOČI
Zapletalová, K., Reiffová, K. *31*
SEPARÁCIA NITROAROMATICKÝCH LÁTOK PLYNOVOU CHROMATOGRAFIOU
Pócsová, T. *33*
MATRICOVÉ EFEKTY V RÃŤZNYCH TYPOCH NUTRACEUTICKÝCH KVAPIEK A BYLINNÝCH ALKOHOLICKÝCH NÁPOJOCH.
Kurucová, N. *34*
PROFILY OPIOVÝCH ALKALOIDŮ V MÁKU SETÉM (PAPAVER SOMNIFERUM L.)
Hajšlová, J., Jírů, M., Šebelová, K. *36*
IDENTIFIKACE PŘíRODNíCH BIOLOGICKY AKTIVNíCH LÁTEK V KOTVIČNíKU ZEMNíM (TRIBULUS TERRESTRIS L.)
Podestátová, M. *38*

Anorganická chémia
ŠTÚDIUM HETEROLEPTICKÝCH KOMPLEXOV NI(II) NA BÁZE VYBRANÝCH O- A N-DONOROVÝCH LIGANDOV
Smolko, R. *41*
BIS(PYRIDÍNDIMETANOL) NIKELNATÝ KOMPLEX - ĎALŠÍ KOMPLEX DO RODINY SIMM?
Chrenková, V., Valigura, D. *42*
ŠTRUKTÚRA A SPEKTRÁLNE VLASTNOSTI MANGANITÝCH SALENOVÝCH KOMPLEXOV S PROPIONÁTOVÝM LIGANDOM
Moncoľ, J., Schoeller, M. *44*
MOLEKULOVÝ MAGNETIZMUS V KOMPLEXE KOBALTU S BIS(BENZIMIDAZOL-1-YL)PYRIDÍNOVÝM LIGANDAMOM
Zajacová, M., Šalitroš, I. *46*
PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA NIKELNATÝCH KOMPLEXNÝCH ZLÚČENÍN S 2-HYDROXYMETYL-1-H-BENZIMIDAZOLOM
Moncoľ, J., Tkáčová, M., Kuchtanin, V. *48*
SYNTÉZA, ŠTRUKTÚRNE A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI KOMPLEXU KOBALTU SO SUBSTITUOVANÝM TRIDENTÁTNYM AROMATICKÝM LIGANDOM
Juráková, J., Moncoľ, J., Šalitroš, I. *50*
ŠTÚDIUM KOMPLEXOV VANÁDU(V) S MANDELÁTOLIGANDOM
Zechel, F., Schwendt, P., Tatiersky, J., Filo, J., Gyepes, R. *52*
TEPLOTNE INDUKOVANÝ SPIN CROSSOVER V KOMPLEXOCH ŽELEZA S BENZIMIDAZOLYLPYRIDíNOVÝMI LIGANDAMI
Šagátová, A. *54*

HYDROGENACE FLUOROGRAFTU A FLUOROGRAFENU - PŘíPRAVA VYSOCE HYDROGENOVANÉHO GRAFENU
Bašusová, M., Mazánek, V., Sofer, Z. *56*

Anorganické technológie
SYNTHESIS AND THERMAL STABILITY OF HYDROXYAPATITE
Šimková, L. *59*
PŘÍPRAVA SMĚSNÝCH OXIDICKÝCH PIGMENTŮ
Vaško, P. *61*
VYFARBOVANIE ANODICKY OXIDOVANÉHO HLINíKA NA BÁZE SN
Šopová, B. *63*
POVRCHOVÉ ÚPRAVY KOVOVÝCH SUBSTRÁTOV V AUTOMOBILOVOM PRIEMYSLE
Galicová, T. *65*
MIKROBIÁLNA KORÓZIA ZINKU V PRíTOMNOSTI FOSFORU
Balážová, M. *67*
ELEKTROCHEMICKÉ ŠTÚDIUM HISTÓNU NA AMALGÁMOVEJ ELEKTRÓDE
Dunajová, M. *69*
ŠTÚDIUM NíZKOMOLEKULÁRNYCH PEPTIDOV POMOCOU ELEKTROCHEMICKÝCH METÓD
Adzimová, V. *71*
CHARAKTERIZÁCIA NíZKOTEPLOTNÝCH TAVENINOVÝCH ELEKTROLYTOV VHODNÝCH PRE INOVÁCIE V PROCESE VÝROBY HLINíKA
Červenková, A. *73*
KONZERVOVANIE A REŠTAUROVANIE MOSADZNÉHO ARTEFAKTU
Košťúr, R. *75*
ZMENY ELEKTROCHEMICKEJ ODOZVY HISTÓNOV H1 A H3 NA ORŤUTOVEJ ELEKTRÓDE
Melníková, E. *77*
DETEKCIA CHRíPKOVÉHO VíRUSU POMOCOU IMPEDIMETRICKÉHO BIOSENZORA
Dunajová, A., Gál, M. *79*
DEGRADAČNÉ PROCESY ORGANICKÝCH POLUTANTOV
Fašková, L., Híveš, J. *81*

Anorganické technológie a materiály
ARRANGEMENT OF THE PRIMARY ALKYLAMMONIUM CATIONS IN THE INTERLAYERS OF MONTMORILLONITE
Slaný, M. *84*
STUDY OF ATRAZINE-BEIDELITE INTERCALATES BY COMPUTATIONAL METHODS
Jankovič, L., Scholtzová, E., Moreno Rodríguez, D. *85*

ALTERNATíVNE VYUŽITIE POPOLČEKA ZO SPAĽOVANIA
Gettová, Ž. *86*
MOŽNOSTI ZVÝŠENí BĚLOSTI KAOLINU SEPARACí SLOŽEK S OBSAHEM TITANU
Vaculík, J. *88*
MOŽNOSTI UPLATNĚNí FOSFOREČNÉ VAZBY PŘI ZPRACOVÁNí CIHELNÉHO OBRUSU
Tmejová, J. *90*
MOŽNOSTI ZVYŠOVÁNí KAOLINU
Krahulová, V. *92*
MOŽNOSTI VYUŽITí SOLNÝCH STRUSEK Z VÝROBY HLINíKU
Sedlačík, M. *94*
SLEDOVÁNí ALKÁLIí V PORTLANDSKÉM SLINKU
Siudová, A. *96*
ŠTÚDIUM PRIAMEJ KATALYTICKEJ OXIDÁCIE PROPÉNU V PLYNNEJ FÁZE
Bražinová, D. *98*
ŠTÚDIUM SELEKTíVNEJ KATALYTICKEJ OXIDÁCIE PROPÉNU
Pavúková, D. *100*
PARCIÁLNE FLUOROVANÝ GRAFEN A JEHO SENZOROVÉ APLIKÁCIE
Pavlíková, L., Mazánek, V., Sofer, Z. *102*

Biochémia a mikrobiológia
CHARAKTERIZÁCIA IZOLÁTU TRICHODERMA SPP. ZÍSKANÉHO Z ENVIRONMENTU
Olejníková, P., Víglaš, J. *105*
FYLOGENETICKÁ ANALÝZA LIPSTATíNOVÉHO OPERÓNU V RODE STREPTOMYCES
Sovík, P., Kryštofová, S., Híreš, M. *106*
KVANTITATÍVNA FOSFOPROTEOMICKÁ ANALÝZA SUBSTRÁTOV CDC2 PROTEÍNKINÁZY
Jurčík, J., Lukáčová, V., Siváková, B., Bellová, J., Baráth, P., Čipák, Ľ. *107*
STUDIUM LIPIDOMU JATERNí TKÁNĚ POTKANŮ PO ENTERÁLNíM A PARENTERÁLNíM PODÁNí VÝŽIVOVÝCH TUKOVÝCH EMULZí
Cahová, M., Kosek, V., Bechyňská, K., Hajšlová, J. *109*
BAKTERIOFÁGOVÉ ENDOLYZíNY APLIKOVATEĽNÉ NA ŠPECIFICKÚ DETEKCIU BAKTÉRIí
Fojtíková, N. *111*
SLEDOVANIE ZMIEN V METYLÁCII A EXPRESII GÉNOV ASOCIOVANÝCH S APOPTÓZOU V AML BUNKOVÝCH LíNIÁCH
Šimoničová, K., Janotka, Ľ., Messingerová, L. *113*
VÝSKYT REZISTENTNÝCH MIKROORGANIZMOV VOČI ANTIBIOTIKÁM V STUDŇOVÝCH VODÁCH
Puzderová, B. *115*

VÝSKYT REZISTENTNÝCH MIKROORGANIZMOV VOČI ANTIBIOTIKÁM V STUDŇOVÝCH VODÁCH
Bezáková, T. *117*
POZNÁVANIE AKTINOFÁGOV IN SILICO NÁSTROJMI: OD INFEKCIE PO LÝZU HOSTITEĽA
Hribová, K., Šramková, Z. *119*
PRíTOMNOSŤ MYROZINÁZY VO VYBRANÝCH MODELOCH RASTLíN A VLÁKNITÝCH HÚB: STANOVENIE AKTIVITY A CHARAKTERIZÁCIA MOLEKULOVÝCH VLASTNOSTí
Mišíková, M. *121*

Biotechnológia
INTERAKCIA FÁG-HOSTITEĽ - FUNDAMENT FÁGOVEJ TERAPIE A DETEKCIE BAKTÉRIÍ ?
Gandičová, M. *123*
KATALYTICKÁ AKTIVITA GLYKOZIDHYDROLÁZ U VLÁKNITÝCH HÚB RODU PENICILLIUM SP.
Pokorná, E., Niková, M., Hronská, H. *125*
ANALÝZA ANTI-QS A ANTIBIOFILMOVÉHO ÚČINKU TYMIÁNOVEJ SILICE A JEJ ZLOŽIEK U STAPHYLOCOCCUS EPIDERMIDIS A VIBRIO HARVEYI
Minich, A., Gajdošová, V., Mikulášová, M. *126*
BIOKATALYTICKÁ PRíPRAVA VYBRANÝCH SYNTETICKÝCH SUBSTRÁTOV
Pokorná, E., Hronská, H. *128*
EXTENDING THE DIRECTED EEVOLUTION OF ENZYMES WITH NON-CANONICAL AMINO ACIDS: NEW APPROACH IN ENZYME ENGINEERING
Kourist, R., Drienovská, I., Gajdoš, M. *129*
ÚSCHOVA A STABILIZÁCIA OXIDOREDUKČNÝCH ENZÝMOV
Baligová, B., Petrovičová, T., Rebroš, M. *131*
PEPTIDOGLYKÁNOVÉ HYDROLÁZY AKTíVNE VOČI GRAMNEGATíVNYM BAKTÉRIÁM RODU PSEUDOMONAS
Šramková, Z., Šťastná, L. *133*
AFINITNÁ IMOBILIZÁCIA ENZÝMOV
Dzuro, L., Plž, M., Rebroš, M. *135*
DELÉCIA GÉNOV LIPIDICKÉHO METABOLIZMU KVASINKY YARROWIA LIPOLYTICA
Urbaníková, V., Gajdoš, P., Čertík, M. *136*

Ekonomika a manažment
PRIESKUM TRHU AKO VÝCHODISKO ODBYTOVEJ STRATÉGIE
Uličná, M. *139*
VÝZNAM NÁKLADNEJ DOPRAVY V LOGISTICKOM REŤAZCI
Šabová, K. *141*

ZADLŽENOSŤ OBYVATEĽSTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY
Mičíková, M., Černá, Z. *143*
VZŤAH SYSTÉMU ODMEŇOVANIA V ORGANIZÁCII K JEJ VÝKONNOSTI
Miháliková, L. *147*
VPLYV PRIAMYCH ZAHRANIČNÝCH INVESTíCIí NA EKONOMICKÝ ROZVOJ KRAJINY
Putzová, Z. *149*
DETI A REKLAMA
Csóka, A., Gregušová, V. *151*
MARKETINGOVÁ STRATÉGIA SPOLOČNOSTI CURADEN SLOVAKIA S.R.O
Miklušáková, K. *153*
DAŇOVÉ RAJE AKO RIZIKÁ PRE EKONOMIKU ŠTÁTU
Hozlárová, K., Hazuchová, A. *155*
VYUŽITIE BCG MATICE AKO JEDNEJ Z METÓD PORTFÓLIOVEJ ANALÝZY
Múčka, A. *158*

Environmentálne inžinierstvo
ÚČINNOSŤ SORPCIE A BIODEGRADÁCIE V PROCESE ČISTENIA ODPADOVÝCH VÃŤD
Bodík, I., Varjúová, D. *161*
VPLYV PH NA KINETIKU SORPCIE SELENIČITANU NA GOETHIT
Bujdoš, M., Urík, M., Matulová, M. *163*
VLIV POUŽITÉHO KOVU NA REDUKTIVNí DEGRADACI BROMOVANÝCH FENOLŮ
Kamenická, B., Weidlich, T. *165*
NÁVRH ANAERÓBO-AERÓBNEJ ČISTIARNE ODPADOVÝCH VÃŤD V ŠKROBÁRENSKOM PODNIKU
Jankovičová, B., Hutňan, M. *167*
VYUŽITí CIHELNÝCH RECYKLÁTŮ PRO ZADRŽOVÁNí VODY V PŮDÁCH
Šmírová, B. *169*
POTENCIÁL LARIEV ZOPHOBAS MORIO V BOJI PROTI POLYSTYRÉNOVÉMU ODPADU
Mackuľak, T., Kleinova, A., Bondarev, D., Paškevič, J. *171*
ZÁKLADNÝ VÝPOČET BIOLOGICKÉHO STUPŇA ČOV S ODSTRAŇOVANíM NUTRIENTOV - AKTIVÁCIA SO SIMULTÁNNOU NITRIFIKÁCIOU A DENITRIFIKÁCIOU
Petrová, A., Bienská, Z., Drtil, M. *173*
VYUŽITIE ADSORPCIE NA ODSTRAŇOVANIE ARZÉNU Z PITNÝCH VÃŤD
Dudková, A., Zakhar, R., Derco, J. *175*
MOŽNOSTI SEPARACE SLOUČENIN FOSFORU Z ČISTíRENSKÝCH KALŮ
Iliushchenko, V. *177*

MONITORING ROZSAHU A MIERY ZNEČISTENIA PODZEMNÝCH VÃŤD VYBRANÝMI ORGANICKÝMI LÁTKAMI V MESTSKOM PROSTREDí, LOKALITA NOVÉ ZÁMKY
Jankulár, M., Farkas, B. *179*
VYUŽITí PASIVNíHO VZORKOVÁNí PŘI MONITORINGU LÉČIV V POVRCHOVÝCH VODÁCH
Vávrová, M., Landová, P. *181*
ODSTRAŇOVANIE VYSOKÝCH KONCENTRÁCIí DUSíKA Z ODPADOVÝCH VÃŤD - NÁBEH NITRITAČNÉHO REAKTORA
Bergelová, N., Kecskésová, S., Drtil, M. *182*

Fermentačné technológie
MULTIDETEKČNí POSTUPY PRO HODNOCENí CHEMICKÉ BEZPEČNOSTI VíNA
Suchanová, M., Schusterová, D., Vágenknechtová, P. *185*
KYSELINA JANTÁROVÁ - PREKURZOR PRE PRíPRAVU LÁTOK S VYŠŠOU PRIDANOU HODNOTOU
Rebroš, M., Zmeliková, P., Plž, M. *187*
IDENTIFIKÁCIA A ANALÝZA ZÁKLADNÝCH EXPRESNÝCH PODMIENOK ENZÝMU ALKOHOLDEHYDROGENÁZA Z RHODOCOCCUS RUBER
Stuchlík, S., Levarski, Z., Rezáková, S., Šarkanová, J., Bírová, S., Varga, V., Turňa, J. *188*
BIOTRANSFORMÁCIA LIMONÉN-1,2-EPOXIDU
Šilhárová, D., Hronská, H. *190*
BIOKATALÝZA S REKOMBINANTNÝMI DEKARBOXYLÁZAMI
Kyzeková, T. *191*
APLIKÁCIA ENZÝMOV PRODUKOVANÝCH V INKLÚZNYCH TELIESKACH
Mrmus, P. *193*
PRíPRAVA REKOMBINANTNÝCH PROTEíNOV METÓDOU AUTOINDUKCIE
Rebroš, M., Kazimírová, V., Zezulová, V. *195*
REKOMBINANTNÁ PRíPRAVA LIPOXYGENÁZY
Melicher, S. *197*
BIOTECHNOLOGICKÉ ZHODNOTENIE ODPADOVÝCH TUKOV HUBOU UMBELOPSIS ISABELLINA.
Slaný, O., Klempová, T., Čarnecký, M., Čertík, M. *198*

Fyzikálna chémia a chemická fyzika
APLIKACE PRINCIPU "TIME-TEMPERATURE SUPERPOSITION" PŘI STUDIU REOLOGICKÝCH VLASTNOSTí HYDROGELOVÝCH MATERIÁLŮ
Kadlec, M., Smilek, J. *201*
ŠTÚDIUM DIFÚZIE ZEOLITICKÝCH SUBSTRÁTOV
Mihok, F. *203*

TEORETICKÉ ŠTÚDIUM TERMODYNAMIKY ANTIOXIDAČNÉHO ÚČINKU MODELOVÝCH FENOLOVÝCH ZLÚČENíN
Pelikánová, B. *204*
PŘÍPRAVA SMĚSI (ETHYL A BUTYL) ESTERŮ ŘEPKOVÉHO OLEJE
Mach, P. *206*
EPR ŠTÚDIUM KOMPOZITNÝCH FOTOKATALYZÁTOROV TIO2-BI2O3
Hajdu, T. *208*
TEORETICKÉ ŠTÚDIUM PROTÓNOVÝCH AFINíT VYBRANÝCH DERIVÁTOV KYSELINY BENZOOVEJ
Biela, M. *210*
ŠTÚDIUM TERMOOXIDAČNEJ STABILITY OLEJOV VYUŽITíM DSC
Belák, M. *212*
CUZNAL SMĚSNÉ OXIDY JAKO KATALYZÁTORY PRO HYDROGENOLÝZU GLYCEROLU
Mück, J. *214*
EPR ŠTÚDIUM FOTOINDUKOVANÝCH PROCESOV GRAFITICKÝCH NITRIDOV UHLíKA
Endrődyová, Z. *216*
ADSORPCE A DESORPCE METHYLENOVÉ MODŘI NA HUMINOVOU KYSELINU A NA METHYLENOVOU HUMINOVOU KYSELINU
Rybárik, J., Kločáková, M. *218*

Chemické a biochemické inžinierstvo
VÝVOJ SOFTVÉROVÉHO NÁSTROJA NA VIZUALIZÁCIU TEPLOTNÉHO PROFILU V CHEMICKOM REAKTORE
Bartoš, M., Janošovský, J., Labovský, J. *221*
VÝROBA A SEPARÁCIA VYŠŠíCH PROPYLÉNGLYKOLOV
Seitz, J. *223*
ANALÝZA ZMENY ZDROJA TEPLA PRE REKTIFIKAČNÉ KOLÓNY V PROSTREDí RAFINÉRIE
Jediná, D., Variny, M. *225*
MODELOVANIE DELENIA C3 FRAKCIE V RAFINÉRII
Furda, P., Variny, M. *227*
FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ VLASTNOSTI A STABILITA SUSPENZIí GRAFÉN OXIDU V IÓNOVEJ KVAPALINE
Paulenová, D. *229*
MODELOVANIE ENERGETICKÉHO HOSPODÁRSTVA A SEPARAČNEJ ČASTI VÝROBNE ALKYLÁTU
Švistun, L., Variny, M. *231*
MODELOVANIE EXTRAKČNEJ DESTILÁCIE KYSELINY OCTOVEJ Z JEJ VODNÉHO ROZTOKU
Jánošíková, Š., Steltenpohl, P. *233*

MODELOVANIE SPLYŇOVAČA DREVNÉHO ODPADU A JEHO INTEGRÁCIA DO PAPIERNE SO SPLYŇOVAČOM ČIERNEHO LÚHU
Hruška, M., Variny, M. *235*
ADSORPČNÉ SPRÁVANIE ZMESI ACETOFENÓN A 1 - FENYLETANOL
Ostrihoňová, M. *237*
ANALÝZA PROCESOV VÝROBY NIACíNU
Matejčíková, A. *239*
SLEDOVANIE VPLYVU TYPU A KONCENTRÁCIE SOLI NA ADSORPCIU MODELOVÝCH PROTEíNOV NA MULTIMODÁLNY ADSORBENT CAPTO MMC
Marková, E., Adamíková, J. *241*

Jazyky
THE DARKEST MATERIAL ON EARTH
Kondáš, R. *245*
DEFICIENCY OF VITAMIN D AND DISEASE
Ilavská, L. *246*
APPLICATION OF VENOMS AS PAINKILLERS IN HUMAN MEDICINE
Hoppej, D. *247*
USING SMARTPHONE AS A DIAGNOSTIC DEVICE
Dikasz, D. *248*
RELATION BETWEEN GRID CELLS AND PLACE CELLS
Kavčiaková, K. *249*
INHIBITION OF OVARIAN CANCER CELL GROWTH BY COMBINING SELECTIVE PI3K AND RAS PATHWAY INHIBITORS
Lojdl, B. *250*
LSD
Csánová, K., Čajková, V. *251*
MECHANISM OF MUSCLE GROWTH
Mičiaková, J., Lelovský, M. *252*

Mikrobiologické aspekty v potravinárstve
DYNAMIKA RASTU IZOLÁTOV S. AUREUS
Kvočiková, K., Medveďová, A. *254*
DYNAMIKA RASTU ESCHERICHIA COLI PSII V MLIEKU V ZÁVISLOSTI OD TEPLOTY
Kočiš - Koval, M. *256*
FENOTYPIZÁCIA A GENOTYPIZÁCIA REZISTENTNÝCH KOLIFORMNÝCH BAKTÉRIí Z HĽADISKA PRíTOMNOSTI ŠIROKOSPEKTRÁLNYCH BETALAKTAMÁZ
Cverenkárová, K., Lépesová, K., Bírošová, L. *258*
VÝSKYT REZISTENTNÝCH STAFYLOKOKOV V POTRAVINÁCH
Beranová, P., Medveďová, A. *260*

MIKROBIOLOGICKÁ BEZPEČNOSŤ ČERSTVÝCH OVOCNÝCH A ZELENINOVÝCH NÁPOJOV
Franko, T. *262*
CHARAKTERIZÁCIA BAKTÉRIí REZISTENTNÝCH VOČI ANTIBIOTIKÁM IZOLOVANÝCH Z NÁPOJOV TYPU SMOOTHIE
Micajová, B., Bírošová, L. *264*
POROVNANIE VÝSKYTU KOLIFORMOV A ENTEROKOKOV REZISTENTNÝCH VOČI ANTIBIOTIKÁM V TROCH ČISTIARŇACH ODPADOVÝCH VÃŤD NA SLOVENSKU
Bačová, I., Lépesová, K., Bírošová, L. *266*
TERMOREZISTENCIA STAPHYLOCOCCUS AUREUS A ESCHERICHIA COLI
Zelmanová, B., Lehotová, V., Medveďová, A. *268*
SLEDOVANIE DYNAMIKY RASTU MIKROSKOPICKEJ HUBY GEOTRICHUM CANDIDUM V ZÁVISLOSTI OD TEPLOTY
Mikušová, D. *270*

Ochrana materiálov a objektov dedičstva
OCHRANA OLOVA V ATMOSFÉŘE S OBSAHEM KYSELINY OCTOVÉ POMOCí KOROZNíCH INHIBITORŮ
Kuchťáková, K. *273*
VYUŽITIE NíZKOTEPLOTNEJ ATMOSFÉRICKEJ PLAZMY V PROCESOCH REŠTAUROVANIA DREVENÝCH MATERIÁLOV
Lopatková, L., Klempová, S. *275*
ČIŠTĚNí POVRCHU POLYESTEROVÝCH SKELNÝCH LAMINÁTŮ
Popova, K., Knotek, V., Fajgar, R. *277*
VYUŽITIE PLAZMOVÝCH ÚPRAV PRI ČISTENí KOVOVÝCH NITí V HISTORICKÝCH TEXTíLIACH
Reháková, M., Zembjaková, R. *279*
APPLICATION OF INSTRUMENTAL METHODS FOR PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF GILDING
Jedrusik, A. *281*
VPLYV ÚČINKU PLAZMY NA VLASTNOSTI ČIERNOBIELEJ ŽELATíNOVEJ FOTOGRAFIE
Zachariášová, B. *283*
ZRYCHLENÉ TESTOVÁNí SVĚTLOSTÁLOSTI INTERIÉROVÝCH NÁBYTKOVÝCH POVLAKŮ
Kulhánková, M. *285*
CIELENÝ VÝBER ROZPÚŠŤADIEL VHODNÝCH NA ČISTENIE POVRCHOV V OBJEKTOCH KULTÚRNEHO DEDIČSTVA
Ponická, L., Fusková, M., Reháková, M. *287*

Organická technológia a katalýza

ŠTÚDIUM TRANSFORMÁCIE ETANOLU NA JEDNODUCHÉ ALKÉNY
Petrík, M., Horváth, B. *290*
KATALYTICKÁ OXIDÁCIA FURFURALU
Košútová, K., Soták, T. *292*
ŠTÚDIUM OXIDÁCIE PROPÉNU NA HETEROGÉNNYCH KATALYZÁTOROCH
Kubela, S., Horváth, B. *294*
KATALYTICKÉ PREMENY BIOMASY NA ORGANICKÉ KYSELINY
Pšidová, L., Soták, T. *296*
PRíPRAVA CYKLOPENTYLMETYLÉTERU POUŽITíM HETEROGÉNNYCH KATALYZÁTOROV
Magyarová, Z., Hronec, M., Soták, T. *298*
DUSíKOM MODIFIKOVANÉ UHLíKOVÉ KATALYZÁTORY PRE OXIDÁCIU CYKLOPENTANÓNU
Gašparovičová, D., Holokáčová, D., Závada, A. *300*
DUSíKOM MODIFIKOVANÉ KATALYZÁTORY NA BÁZE UHLIA PRE OXIDÁCIU CYKLOHEXANÓNU NA KYSELINU ADIPOVÚ
Kajánek, J., Kupkovičová, V., Gašparovičová, D. *302*

Potravinárska a kozmetická chémia a technológia

POTRAVINÁRSKA CHEMOFÓBIA SPOTREBITEĽOV
Žuffa, D. *305*
ANTIRADIKÁLOVÉ ÚČINKY VYBRANÝCH RASTLINNÝCH SILíC (ÉTERICKÝCH OLEJOV)
Uličná, L., Tholtová, M. *307*
NÁVYKY VYSOKOŠKOLÁKOV ŠTUDUJÚCICH NA SLOVENSKU V OBLASTI ÚSTNEJ HYGIENY
Hamranová, V. *309*
OCHRANA PRED OXIDAČNÝM STRESOM A POŠKODENíM KOŽE VOĽNÝMI RADIKÁLMI
Sokáčová, K. *311*
ESENCIÁLNE OLEJE V KOZMETICKÝCH VÝROBKOCH - BENEFITY A RIZIKÁ
Maďarová, D. *313*
NOVÉ TRENDY VO VÝROBE CEREÁLNYCH VÝROBKOV
Krivdová, J. *315*
AKTUÁLNE ASPEKTY PRíRODNEJ A ORGANICKEJ (BIO) KOZMETIKY
Janotková, L. *317*

Riadenie procesov

PREDIKTíVNE RIADENIE DOTYKOVÉHO MANIPULÁTORA
Morozov, A. *320*

AGILNÉ MANÉVRE POMOCOU PREDIKTíVNEHO RIADENIA
Fedorová, K. *321*
NÁVRH ROBUSTNÉHO RIADENIA PRE PROCES NEUTRALIZÁCIE
Slávik, M. *322*
ROBUSTNÉ PREDIKTíVNE RIADENIE DOSKOVÉHO VÝMENNíKA TEPLA
Galčíková, L. *323*
APROXIMÁCIA REGULÁTOROV POMOCOU HLBOKÝCH NEURÓNOVÝCH SIETí
Kohút, R. *324*
MODELOVANIE A NÁVRH POKROČILÝCH REGULÁTOROV PRE KOMPLEXNÉ MODELY CHEMICKÝCH REAKTOROV
Trautenberger, R. *325*
SOLVING THE 8 SLIDING TILES PUZZLE USING THYMIO ROBOTS
Ábelová, T. *326*
EXPERIMENTÁLNE MODELOVANIE NANOFILTRÁCIE LAKTÓZY A SOLI
Šatura, L. *328*
NÁVRH ROBUSTNÉHO RIADENIA POMOCOU KONVEXNÉHO LIFTINGU PRE LABORATÓRNY PROCES
Horváthová, M. *330*
TVORBA EXPLICITNÝCH ZÁKONOV RIADENIA VYUŽITíM NEURÓNOVÝCH SIETí
Kiš, K. *331*
PREDIKTíVNA ÚDRŽBA ZALOŽENÁ NA DÁTACH
Hrstka, S. *332*

Ropa, palivá a petrochémia
KAPACITA KATALYZÁTORA HYDROGENÁCIE VÁKUOVÝCH DESTILÁTOV NA ZACHYTÁVANIE KOVOV
Červenský, J. *334*
EXTRAKCIA ROPNÝCH ZLOŽIEK Z BITÚMENOVÝCH PIESKOV
Daučík, P., Ďurčová, L. *336*
HYDROTALCIT
Mališová, M. *338*
TRANSESTERIFIKÁCIA ĽANIČNíKOVÉHO OLEJA NA KATALYZÁTOROCH NA BÁZE HYDROTALCITU
Fukasová, V. *339*
HIERARCHICKY ŠTRUKTÚROVANÉ MATERIÁLY - REKRYŠTALIZÁCIA ZEOLITOV
Kupcová, K. *341*
SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA MEZOPÓROVÝCH MOLEKULOVÝCH SíT
Vidaković, I. *343*
ADSORPCIA A REDUKCIA NOX
Česáková, J. *345*

Syntetická organická chémia

PRÍPRAVA BICYKLICKÉHO ENOLCYKLOKARBAMÁTU AKO ZÁKLADNÉHO STAVEBNÉHO BLOKU PRE SYNTÉZU BRABANTAMIDOV A ICH ANALÓGOV
Petrovičová, Ľ. *347*
STEREOSELEKTÍVNA SYNTÉZA FUNKCIONALIZOVANÝCH α-AMINOKYSELÍN VYUŽITÍM AZA-HENRYHO REAKCIE
Marčeková, M. *349*
STEREOSELEKTÍVNA SYNTÉZA NEPRÍRODNÉHO (-)-ENANTIOMÉRU HYACINTACÍNU B2EOSELEKTÍVNA SYNTÉZA NEPRÍRODNÉHO (-)-ENANTIOMÉRU HYACINTACÍNU B2
Otočková, B. *351*
FORMÁLNA SYNTÉZA PRÍRODNEJ LÁTKY HEMEROCALLISAMÍN I S VYUŽITÍM KRYŠTALIZÁCIOU INDUKOVANEJ ASYMETRICKEJ TRANSFORMÁCIE
Jančiová, E. *353*
C-O ÂĘŠ C-N PREŠMYK N-ALKYLPYRAZINYLÉTEROV
Dacho, V. *355*
PRíPRAVA BENZIMIDAZOL-SUBSTITUOVANÝCH FENYLAZOPYRIDíNOV AKO NOVÝCH FOTOIZOMERIZOVATEĽNÝCH LIGANDOV PRE SPIN-CROSSOVER KOMPLEXY
Orvoš, J. *357*
PRíPRAVA A DIASTEREOMÉRNE REAKCIE (4AS)-DIHYDROFUROINDOLIZíNU
Cvečko, M. *359*
CIAT V STEREOSELEKTÍVNEJ AZA-MICHAELOVEJ ADÍCIÍ - EXPANZIA SUBSTRÁTOV
Kyselicová, A. *361*
TOTÁLNA SYNTÉZA JASPíNU B
Gavenda, M. *363*
STEREODIVERGENTNÁ SYNTÉZA KONFORMAČNE OBMEDZENÝCH ANALÓGOV HOMOFENYLALANíNU
Čierna, M. *364*
TOTÁLNA SYNTÉZA γ-HYDROXYNORVALíNU A JEHO ANALÓGOV
Valachová, D., Jakubec, P. *366*
SYNTÉZA ENANTIOMÉRNE ČISTÝCH α,β-DIAMINOKYSELíN VYUŽITíM NITRO-MANNICHOVEJ REAKCIE
Gerža, P. *368*

Technológie ochrany životného prostredia

VPLYV NANOČASTÍC OXIDU ZINOČNATÉHO NA HUBU ASPERGILLUS NIGER A TVORBA BIOMINERÁLU ZINKU
Šebesta, M., Urík, M., Kolenčík, M., Bujdoš, M., Vávra, I., Dobročka, E., Hyunjung, K., Matúš, P. *371*

MONITOROVÁNÍ KVALITY STUDNIČNÍ VODY VE VYBRANÉM REGIONU AGLOMERACE PARDUBICE - HRADEC KRÁLOVÉ
Černík, O. *373*
MONITORING LIEČIV V ČISTIARENSKÝCH KALOCH SLOVENSKA
Varšová, P., Bodík, I. *375*
VPLYV PRODUKTOV OXIDÁCIE BTEX LÁTOK NA BIOLOGICKÚ ROZLOŽITEĽNOSŤ A TOXICITU
Balážová, G., Šimkovič, K., Derco, J. *377*
SPRÁVANIE SA ILEGÁLNYCH DROG V PROSTREDí KANALIZÁCIE
Hanuljaková, H., Gajdošík, V. *379*
METABOLITY FTALÁTŮ A LÁTKY DINCH V MOČI MATEK A DĚTí
Horáčková, L. *381*
BIOLOGICKÁ METÓDA ODSTRAŇOVANIA ŽELEZA ZO ZMESY HLINITOKREMIČITANOV
Hyunjung, K., Bujdoš, M., Urík, M., Polák, F. *383*
INKAPSULÁCIA ŽELEZANOV- STABILITA TÝCHTO MATERIÁLOV AŽ PO DOBU ICH APLIKÁCIE
Czölderová, M., Galovičová, M. *385*
NANOČASTICE, MIKROROBOTY A NANOMEDICíNA
Mackuľak, T., Grenčíková, A., Gajdošík, V. *387*
ELIMINACE SULFONAMIDOVÝCH ANTIBIOTIK Z AKVATICKÉ MATRICE POMOCí DŘEVOKAZNÝCH HUB
Suková, P., Žižlavská, A., Švestková, T., Vávrová, M. *389*
ZVYŠOVANIE OBSAHU BIOGÉNNYCH PRVKOV VO VODE V REAKTORE S FLUIDIZOVANOU VRSTVOU
Farkaš, A. *391*

Technológie spracovania dreva a papiera, tlačové technológie
ŠTRUKTÚRA LIGNíNU POMOCOU HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE SEKUNDÁRNYCH IÓNOV
Kulpová, K. *394*
PRíPRAVA ADHEZíV NA BÁZE LIGNíNU
Mareček, L. *396*
ŠTÚDIA ZÁMENY ANIONICKÝCH FARBÍV PRI FARBENÍ PAPIERA V HMOTE
Hasaliková, T. *398*
IZOLÁCIA LIEČIVÝCH LÁTOK POMOCOU SUPERKRITICKEJ EXTRAKCIE S CO2
Strižincová, P., Filipová, L. *400*
UV OFSETOVÁ TLAČ NA METALICKOM SUBSTRÁTE
Hanzel, M. *402*
NÁVRH VHODNÉHO SPÄŤSOBU VALORIZÁCIE RASTLINNÉHO ZVYŠKU PRI SPRACOVANí AGAVE TEQUILANA
Nadányi, R. *404*

INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIA KOMPOZITNÝCH MATERIÁLOV NA BÁZE POLYVINYLCHLORIDU A LIGNíNU
Vojteková, T. *406*

Výživové aspekty potravín a hodnotenie rizika
CITLIVOST TECHNOLOGICKY NEŽÁDOUCÍCH BAKTERIÍ OCTOVÉHO KVAŠENÍ K SANITAČNÍM PROSTŘEDKŮM POUŽÍVANÝM V NÁPOJÁŘSKÉM PRŮMYSLU
Loupancová, K., Kyznar, J., Šviráková, E. *409*
KUSTOVNICE ČíNSKÁ - OBLíBENÁ "SUPERPOTRAVINA" S RESIDUI PESTICIDŮ
Kadlec, V. *411*
STANOVENí CHLOROVANÝCH PARAFíNŮ V ROSTLINNÝCH OLEJíCH POMOCí GC-HRMS
Turnerová, D. *413*
ZHODNOCENí MíRY KONTAMINACE MYKOTOXINY V KUKUŘIČNÝCH VÝROBCíCH URČENÝCH PRO RŮZNÉ VĚKOVÉ SKUPINY DĚTí
Glushchenko, M., Jonátová, P., Stránská, M. *415*
ZHODNOCENí OBSAHU FYTOKANABINOIDŮ V CBD OLEJíCH
Peukertová, P. *418*
VZTAH MEZI PRVKOVÝM SLOŽENíM PŮDY A VíNA
Mišíková, F. *420*

Jazyky (2017)
HERPES AND THE HOST - THE FIGHT WITH ONE WINNER
Agócsová, S., Motešická, Z. *423*
"ECOVATIVE IS A CURRENT SUBSTITUTE FOR INNOVATIVE"
Klempová, S., Lelovský, M. *424*
HIGH-DOSE VITAMIN C AS A TREATMENT OF CANCER
Lukovicsová, L., Lawson, M. *425*
URANIUM IN DRINKING WATER
Maková, M., Vrábelová, M. *427*
SOPHOROLIPIDS IN HOUSEHOLD
Pavlovičová, S., Motešická, Z. *428*
AXOLOTLS
Vrábelová, M., Scherhaufer, D. *429*
SHALE OIL
Smorádková, K., Lelovský, M. *430*
LIGHT POLLUTION
Šoltýsová, N., Polóniová, V. *431*
CAN WE RESTORE HEART VALVES FUNCTION WITH NANOTECHNOLOGY?
Stěpánek, S., Horáková, M. *432*

SCIENCE AND COOKING
Švistun, S., Lawson, M. *433*
ROCKET PROPULSION
Volek, R., Horáková, M. *434*

Analytická chémia

STANOVENIE KYSELÍN MOLEKULOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU S VYSOKÝM ROZLÍŠENÍM

Daniel Kupec, František Čacho

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity, Radlinského 2101/9, 812 37 Staré Mesto

dkupec1@gmail.com

Kyselina sírová a kyselina dusičná sú najvýznamnejšie anorganické kyseliny, ktoré majú široké uplatnenie v chemickom priemysle. Na ich stanovenie v zmesiach v procesoch regulácie a kontroly sa využívajú rôzne analytické metódy, z ktorých však mnohé zlyhávajú, pokiaľ analyzovaná zmes nespĺňa predpoklady nutné na jej kvantitatívnu analýzu. Metóda molekulovej absorpčnej spektrometrie, ktorej základom je interakcia elektromagnetického žiarenia so vzorkou, je ale selektívna na konkrétnu molekulu, výborne potláča šum matrice a navyše je rýchla a nenáročná. Cieľom tejto práce bolo zistiť lineárne oblasti kalibračných závislostí absorbancie od koncentrácie pri stanovení kyseliny sírovej a kyseliny dusičnej metódou MAS, určiť medze detekcie, medze stanovenia a ďalšie pracovné charakteristiky týchto postupov.

Na meranie sme používali atómový absorpčný spektrometer Analytik Jena ContrAA 700, ktorý sa skladá z vysokotlakovej xenónovej výbojky, dávkovača vzorky, plameňového atomizátora, optického disperzného systému s Echelle mriežkou a CCD detektora na zachytávanie a zosilňovanie signálu.

Pred začiatkom experimentu sme vykonali optimalizáciu výšky horáka a prietoku paliva, ktoré boli v prípade kyseliny sírovej 85 l/h a 7 mm a pri kyseliny dusičnej 65 l/h a 16 mm. Pre molekuly SH a NO, ktoré vznikajú počas tepelného rozpadu daných kyselín, sme vyhľadali vlnové dĺžky. Ich hodnoty boli 323,6580 nm pre kyselinu sírovú a 214,9052 nm pre kyselinu dusičnú. Následne sme vykonali čiastočnú validáciu analytickej metódy, pričom sme sa zamerali na zistenie štyroch metrologických parametrov: lineárny rozsah, medzu detekcie, medzu stanovenia a opakovateľnosť. Hodnoty jednotlivých parametrov pre kyselinu sírovú a kyselinu dusičnú sa nachádzajú v Tab 1.

Tab. 1 Hodnoty metrologických parametrov pre kyselinu sírovú a kyselinu dusičnú

	Lineárny rozsah hm.%	Medza detekcie hm.%	Medza stanovenia hm.%	Opakovateľnosť %
H_2SO_4	1,1 – 20	0,34	1,1	2,4
HNO_3	0,73 – 50	0,22	0,73	2,7

V ďalšom kroku sme vykonali overenie selektivity metódy meraním absorbancie pre roztoky zlúčenín, ktoré vo svojej štruktúre obsahovali atóm síry alebo atóm dusíka. Molekula SH vzniká jedine z kyseliny sírovej alebo z plynného sulfánu. Keďže sulfidy s kyselinou sírovou nedokážu existovať vedľa seba v jednom roztoku, môžeme naše stanovenie považovať za vysoko selektívne z pohľadu kyseliny sírovej. Pri kyseline dusičnej tomu tak nie je, keďže molekula NO vzniká pravdepodobne zo všetkých zlúčenín obsahujúcich atóm dusíka, ako sme to aj potvrdili experimentom.

Na záver sme stanovili koncentrácie diskutovaných kyselín, keď sa nachádzajú v roztoku vedľa seba v približne rovnakých koncentráciách. Stanovenie kyseliny sírovej nebolo ovplyvnené

prítomnosťou kyseliny dusičnej. Pri stanovení koncentrácií kyseliny dusičnej dochádzalo ku miernemu zníženiu signálu vplyvom prítomnej kyseliny sírovej.

Metóda molekulovej absorpčnej spektrometrie sa preukázala ako rýchla, jednoduchá a selektívna metóda na stanovenie kyselín v roztokoch aj vedľa seba.

Poďakovanie: Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja MŠVVŠ SR (projekt č. APVV-15-0355) a Vedeckou grantovou agentúrou VEGA MŠVVŠ SR a SAV (projekt č. 1/0489/16).

.

Literatúra

[1] Valigura, D. – Gracza, T. – Lásiková, A. – Mašlejová, A. – Papánková, B. – Šima, J. – Špirková, K. – Tatarko, M. *Chemické tabuľky.* Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2014. 456 s. ISBN 978-80-227-4203-0.

[2] Segľa, P. – Jorík, V. – Švorec, J. – Tatarko, M. *Anorganická chémia – vodík a prvky 16. až 18. skupiny.* Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2015. 322 s. ISBN 978-80-89597-30-7.

[3] Ondrejovič, G. – Boča, R. – Jóna, E. – Lngfelderová, H. – Valigura, D. *Anorganická chémia 2*.Bratislava: Slovenská technická univerzita, 1995. 564 s. ISBN 80-227-0740-6.

[4] Šima, J. – Koman, M. – Kotočová, A. – Segľa, P. - Tatarko, M. – Valigura, D. *Anorganická chémia.* Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2016. 499 s. ISBN 978-80-227-4630-4.

[5] Labuda, J. – Špánik, I. – Tarapčík, P. – Hrouzková, S. – Vrábel, V. – Benická, E. – Hroboňová, K. – Sádecká, J. – Beinrohr, E. – Liptaj, T. *Analytická chémia.* Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2014. 671 s. ISBN 978-80-227-4242-9.

MINIATURIZOVANÝ ELEKTROCHEMICKÝ SENZOR NA STANOVENIE TEOBROMÍNU V ČOKOLÁDOVÝCH VÝROBKOCH

Marek Haššo, Olha Sarakhman, Kristína Kianičková, Alžbeta Benková, Ľubomír Švorc

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

marekhasso79@gmail.com

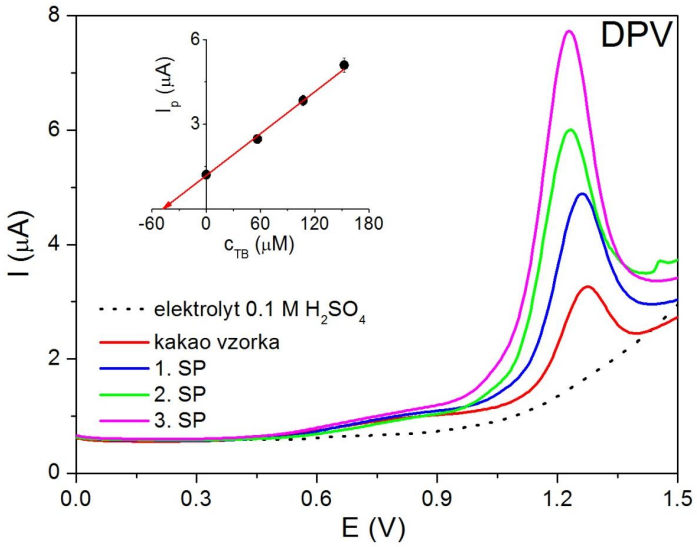
Tak ako sa neustále rozširujú a zdokonaľujú metódy v oblasti charakterizácie chemických zlúčenín, rastie aj potreba vyvíjať a zdokonaľovať analytické metódy zamerané na ich identifikáciu a stanovenie, s cieľom dosiahnuť vysokú citlivosť, rýchlu analýzu, postačujúcu selektivitu a spoľahlivé výsledky. Zabezpečenie týchto požiadaviek možno v súčasnosti dosiahnuť predovšetkým využitím moderných separačných alebo spektrálnych metód. Tie však vo veľa prípadoch vyžadujú zdĺhavú predbežnú úpravu vzoriek, vysokú cenu prístrojového vybavenia, finančne náročnú údržbu, dlhý čas analýzy a v neposlednom rade aj priestorovo objemnejšie vybavenie. Vhodnú alternatívu k týmto metódam reprezentujú elektroanalytické metódy, ktoré na prevedenie experimentu vyžadujú menšie finančné nároky a poskytujú taktiež dostatočne presné a správne výsledky. V niektorých prípadoch je vďaka miniaturizácii meracieho systému možné analýzu realizovať priamo na mieste výskytu.

Príspevok sa zaoberá vývojom pokročilej elektroanalytickej metódy na rýchle, jednoduché a citlivé stanovenie teobromínu v čokoládových produktoch za využitia miniaturizovaného elektrochemického senzora na báze bórom dopovaného diamantu. Bórom dopované diamantové elektródy si v súčasnosti nachádzajú uplatnenie v rôznych analytických aplikáciách (klinická a farmaceutická chémia, environmentalistika a potravinárstvo) [1-6].

Teobromín je horký alkaloid rastliny kakaa, ktorý patrí do skupiny xantínových alkaloidov (spolu s kofeínom a teofylínom). Cieľom práce bolo:
(a) sledovať elektrochemické správanie teobromínu na bórom dopovanej diamantovej elektróde pomocou cyklickej voltampérometrie a optimalizovať podmienky experimentu (vplyv pH elektrolytu, posúdenie charakteru elektródového deja atď.),
(b) využitím diferenčnej pulzovej voltampérometrie a voltampérometrie s pravouhlým pulzom zostrojiť kalibračné závislosti a stanoviť základné analytické (validačné) parametre,
(c) zhodnotiť vplyv potenciálnych interferentov (selektivita metódy),
(d) aplikovať metódu na analýzu reálnych vzoriek.

Výsledky ukázali, že elektrochemická oxidácia teobromínu je difúziou riadený a ireverzibilný elektródový dej s najvyššou prúdovou odozvou v prítomnosti 0,1 M H_2SO_4. Na základe kalibračnej závislosti sa v prípade diferenčnej pulzovej voltampérometrie (pri optimalizovaných experimentálnych podmienkach) získali nasledovné analytické parametre: lineárny koncentračný rozsah 0,99 – 54,5 μM, detekčný limit 0,42 μM, relatívna smerodajná odchýlka 2,5% (opakovateľnosť pre 10 meraní pre 10 μM teobromín) a v prípade voltampérometrie s pravouhlým pulzom boli dosiahnuté hodnoty analytických parametrov: lineárny koncentračný rozsah 0,99 – 54,5 μM, detekčný limit 0,51 μM, relatívna smerodajná odchýlka 1,7%. Metóda bola aplikovaná pri analýze vzoriek čokoládových produktov. Keďže skutočný obsah teobromínu v čokoládových produktoch nebol známy, na potvrdenie správnosti výsledkov bola použitá porovnávacia titračná metóda s potenciometrickou indikáciou bodu ekvivalencie. Výsledky potvrdili správnosť

výsledkov, nakoľko stanovené obsahy teobromínu, získané pomocou techník diferenčnej pulzovej voltampérometrie, voltampérometrie s pravouhlým pulzom a porovnávacej titračnej metódy, boli podobné (štatistická významnosť výsledkov nebola vykonaná). Z tohto dôvodu sa dospelo k záveru, že vyvinutá metóda môže byť využitá na rýchle a citlivé stanovenie teobromínu v reálnych vzorkách. Ako ilustratívny príklad, Obr. 1 znázorňuje voltampérometrickú analýzu vzorky kakaa metódou prídavku štandardu (SP).



Obr. 1 – Diferenčné pulzové voltampérogramy pre analýzu vzorky kakaa v 0,1 M H_2SO_4 na bórom dopovanej diamantovej elektróde.
Štandardné prídavky (SP) 1 mM teobromínu (TB):
1. SP: 1,2 ml
2. SP: 2,4 ml
3. SP: 3,6 ml
Vložený obrázok: Grafické vyhodnotenie obsahu teobromínu metódou prídavku štandardu.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0489/16.

Literatúra

[1] Švorc, Ľ.; Haššo, M.; Kianičková, M.; Stanković, D.M.; Otřísal, P. Microchem. J. **2018**, 142, 297-304.

[2] Švorc, Ľ.; Strežová, I.; Kianičková, K.; Stanković, D.M.; Otřísal, P.; Samphao, A. J. Electroanal. Chem. **2018**, 822, 144-152.

[3] Pysarevska, S.; Dubenska, L.; Plotycya, S.; Švorc, Ľ. Sens. Actuators B **2018**, 270, 9-17.

[4] Cinková, K.; Kianičková, K.; Stanković, D.M.; Vojs, M.; Marton, M.; Švorc, Ľ. Anal. Methods **2018**, 10, 991-996.

[5] Švorc, Ľ.; Borovská, K.; Cinková, K.; Stanković, D.M.; Planková, A. Electrochim. Acta **2017**, 251, 621-630.

[6] Samiec, P.; Švorc, Ľ.; Stanković, D.M.; Vojs, M.; Marton, M.; Navrátilová Z. Sens. Actuators B **2017**, 245, 963-971.

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ INSEKTICIDU DIFENOCONAZOLU

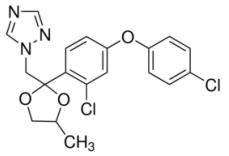
Kateřina Krejčová, Renáta Šelešovská

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika

st52693@student.upce.cz

Úvod

Difenoconazol (DFC, Obr. 1) je fungicidní přípravek používaný zejména v zemědělství na ochranu obilnin, zeleniny, ovocných stromů i okrasných rostlin. Působí jako specifický inhibitor syntézy styrolu, interferuje s myceliálním růstem a inhibuje klíčení spór patogenů, což vede k inhibici růstu hub [1]. Může však mít nepříznivé dopady zejména na vodní organismy. DFC se v praxi nejčastěji stanovuje kapalinovou [2] nebo plynovou chromatografií [3]. Voltametricky DFC doposud stanovován nebyl a v literatuře nelze najít žádný článek týkající se jeho voltametrického chování. V rámci této práce bylo redoxní chování DFC studováno na borem dopované diamantové elektrodě (BDDE) [4], která má výjimečné elektrochemické vlastnosti, zejm. široké potenciálové okno umožňující sledování oxidačních reakcí při velmi pozitivních potenciálech.



Obr. 1 Strukturní vzorec Difenoconazolu

Experimentální část

Standardní roztok DFC (Sigma-Aldrich) o koncentraci 1×10^{-3} M byl připraven rozpuštěním navážky v acetonitrilu. Brittonův-Robinsonův pufr (BRB, pH 2-5) byl připraven z roztoku 0,4M CH_3COOH, H_3PO_4, H_3BO_3 a roztoku 0,2M NaOH. 0.1M HNO_3 byla ředěna z 65% kyseliny (Ing. Petr Švec – PENTA s.r.o., Praha). K voltametrickým měřením byl použit Eco-Tribo Polarograph (Polaro-Sensor, Praha). Měření probíhalo v tříelektrodovém zapojení, kde pracovní elektrodou byla BDDE (Windsor Scientific, Velká Británie), referentní argentchloridová elektroda a pomocnou platinový drátek (obě Monokrystaly, Turnov). BDDE byla aktivována 20 cyklickými voltamogramy v rozsahu −1000 mV až +2200 mV v 0,1M HNO_3. Při studiu voltametrického chování DFC byla použita cyklická voltametrie (CV), pro jeho stanovení diferenční pulzní voltametrie (DPV). Na závěr byla vyvinutá metoda použita pro stanovení DFC v říční vodě a pesticidních přípravcích SCORE 250 EC (250 g/l) a ASCON (125 g/l, oba Syngenta Crop Protection AG, Švýcarsko).

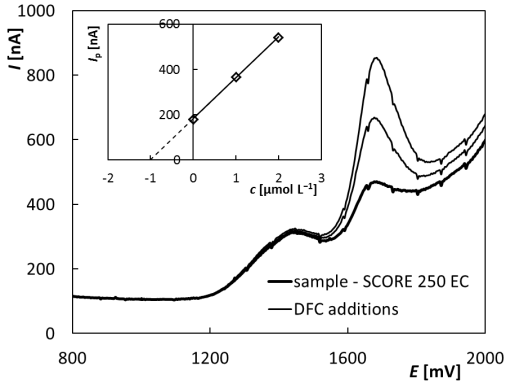
Výsledky a diskuze

Na úvod byla použita CV a bylo zjištěno, že DFC poskytuje jeden oxidační signál kolem potenciálu +1700 mV. Ze závislostí na pH bylo zjištěno, že optimálním prostředím pro jeho

stanovení je 0,1M HNO_3. Ze závislostí výšky píku na rychlosti polarizace vyplynulo, že sledovaná elektrodová reakce je řízena difuzí. Poté byly optimalizovány parametry DPV pro stanovení DFC v modelových roztocích. Získané statistické parametry pro vyvinutou metodu jsou shrnuty v Tab. 1. Navržená metoda byla aplikována rovněž při analýze říční vody, do níž byl přidáván standardní roztok DFC (Tab. 1). Na závěr práce byla metoda použita pro stanovení DFC v komerčně dostupných pesticidních přípravcích SCORE 250 EC, který obsahoval jako účinnou látku pouze DFC (Obr. 2), a ASCON, jenž obsahoval směs DFC s dalším fungicidem azoxystrobinem. Získané výsledky odpovídaly u obou vzorků hodnotám deklarovaným výrobcem.

Tab. 1 Statistické parametry navržené metody pro modelový roztok a říční vodu

	Směrnice [µmol/l]	Úsek [nA l/µmol]	*r*	*LOD* [mol/l]	RSD_{11} [%]	RSD_5 [%]
Modelová voda	178,1±3,1	0,9±2,0	0,9995	$3{,}4\times10^{-8}$	0,52	2,03
Říční voda	148,1±1,8	−0,4±5,0	0,9995	$1{,}0\times10^{-7}$	–	4,58



Obr. 2 Stanovení DFC ve fungicidním přípravku SCORE 250 EC; metoda – DPV, elektrolyt – 0,1M HNO_3, $E_{poč}$ = -1000 mV, E_{kon} = 2500 mV, v = 40 mV/s, *výška pulzu* = 50 mV, *šířka pulzu* = 20 ms, vložený graf – grafické vyhodnocení metody standardního přídavku

Závěr

Bylo studováno voltametrické chování fungicidu DFC a byla vyvinuta metoda jeho stanovení s využitím DPV ve spojení s BDDE. Tato metoda byla úspěšně aplikována při analýze říční vody i komerčně dostupných pesticidních přípravků.

Poděkování
Tento příspěvek vznikl s podporou Grantové agentury České republiky (projekt č. 17-03868S).

Literatura

[1] Dong, F.; Li, J.; Chankvetadze, B.; Cheng, Y.; Xu, J.; Liu, X.; Li, Y., Chen, X.; Bertucci, C.; Tedesco, D.; Zanasi, R.; Zheng, Y., Environ. Sci. Technol. **2013**, 47, 3386-3394.

[2] Noegrohati, S.; Hernandi, E.; Asviastuti, S., Bull. Environ. Contam. Tox. **2018**, 100, 821-826.

[3] Kang, D.; Zhang, HZ.; Chen, YL.; Wang, F.; Shi, LH.; Hu, DY.; Zhank, KK., Biomed. Chromatog. **2017**, 31, 1-7.

[4] Swain, M.G.; Ramesham, R., Anal. Chem. **1993**, 65, 345-351.

PŘÍPRAVA MĚDÍ MODIFIKOVANÉ ELEKTRODY Z UHLÍKOVÉ PLSTI

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

V současnosti se pro detekci aminokyselin elektrochemické metody na uhlíkových elektrodách používají zřídka, jelikož většina jich není na uhlíku elektrochemicky aktivní a je tedy nutné derivatizovat analyt nebo upravit elektrodu. Derivatizace analytu je časově náročná, vnáší do systému další chemické látky a chybu způsobenou nedostatečným proběhnutím derivatizace, proto je vhodnější úprava elektrody. Příkladem může být úprava povrchu pomocí kovů jako je měď[1, 2], nikl [3], kobalt [4] nebo zlato[5]. Principem tohoto způsobu detekce aminokyselin je tvorba komplexů s kovy. Kdy v přibližně neutrálním prostředí, vlivem přítomnosti aminokyseliny na povrchu elektrody dojde kvůli vzniku komplexu aminokyselina-ion k urychlení tvorby kovových iontů tak, aby byla stále zachována rovnováha mezi kovovou a iontovou formou, čímž dojde ke zvýšení proudu procházejícího elektrodou [6].

Cílem této práce bylo modifikovat elektrodu z uhlíkové plsti měděnými mikročásticemi a zkombinovat tak její výhody, zejména velký specifický povrch a nízký hydrodynamický odpor, které jsou dány strukturou tvořenou propletenými uhlíkovými vlákny, s komplexačními vlastnostmi mědi a tím připravit velkoplošnou pracovní elektrodu schopnou dosáhnout nižších limitů detekce, než mají běžné 2D kovové nebo kovy modifikované elektrody v amperometrickém zapojení.

Experimentální část

Zásobní roztok fenylalaninu o koncentraci 10,0 mM byl připraven rozpuštěním potřebného množství v 10mM kyselině chlorovodíkové. Roztok o koncentraci 1,0 mM, používaný k měření, byl připraven naředěním zásobního roztoku nosným roztokem. Ten byl tvořen fosfátovým pufrem o pH = 6,80, jenž byl připraven z 25mM roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného a 25mM roztoku hydroxidu sodného. Průtok nosného roztoku byl zajištěn lineární pumpou (HPP 5001, Laboratorní přístroje Praha, ČR). Suspenze mikročástic mědi byla připravena odvážením 0,90 g měděných mikročástic (Sigma Aldrich, USA) a jejich aktivací ve 3,5 ml 80mM kyseliny dusičné po dobu 45 vteřin a následným přidáním 5,5 ml destilované vody. Před nanášením mědi byla uhlíková plst vložena na 5 minut do ultrazvukové lázně s methanolem, aby z ní byl odstraněn vzduch a zvýšila se tak její smáčivost. Měrná cela byla tvořena přepadovou nádobkou, do které byla ponořena pracovní elektroda z modifikované uhlíkové plsti (Karbotechnik, ČR), referenční argentchloridová elektroda (3M KCl) a pomocná platinová elektroda (obě Monokrystaly Turnov, ČR). Všechny elektrody byly připojené k elektrochemickému detektoru ADLC 1 (Laboratorní přístroje Praha, ČR).

Výsledky a diskuze

Nanášení mikročástic bylo prováděno dvěma způsoby. Prvním bylo kapání suspenze mikročástic mědi v rozmezí objemů 600–1800 ml na uhlíkovou plst pipetou, což odpovídá

ekvivalentu 60–180 mg měděných mikročástic. Při nanesení 60 mg mikročástic se odchylka měření pohybovala v rozmezí 4 až 6 %, při nanesení 90 mg 12 až 16 %. Při nanášení větších množství mikročástic se odchylky pohybovaly již v řádech několika desítek procent. To bylo nejspíše způsobeno tím, že největší podíl mědi se nacházel právě na horní ploše elektrody a zároveň byla suspenze mědi vytlačena do stran, což nepravidelně snižovalo její množství dostupné pro komplexační reakci s fenylalaninem a tím způsobovalo nízké opakovatelnosti modifikování elektrod. Výhodou postupu byla stabilita odezvy během jednoho nanesení suspenze mědi.

Druhým způsobem nanášení mikročástic mědi bylo míchání uhlíkové plsti v jejich suspenzi po dobu 10, 20, 30 a 40 minut. Po tomto způsobu byla měď nanesena zřetelně na celý vnější povrch uhlíkové plsti a částečně i do její vnitřní struktury. Nevýhodou postupu byla ztráta mědi odtokovým otvorem po vložení modifikované plsti do těla elektrody, což způsobovalo výrazné odchylky mezi jednotlivými připravovanými elektrodami, jež se pohybovaly v řádech několika jednotek až téměř dvou desítek procent v závislosti na době přípravy elektrody. Přes rozdíly mezi jednotlivými elektrodami bylo patrné, že pokles signálu v průběhu měření je ve všech případech přibližně o 50 % nezávisle na době přípravy elektrody. Problém s protečením části suspenze byl vyřešen umístěním filtračního papíru mezi odtokový otvor a modifikovanou plst. To mělo za následek zvýšení odezvy elektrody, ale zároveň zvětšení odchylek mezi jednotlivými připravovanými elektrodami; pokles signálů na připravené elektrodě byl také přibližně 50 % nezávisle na době její přípravy. Zároveň měl průběh poklesu odezvy mnohem menší relativní směrodatnou odchylku, řádově jen několik jednotek procent, než tomu bylo při měření bez použití filtračního papíru.

Závěr

V této práci byly různými způsoby modifikovány elektrody z uhlíkové plsti, jež byly testovány pomocí 1,0mM roztoku fenylalaninu. Prvním způsobem bylo nanesení suspenze mikročástic mědi pomocí automatické pipety v rozsahu 60 až 180 mg ekvivalentu mědi. Takto připravená elektroda poskytovala přibližně stabilní signály po dobu 10 analýz. Nevýhodou byla velmi nízká reprodukovatelnost přípravy elektrod, reprezentované vysokými relativními směrodatnými odchylkami. Druhým způsobem bylo namáčení uhlíkové plsti v suspenzi mědi po dobu 10–40 minut za stálého míchání. Tento způsob poskytl lepší reprodukovatelnost přípravy elektrod. Zároveň zde docházelo k fyzické ztrátě mědi. Tento problém byl úspěšně vyřešen vložením filtračního papíru mezi odtokový otvor těla elektrody a modifikovanou plst, čímž došlo ke zvýšení odezvy elektrody na fenylalanin. Výraznou nevýhodou posledních dvou jmenovaných metod byl přibližně 50% pokles signálu během 10 měření.

Poděkování

Tato práce byla finančně podpořena Grantovou agenturou České republiky (projekt 17-03868S).

Literatura

[1] Carvalho R. C., Mandil A., Prathish K. P., Amine A. a Brett C. M. A., *Electroanalysis* **2013,** *25* (4), 903-913.
[2] Luo J., Jiang S., Zhang H., Jiang J. a Liu X., *Analytica Chimica Acta* **2012,** *709*, 47-53.
[3] Li L. a Lafdi K., *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008,** *132* (1), 202-208.
[4] Ye D., Luo L., Ding Y., Liu B. a Liu X., *The Analyst* **2012,** *137* (12), 2840.
[5] Guo Y., Guo S., Fang Y. a Dong S., *Electrochimica Acta* **2010,** *55* (12), 3927-3931.
[6] Štulík K. a Pacáková V., *Elektroanalytická měření v proudících kapalinách*. SNTL: Praha, 1989.

STANOVENÍ MINERÁLNÍCH LÁTEK VE VÍNECH

Martina Hakenová, Diomid Revencovo a Richard Koplík

***Ústav analýzy potravin a výživy, Fakulta potravinářské a biochemické technologie,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 1905/5, 166 28 Praha 6, Česká republika***

hakenova.martina@seznam.cz

Úvod

Víno patří mezi nejdéle známé alkoholické nápoje. Z chemického hlediska se jedná o složitou matrici, která se skládá z velkého množství organických a anorganických látek o různých koncentracích a právě tento obsah jednotlivých složek a jejich vzájemný soulad uděluje vínu jeho specifické vlastnosti – typickou barvu, chuť a vůni [1].

Jedním z nejvýznamnějších parametrů, jež slouží k určení původu vína, je minerální profil. Rozsah a množství minerálních látek obsažených ve vinné révě a v konečném víně je velice různorodý a ovlivňuje jej řada faktorů [2]. Ke stanovení minerálních látek v potravinách a nápojích se používají převážně metody atomové spektrometrie [3].

Cílem této odborné práce bylo ověřit, zda se při stanovení majoritních a některých stopových prvků ve zředěných vínech plamenovou atomovou absorpční spektrometrií neprojevují významné rušivé vlivy matrice vína, dále navrhnout vhodný způsob mineralizace vín pro multielementární analýzu a získat představu o obsahu majoritních a stopových prvků ve vínech z moravské vinařské oblasti.

Experimentální část

Metodou plamenové AAS byly stanoveny majoritní prvky (Na, Mg, K a Ca) a některé stopové prvky (Mn, Fe a Zn). Dále pak byly popsány rušivé vlivy složek matrice při stanovení Mn, Fe, Cu a Zn plamenovou AAS. Hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) byly stanoveny stopové prvky. Analýza technikou ICP-MS po mikrovlnném rozkladu sloužila k získání referenčních hodnot pro hodnocení výsledků analýzy plamenovou AAS ve vzorcích připravených rozkladem nebo ředěním vín.

Pro experimenty bylo vybráno pět bílých vín z moravské oblasti, přičemž první dvě vína (ryzlink vlašský a sauvignon – Vinařství Pod zámkem Valtice) sloužila jako testovací. Na zbylých třech vínech (ryzlink rýnský – Znovín Znojmo, ryzlink rýnský – Vinařství Popela a ryzlink vlašský – Vinařství Volařík) byly zopakovány optimalizované postupy stanovení jednotlivých prvků.

Vzorky byly připraveny, jak prostým ředěním, tak mikrovlnným tlakovým rozkladem kyselinou dusičnou, kterému předcházelo odpaření vína téměř dosucha. V případě stanovení Na, K, Mg a Ca byl použit zřeďovací poměr 10–100 a pro Mn, Fe a Zn zřeďovací poměr 5.

Výsledky a diskuse

Při stanovení Na, K a Mg metodou externí kalibrace u testovacích vín pomocí plamenové AAS v mineralizovaném a ředěném vzorku bylo dosaženo dobré shody. Analýzou vápníku mineralizovaného vína pomocí externí kalibrace byly naměřeny třetinové hodnoty oproti stanovení v ředěném víně externí kalibrací a technikou přídavku standardu u obou způsobů přípravy vzorků. Z tohoto důvodu byla proměřena závislost absorbance na koncentraci HNO_3 ve 25krát zředěném

víně a bylo potvrzeno, že acidita roztoku má vliv na absorbanci vápníku. Přibližně od 0,1 do 0,5 mol/l HNO_3 dochází k poklesu měřené absorbance. Na základě tohoto zjištění byl obsah vápníku v ostatních vzorcích kvantifikován technikou přídavku standardu.

Dále byl zkoumán vliv hlavních organických složek vína (ethanolu, glukosy a vinné kyseliny) v pětinásobně naředěných vínech na stanovení Mn, Fe, Cu a Zn. Byly proměřeny závislosti absorbancí jednotlivých prvků měřených na hlavních rezonančních čárách těchto prvků na obsahu ethanolu při různých výškách hořáku. Obsah ethanolu v intervalu 0–3 % (V/V) (tj. do 15 % obj. v původním víně) neměl na výsledek podstatný vliv. Následně byla zkoumána závislost absorbance Mn, Fe, Cu a Zn na koncentraci glukosy (0–5 g/l) při různých výškách pozorování. Toto měření ukázalo, že vliv obsahu glukosy na absorbanci je při měření Mn, Cu a Zn velmi malý. U železa je vliv glukosy významný v oblasti nízkých koncentrací (0,1–0,4 g/l), ale při vyšších koncentracích glukosy (nad 0,5 g/l) je absorbance konstantní. Koncentrace vinné kyseliny (0–2 g/l) nemá téměř žádný vliv na absorbanci při měření manganu, železa, mědi a zinku.

Dále byl ve vínech stanoven Mn, Fe a Zn technikou AAS v naředěných vínech metodou externí kalibrace a pomocí přídavku standardu. Tyto hodnoty byly srovnány s referenčními hodnotami naměřenými technikou ICP-MS ve vzorcích předem mineralizovaných mikrovlnným rozkladem. V případě manganu a železa bylo dosaženo lepší shody metodou standardního přídavku. Paradoxně zinek vykazoval lepší shody metodou externí kalibrace.

Závěr

Obsahy draslíku ve zkoumaných vínech se pohybují od 550 do 1160 mg/l. Druhým nejvíce zastoupeným prvkem byl vápník (zjištěné koncentrace 57–199 mg/l) a dále hořčík (76–111 mg/l). Obsah sodíku ve vínech se pohyboval v od 21 do 97 mg/l.

Při stanovení vápníku v plameni acetylén-vzduch s použitím uvolňovacího a deionizačního činidla ($LaCl_3$+CsCl) bylo zjištěno, že absorbance je závislá na koncentraci HNO_3, kterou se ředěné vzorky vín okyselují nebo která pochází z předem provedeného rozkladu. Proto je třeba s opatrností volit stupeň ředění vzorku před vlastním měřením a přizpůsobit koncentraci HNO_3 v kalibračních roztocích odhadované koncentraci kyseliny ve zředěném vzorku. Nejspolehlivější cestou ke správnému výsledku je v případě, kdy nemůžeme obsah kyseliny spolehlivě odhadnout, použití techniky přídavku standardu.

Plamenovou AAS jsou ve vínech dále stanovitelné prvky mangan, železo a zinek, jejichž koncentrace se pohybují v desetinách až nižších jednotkách mg/l. Naproti tomu koncentrace mědi již bývají nižší a v některých případech jsou stanovitelné pouze některou citlivější metodou (např. ICP-MS).

Vliv matričních složek vína (ethanolu, glukosy a vinné kyseliny) na absorbance při stanovení manganu, železa, mědi a zinku je většinou při pětinásobném zředění vína zanedbatelný. Výjimkou je ovšem vliv glukosy (zbytkového cukru) na absorbanci při stanovení železa, kde dochází k významnému zvýšení již při koncentrací 0,2 g/l ve zředěném víně. V oblastech vyšších koncentrací glukosy je však absorbance konstantní, takže by bylo možné použít externí kalibraci s kalibračními roztoky obsahujícími glukosu. Pro získání objektivních výsledků je ale spolehlivější železo kvantifikovat technikou přídavku standardu.

Literatura

[1] Jackson, R. S.; Wine Science: Principles and Applications. Academic Press, Amsterdam, 2008.

[2] Farkaš, J.; Technologie a biotechnologie vína. Praha, SNTL, 2. vydání, 1980.

[3] Aras, N. K.; Ataman O. Y. Trace Element Analysis of Food and Diet. RSC Publishing, Cambridge, 2006.

VOLTAMETRICKÉ CHOVÁNÍ FYTOSTEROLŮ NA ELEKTRODĚ ZE SKELNÉHO UHLÍKU

Michal Zelenský, Lenka Benešová, Karolina Schwarzová

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

michal.zelensky@natur.cuni.cz

Úvod

Fytosteroly jsou sloučeniny, jejichž chemická struktura je odlišná od chemické struktury cholesterolu pouze přítomností modifikovaných postranních řetězců na uhlíku C17 [1]. Fytosteroly mají v buněčných membránách rostlinných buněk podobnou roli, jako cholesterol v buňkách živočišných [2]. Absorbují se mnohem méně než cholesterol, je to způsobeno heterodimerem, který se skládá ze dvou ATP-vázajících transportérů G5 a G8 (ABCG5/G8). Mutací genu, který kóduje tento protein, vzniká fytosterolémie [3]. Biosyntéza fytosterolů může probíhat mnoha dráhami, např. polymerací isoprenu mevalonátovou dráhou. Touto polymerací vzniká skvalen, který podléhá cyklizaci na 2,3–oxidoskvalen. Biosyntéza sterolů u rostlin se skládá z více jak 30ti enzymaticky katalyzovaných reakcí. Enzymatické reakce u rostlin s fotosyntetickým aparátem přeměňují 2,3–oxidoskvalen na cykloartenol pomocí enzymu cykloartenol syntetázy, ten je poté přeměněn enzymatickými reakcemi na potřebný fytosterol [4, 5].

Elektrody ze skelného uhlíku (GC) se více používají kvůli své vyšší dostupnosti a nižší ceně než například borem dopované diamantové elektrody [6]. Při jejich výrobě se využívá tepelné zpracování různých polymerů, typicky polyakrylonitrilu. Zahřívání polymeru pod tlakem za teploty 1000 – 3000°C vede k tomu, že se heteroatomy odpaří a zbyde pouze uhlík [7]. Skelný uhlík je charakteristický tím, že je plynotěsný a vykazuje extrémně nízkou pórovitost, přičemž obsahuje nečistoty ve stopovém množství. Jako elektrodový materiál je využíván velmi často kvůli svým vynikajícím mechanickým a elektrickým vlastnostem, chemicky inertnímu charakteru a širokému potenciálovému oknu [8]. Nejpoužívanější metodou pro obnovování povrchu GC elektrod je leštění částicemi aluminy s velikostí částic přibližně 0,05 μm [7].

Cílem práce je voltametrická studie oxidace tří fytosterolů, a to ergosterolu, stigmasterolu a β-sitosterolu při použití GC elektrody. Elektrochemické metody se dosud používají k jejich detekci a detekci steroidů minimálně, vzhledem k redoxní aktivitě omezené na nevodná prostředí (viz [9] a review [10]). V této studii je k elektrochemické aktivaci fytosterolů použita jejich dehydratace v prostředí acetonitril-kyselina chloristá. Tento přístup byl již úspěšně použit při oxidaci dehydratovaných primárních žlučových kyselin [11].

Experimentální část

Pro ergosterol byl připraven zásobní roztok o koncentraci 5.10^{-4} mol.l^{-1}, pro stigmasterol a β-sitosterol o koncentraci 1.10^{-3} mol.l^{-1} (vše Sigma – Aldrich) v acetonitrilu. Bylo využito standardního tříelektrodového uspořádání. Pracovní elektroda byla elektroda ze skelného uhlíku o průměru 2 mm od výrobce Metrohm, Švýcarsko se skleněným tělem. Jako referenční elektroda byla použita argentochloridová elektroda (3 mol.l^{-1} KCl) a jako pomocná elektroda byla použita platinová elektroda (obě Elektrochemické detektory, Turnov). Měření probíhala na přístroji Eko-Tribo Polarograf (software Polar-Pro 5.1) od firmy EcoTrend Plus, Praha.

Výsledky a diskuze

Elektrochemická oxidace fytosterolů byla nejprve vyzkoušena v prostředí kyseliny chloristé v acetonitrilu. Podle dosažených výsledků bylo usouzeno, že mezi fytosterolem a kyselinou chloristou dochází k dehydratační reakci, jelikož studované fytosteroly poskytly oxidační signál při potenciálu okolo +2000 mV s tím, že ergosterol ještě poskytuje další pík okolo +1100 mV. Poté byly použity i jiné anorganické kyseliny (sírová a trihydrogenfosforečná) a byla zkoumána možnost jejich použití pro dehydrataci a následnou elektrochemickou oxidaci fytosterolů. Tyto kyseliny se ukázaly jako nevhodné, jelikož v jejich přítomnosti prakticky nedocházelo k vývoji anodického voltametrického signálu. Následně byla studována přímá oxidace fytosterolů v přítomnosti chloristanu sodného bez proběhnutí dehydratační reakce. Signál fytosterolů byl v tomto případě mnohem menší oproti tomu, když byla použita kyselina jako dehydratační činidlo a základní elektrolyt. Dehydratační účinky byly tedy pozorovány pouze u kyseliny chloristé. Dále byla zkoumána stabilita voltametrického signálu v čase. Zde je nutno při voltametrické detekci počkat nejméně deset minut, aby měl fytosterol a kyselina čas zreagovat a poskytnout elektroaktivní produkty této reakce. Ke kvantifikaci je nejvýhodnější použít první měření a aktivaci leštěním mezi jednotlivými scany. Pomocí cyklické voltametrie byl zjištěn difúzní charakter elektrodového děje pro všechny studované fytosteroly. Diferenční pulzní voltametrií byla pro ergosterol měřena koncentrační závislost v prostředí 0,1 $mol.l^{-1}$ kyseliny chloristé v acetonitrilu a určen experimentální limit detekce 1.10^{-5} $mol.l^{-1}$.

Závěr

Tato studie prokázala, že elektrochemická oxidace fytosterolů po jejich dehydrataci je perspektivní metodou pro detekci. Je předpokládán další rozvoj principu, např. pro detekci fytosterolů v HPLC s ampérometrickou detekcí na různých běžných elektrodových materiálech.

Poděkování

Tento výzkum byl proveden v rámci specifického vysokoškolského výzkumu (SVV 260440). Tato práce vznikla s podporou Grantové agentury České republiky (projekt 18-01710S).

Literatura

[1] Ling, W. H.; Jones, P. J., Life Sci. **1995**, 57, 195-206.
[2] Cofan, M.; Ros, E., J. AOAC Int. **2018,** 98, 701-706.
[3] Bergmann, K. von; Sudhop, T.; Lütjohann, D., Am. J. Cardiol. **2005,** 96, 10D-14D.
[4] Jäpelt, R. B.; Jakobsen, J., Front. Plant Sci. **2013,** 4, 1-20.
[5] Piironen, V.; Lindsay, D. G.; Miettinen, T. A.; Toivo, J.; Lampi, A. M., J. Sci. Food Agric. **2000**, 80, 939-966.
[6] Pedrosa, V. A.; Suffredini, H. B.; Codognoto, L.; Tanimoto, S. T.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A, Anal Lett **2005**, 38, 1115-1125.
[7] McCreery, R. L., Chem. Rev. **2008**, 108, 2646-2687.
[8] Uslu, B.; Ozkan, S. A., Anal Lett **2007**, 40, 817-853.
[9] Ito, N.; Hakamata, H.; Kusu, F.; Anal. Methods **2010**, 2, 174-179.
[10] Klouda, J.; Barek, J.; Nesmerak, K.; Schwarzova-Peckova, K., Crit. Rev. Anal. Chem. **2017**, 47, 384-404.
[11] Klouda, J.; Barek, J.; Kocovsky, P.; Herl, T.; Matysik, F. M.; Nesmerak, K.; Schwarzova-Peckova, K., Electrochem. Commun. **2018**, 86, 99-103.

Elektroanalýza RNA oligonukleotídov prítomných v zmesi s 3´,5´-cyklickým GMP: Využitie selektívnej desorpcie monomerov z povrchu elektródy

Ondrej Hesko [a,b], Miroslav Fojta [b], Filip Mravec[a], Jan Špaček[b]

[a]Vysoké učení technické v Brně, Chemická fakulta, Ústav fyzikálnej a spotrebnej chémie, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Česká republika

[b]Biofyzikální ústav AV ČR v.v.i, Královopolská 135, 612 65 Brno, Česká republika

xchesko@vutbr.cz

Úvod

V oblasti elektrochemickej analýzy nukleových kyselín sa s výhodou využíva tzv. *ex situ* (adsorpčná prenosová) technika, kedy je DNA alebo RNA adsorbovaná zo skúmaného roztoku na povrch elektródy a vlastné meranie prebieha v čistom základom elektrolyte (neobsahujúceho príslušný analyt.) Tento postup má radu výhod a jednou z nich je možnosť jednoduchého odstránenia interferujúcich látok, ktoré sa vyskytujú v pôvodnom vzorku, ale neadsorbujú sa na povrch elektródy alebo sa na neho adsorbujú podstatne slabšie ako oligonukleotidy a polynukleotidy. Napr. báza G v reťazci RNA poskytuje na elektróde z pyrolytického grafitu (PGE) oxidačný signál (G^{ox}) v podobných potenciáloch, ako príslušný mononukleotid (napr. cGMP). V prípade, že sa cGMP vyskytuje v analyzovanom roztoku vo veľkom nadbytku, signál G^{ox} poskytovaný molekulami RNA je prekrývaný. Z toho dôvodu je nutnosť pred elektroanalýzou použiť separačnú metódu, ktorá ale môže zvýšiť nepresnosti analýzy. Často používané spôsoby preparatívnej separácie oligo a monomerov sú ethanolová precipitácia a purifikácia prostredníctvom komerčných silikagelových kolón. Obe metódy vedú ku stratám najkratších oligomerov [1].

PGE sa ukázala ako excelentným nástrojom pre analýzu krátkych reťazcov DNA. Bolo zistené, že sa na povrchu PGE nielen oxiduje, ale aj redukuje vo vysoko negatívnych potenciáloch [2, 5]. DNA sa adsorbuje na povrch uhlíkovej elektródy vďaka silnej hydrofóbnej interakcie bází. Táto interakcia je natoľko silná, že vydrží nielen výmenu média, ale aj oplach v roztoku detergentu [2, 3]. Naša vyvíjaná metóda využíva odlišnu silu adsorpcie RNA oligomerov a cGMP k povrchu elektródy.

Prezentovaná práca je venovaná optimalizácii metódy charakterizujúcej RNA oligoG reťazcov prítomných v zmesi s cGMP. Analýza je založená na selektívnom odstránení cGMP z povrchu elektródy pomocou detergentu pred prevedením vlastného merania technikou lineárnej voltametrie.

Experimentálna časť

Bola prevedená analýza roztokov 500μM cGMP, 10μM oligonukleotitdy rG_9 a 10μM rG_4. Taktiež boli pripravené a analyzované zmesné roztoky oligonukleotidov o koncentrácii 10μM v 500μM cGMP. Adsorpcia vzorku na povrch PGE sa prevádzala z 2 μl kvapky 0,3M roztoku NaCl po dobu jednej minúty [4]. Následovalo premývanie v 0,1-1% roztokoch rôznych detergentov (Triton 80, SDS a Tween 20). Potom bola pracovná elektróda opláchnutá v destilovanej vode, vložená do elektrochemickej cely a bola prevedená elektrochemická analýza lineárnym scanom v potenciálovom okne od 0 V do 1,6 V v 0,2M acetátovom pufre pH 5.

Výsledky a diskuse

Pri použití 1% roztoku detergentu Tween 20 po dobu 1 minúty, bolo pozorované úplné vymytie cGMP z povrchu elektródy, zatiaľ čo oligonukleotidy rG_9 a rG_4 zostali z väčšej časti naadsorbované (straty boli zanedbateľné). Pík v oblasti 1,1 V vzniká oxidáciou G prítomného v oligonukleotidoch. Použitý detergent Tween 20 nevykazoval elektrochemický signál v meraných potenciáloch. Dlhšie olignukleotidy rG_9 mali silnejšiu adsorpciu ako rG_4, čo dokazovali menšie straty po premývaní Tweenom 20.

Záver

Vyvinutá metóda umožňuje rýchlo a jednoducho odstrániť cGMP z povrchu elektródy, zatiaľ čo oligonukleotidové reťazce rG_4 a rG_9 zostávajú adsorbované na povrchu PGE, pripravené k elektrochemickej analýze. Metódu bude pravdepodobne možné optimalizovať pre použitie s inou kombináciou DNA/RNA reťazcov a monomérov zvyšných v reakčnej zmesi po (enzymatickej) polymerizácii.

Literatura

[1] Kim, Y. K; Yeo, J.; Kim, B.;Ha, M.; Kim, V.N.,. *Molecular Cell* **2012**, 46, 893-895
[2] Paleček, E.; Bartošík, M. *Chemical Reviews*. **2012**, 112, 3427-3481
[3] Brabec, V. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. **1980**, 116, 69-82
[4] Paleček, E.; Postbieglová, I., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. **1986**, 214, 359-371
[5] Špaček, J.; Daňhel, A.; Hasoň, S.; Fojta, M., *Electrochemistry communications*, **2017**, 82, 34-38.

ANALYTICKÉ SLEDOVANIE INTERAKCIÍ DNA S VYBRANÝMI NANOČASTICAMI POMOCOU DNA BIOSENZORA

Dominika Bartánusová, Lenka Ramajová, Jana Blaškovičová

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

xbartanusova@is.stuba.sk

Úvod

DNA je nositeľkou genetickej informácie a zodpovedá za všetky životné procesy. V posledných rokoch minulého storočia výrazne stúpol záujem o skúmanie interakcií DNA s mnohými liečivými alebo toxickými ligandami [1]. Vystavenie DNA vplyvu rôznych endogénnych a exogénnych chemických agensov vedie k poškodeniu jej štruktúry [2]. Jednou z látok, ktoré by mohli interagovať s DNA je aj triklosan, ktorý sa používa ako aktívna zložka v zubných výrobkoch a prípravkoch ústnej hygieny. Doposiaľ však nie je známy presný mechanizmus jeho degradácie v ľudskom tele a z toho dôvodu nie sú preskúmané ani všetky nebezpečné účinky na živé organizmy.

Strieborné nanočastice majú široké uplatnenie v oblasti medicíny a lekárskej diagnostiky, pretože vďaka svojím malým rozmerom sú schopné prenikať do buniek, kde pôsobia ako transportné médiá alebo kontrastné látky. Využívajú sa hlavne vďaka ich antimikrobiálnemu účinku a to aj v prípravkoch ústnej hygieny.

Biosenzor je analytické zariadenie, ktoré je schopné poskytovať špecifickú kvantitatívnu alebo semikvantitatívnu analytickú informáciu. Biosenzor obsahuje citlivý prvok biologického pôvodu (bioelement) alebo od biológie odvodenú zložku (receptor), ktorý je buď súčasťou alebo sa nachádza v úzkom kontakte s fyzikálno-chemickým prevodníkom [3]. Reakciou bioelementu s analytom vzniká analytický signál, ktorý sa pomocou prevodníka mení na merateľný elektrický signál. Nízke náklady, vysoká citlivosť, možnosť miniaturizácie alebo schopnosť pracovať so zakalenými vzorkami predstavujú výhody elektrochemických prevodníkov, ktoré patria medzi najpoužívanejšie typy využívané v konštrukcii biosenzorov [4]. Elektrochemické biosenzory založené na DNA sa úspešne používajú v mnohých aplikáciách ako je monitorovanie a vyhodnocovanie mechanizmov interakcie medzi DNA a rôznymi liečivami, rýchle monitorovanie kovov alebo znečisťujúcich látok v životnom prostredí, alebo priame sledovanie hybridizačných procesov DNA [5]. Cieľom práce je elektrochemická detekcia možnej toxicity triklosanu a strieborných nanočastíc voči DNA pomocou biosenzora.

Experimentálna časť

Na exprerimenálnu časť sa použil roztok dvojvláknovej DNA (dsDNA) z lososích spermií s koncentráciou 1mg.ml^{-1}, zásobný roztok triklosanu s koncentráciou 8,6.10^{-4} mol.dm^{-3} a zásobný roztok strieborných nanočastíc (AgNPs) s koncentráciou 1.10^{-3} mol.dm^{-3}.

Zaznamenával sa cyklický voltampérogram (CV) a štvorcovovlnový voltampérogram (SWV) vo fosfátovom tlmivom roztoku na pracovnej elektróde zo skleného uhlíka (GCE).

Výsledky a diskusia

Prvým krokom bolo sledovanie elektrochemického správania sa strieborných nanočastíc na povrchu pracovej uhlíkovej elektródy a príprava DNA biosenzora. Následne sme sledoval vplyv

nanočastíc na DNA biosenzor metódami CV a SWV, kde sme zistili, že nedochádza k prenikaniu nanočastíc do štruktúry DNA.

Preskúmalo správanie triklosanu na povrchu pracovnej GCE elektródy. Ďalším krokom bolo sledovanie vplyvu triklosanu na DNA/GCE a na AgNPs/DNA/GCE biosenzor, kde sme potvrdili negatívny vplyv triklosanu na štruktúru DNA.

Záver

Metódami CV a SWV sa optimalizovali podmienky na skúmanie vplyvu triklosanu a následne sa aplikovali na analýzu s DNA biosenzorom. Z výsledkov sa zistilo, že interakcia triklosanu s molekulou DNA prebieha pomocou elektrostatickej interakcie medzi záporne nabitou kostrou deoxyribonukleovej kyseliny a katiónmi triklosanu vytvorenými vo vhodnom rozpúšťadle.

Pri sledovaní vplyvu strieborných nanočastíc rôznych veľkostí na DNA/GCE biosenzor sa nezistil významný negatívny vplyv na štruktúru DNA. Pri skúmaní reakcie DNA/GCE biosenzora s imobilizovanou vrstvou strieborných nanočastíc na povrchu elektródy (AgNPs/DNA/GCE) s triklosanom sa zistilo menšie poškodenie DNA štruktúry.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0489/16.

Literatúra

[1] SIRAJUDDIN M. - ALI S. - BADSHAH Drug-DNA interactions and their study by UV-Visible, fluorescence spestroscopies and cyclis voltamety. Journal of Photochemistry and Photobiology (2013), 124, 1 - 19.

[2] NEMČEKOVÁ K., LABUDA J., MILATA V., BLAŠKOVIČOVÁ J., SOCHR J. Interaction of DNA and mononucleotides with theophylline investigated using electrochemical biosensors and biosensing. Bioelectrochemistry (2018), 123, 182-9.

[3] FOJTA M., Electrochemical Sensors for DNA Interactions and Damage. Electroanalysis (2002), 21, 1449 – 1463.

[4] VYSKOČIL V., HÁJKOVÁ A. Uhlíkové elektrody modifikované deoxyribonukleovou kyselinou jako nástroje pro elektrochemickou detekci jejího poškození. Chem.Listy (2016), 110, 165-236.

[5] PALEČEK E., BARTOŠÍK M. Electrochemistry of nucleic acids. Chemical reviews, 2012, 112, 3427 – 3481.

VOLTAMETRIE STIGMATEROLU, β-SITOSTEROLU A ERGOSTEROLU NA BOREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ ELEKTRODĚ

Kristýna Jelšíková, Jan Klouda, Karolina Schwarzová

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

kristyna.jelsikova@natur.cuni.cz

Úvod

Fytosteroly (rostlinné steroly) jsou lipofilní látky vyskytující se přirozeně v buňkách rostlin. Svou strukturou se řadí mezi steroidy – základ tvoří steran (cyklopentranoperhydrofenanthren) a variabilita je dána rozložením dvojných vazeb v postranním řetězci na C17. Fytosteroly se v rostlinách vyskytují ve směsích. Ve srovnání rostlinných sterolů s cholesterolem jsou tyto ve svých postranních řetězcích rozmanitější [1]. Fytosteroly se podílejí na fluiditě a permeabilitě buněčných membrán [2]. V malém množství se nacházejí též v endoplazmatickém retikulu, tonoplastech a mitochondriích. V těchto organelách se nemusejí nacházet pouze v membráně, ale i volně v intracelulární tekutině [3]. Nejběžnějšími fytosteroly jsou stigmasterol, který v buňce ovlivňuje její proliferaci a diferenciaci [4], a β–sitosterol, který ovlivňuje propustnost buněčné membrány [5]. Ergosterol se nachází především v buněčné membráně hub. Zároveň je provitaminem D_2 [6].

V této práci bylo voltametrické chování výše uvedených fytosterolů studováno na borem dopované diamantové elektrodě (BDD). Ty jsou oblíbené díky nízkému zbytkovému proudu a chemické i mechanické stabilitě [7]. Důležitou vlastností tohoto materiálu je široké potenciálové okno, dosahující v anodické oblasti hodnot až + 2,0 V (kyselé prostředí) [8]. Dále jsou tyto elektrody používány jako elektrochemické sensory např. ve voltametrii nebo ampérometrické detekci v průtokových metodách [9-11]. Studována byla možnost využití dehydratace fytosterolů v prostředí anorganická kyselina-acetonitril a následné oxidace na elektrodě, kdy tento přístup byl nedávno úspěšně použit pro aktivaci a následnou oxidaci primárních žlučových kyselin a cholesterolu [12,13]. Oxidace sterolů lze jinak dosáhnout pouze v nevodném prostředí [14] či pomocí redoxního mediátoru (viz review [13]).

Experimentální část

Zásobní roztoky stigmasterolu a β−sitosterolu byly připraveny o koncentraci $1 \cdot 10^{-3}$ mol.l^{-1}, roztok ergosterolu o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l^{-1} (všechny od firmy Sigma–Aldrich) v acetonitrilu. Pro měření metodami cyklické a diferenční pulsní voltametrie byl použit přístroj Eko–Tribo Polarograf (software Polar-Pro 5.1) od EcoTrend Plus, Praha. Měřeno bylo v konvenčním tříelektrodovém zapojení. Pracovní BDD elektroda měla průměr 3 mm, $A = 7{,}1$ mm^2 (Windsor Scientific; Slough, Velká Británie). Samotná elektroda byla před každým měřením leštěna pomocí suspenze aluminy (Elektrochemické detektory, Turnov) a destilované vody po dobu 30 s. Jako referenční elektroda byla použita elektroda argentchloridová (3 mol.l^{-1} KCl) a jako pomocná elektroda platinová (obě od Elektrochemické detektory, Turnov).

Výsledky a diskuse

Všechny studované steroly poskytují voltametrický signál v prostředí 0,1 mol.l^{-1} kyseliny chloristé v acetonitrilu (obsah vody 0,43 %) ihned po přípravě jejich roztoku a to v oblasti potenciálů od +1.0 V do +1.85 V.

Bylo zjištěno, že odezva β−sitosterolu (E_p = +1,85 V) v prostředí kyseliny chloristé a acetonitrilu mírně narůstá do 30 min od přípravy roztoku; pro stigmasterol (E_p = +1,85 V) pak do 15 min. Tyto fytosteroly mají ve své struktuře jednu dvojnou vazbu v poloze Δ^5. Pro ergosterol bylo zjištěno, že první pík (E_p = + 1,08 V) se objevuje a je nejlépe viditelný při

měření ihned po přípravě roztoku smísením ergosterolu s kyselinou chloristou s acetonitrilem. Naopak druhý pík (E_p = + 1,55 V) se v závislosti na čase zvyšuje až do 45té min. Odlišné chování oproti výše uvedeným fytosterolům je zřejmě dánu odlišnou strukturou ergosterolu, který obsahuje dvě dvojné vazby na steroidním skeletu v polohách Δ^5 a Δ^7. Studované elektrochemické děje jsou v rozsahu nižších rychlostí skenu do 160 $mV.s^{-1}$ řízeny difúzí.

Jelikož dochází k pasivaci elektrodového povrchu, musel být tento aktivován leštěním mezi jednotlivými skeny. Anodická aktivace *in−situ* v měřeném roztoku vložením kladného potenciálu v oblasti rozkladu vody, jinak běžná na BDD elektrodách [7], se ukázala jako nedostatečná.

Voltametrická odezva stigmasterolu i β−sitosterolu je viditelná i v prostředí acetonitril–kyselina sírová, ta se však ukázala naprosto nevhodná pro ergosterol. V přítomnosti kyseliny fosforečné nejsou voltametrické odezvy fytosterolů dobře vyvinuty. V bezvodém prostředí chloristanu sodného v acetonitrilu poskytuje dobře vyvinuté signály stigmasterol a β−sitosterol.

Při studiu vlivu obsahu vody na výšku voltametrcké odezvy se jako nejvhodnější ukázalo prostředí obsahující 0,43 % vody. Toto prostředí bylo použito pro proměření koncentračníc závislosti β−sitosterolu metodou DP voltametrie. Závislost je lineární v rozsahu 0,8 – 20 $\mu mol.l^{-1}$ a limit detekce je 0,63 $\mu mol.l^{-1}$.

Závěr

Borem dopované diamantové elektrody se jeví jako vhodné pro elektrochemickou oxidaci vybraných fytosterolů v prostředí acetonitril-anorganická kyselina. Anodickou *in-situ* aktivaci nelze použít. Popsaný princip bude dále rozvinut pro ampérometrickou detekci fytosterolů v průtokových metodách.

Poděkování

Tento výzkum byl proveden v rámci specifického vysokoškolského výzkumu (SVV260440). Tato práce vznikla s podporou Grantové agentury České republiky (projekt 18-01710S) a Grantové agentury Univerzity Karlovy (projekt GAUK 1440217).

Literatura

[1] Lin, Y.G.; Knol, D.; Menendez-Carreno, M.; Baris, R.; Janssen, H.G.; Tratwein, E.A., Food Chem. **2018**, 241, 387-396.
[2] Bin Sintang, M.D.; Danthine, S.; Brown, A.; Van de Walle, D.; Patel,A.R.; Tavernier, I.; Rimaux,T., Dewettinck,K., Food Res. Int. **2017**, 100, 832-840.
[3] Rocco, A.; Fanali, S., J Chromatogr. Sep. Tech. **2009**, 1216, 7173-7178.
[4] Amar, S.; Ecke, W.; Becker, H.C.; Mollers, C., Theor. Appl. Genet. **2008**, 116, 1051-1061.
[5] Ellegard, L.H.; Andersson, S.W.; Normen, A.L.; Andersson, H.A., Nutr. Res. **2007**, 65, 39-45.
[6] Duffy, S.K.; O'Doherty, J.V.; Rajauria, G.; Clarke, L.C.; Hayes, A.; Dowling, K.G.; O'Grady, M.N.; Kerry, J.P.; Jakobsen, J.; Cashman, K.D.; Kelly, A.K.,Food Chem. **2018**, 256, 18-24.
[7] Barek, J.; Musilová, J.; Pecková, K., Chem. Listy **2009**, 109, 469-478.
[8] Schwander, M.P., Diam. Relat. Mat. **2011**, 20, 1287-1301.
[9] Marco Antonio Quiroz Alfaro, S.F.; Martínez-Huitle, C.A.; Vong, Y.M., Braz. Chem. Soc. **2006**, 17, 227-236.
[10] Panizza, M.; Cerisola, G., Chem. Rev. **2009**, 109, 6541-6569.
[11] Canizares, P.; Lobato, J.; Paz, R.; Rodrigo, M.A.; Saez, C., Water Research **2005**, 39, 2687-2703.
[12] Klouda, J.; Barek, J.; Kocovsky, P.; Herl, T.; Matysik, F. M.; Nesmerak, K.; Schwarzova-Peckova, K., Electrochem. Commun. **2018**, 86, 99-103.
[13] Klouda, J.; Barek, J.; Nesmerak, K.; Schwarzova-Peckova, K., Crit. Rev. Anal. Chem. **2017**, 47, 384-404.
[14] Ito, N.; Hakamata, H.; Kusu, F.; Anal. Methods, **2010**, 2, 174-179.

Analytické separačné metódy

OPTIMALIZÁCIA PODMIENOK TANDEMOVEJ HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE (MS/MS) PRE STANOVENIE FENYLALANÍNU

Martina Michálková[1], Martina Machková[1,2], Svetlana Hrouzková[1]

[1]Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
[2]Skríningové centrum novorodencov SR, Detská fakultná nemocnica s poliklinikou, Banská Bystrica, Slovenská republika

m.michalikova.3010@gmail.com

Úvod

Fenylketonúria patrí medzi dedičné metabolické poruchy charakterizované nedostatočným metabolizmom aminokyselín. Jedinci postihnutí týmto ochorením nedokážu spracovať aminokyselinu fenylalanín (PHE), čím nastáva nahromadenie PHE v organizme. Patologicky zvýšená koncentrácia PHE v organizme má za následok ťažké, nezvratné, degeneratívne poškodenie buniek centrálnej nervovej sústavy. Práve z tohto dôvodu je potrebné ochorenie diagnostikovať už v prvých dňoch života dieťaťa. Včasný záchyt ochorenia skríningom umožní zahájiť účinnú liečbu ešte pred poškodením buniek, čím je možné zamedziť postupu degenerácie [1]. Novorodenecký skríning na Slovensku je štátny preventívny program, ktorý celoplošne vyhľadáva u všetkých novorodencov vrodené a dedičné poruchy vrátane fenylketonúrie [2]. Detekcia vybraných aminokyselín a acylkarnitínov sa najčastejšie v novorodeneckom skríningu realizuje metódou tandemovej hmotnostnej spektrometrie (MS/MS), v móde snímania iónov „multiple reaction monitoring“ (MRM) [3].

Cieľom práce bolo optimalizovať vybrané parametre tandemového hmotnostného spektrometra pre stanovenie fenylalanínu vo vzorke suchej kvapky krvi novorodencov.

Experimentálna časť

Odber vzorky krvi pre novorodenecký skríning sa vykonáva z prekrvenej pätičky novorodenca na špeciálny odberový papierik, na ktorom sa odberom vytvorí krvná škvrna, čím vznikne tzv. suchá kvapka krvi. Zo vzorky suchej kvapky krvi sa vyštikne terčík o presne definovanom priemere a umiestni sa do pozície v mikrotitračnej platničke s filtrom. Prvým krokom prípravy vzorky je extrakcia analytov z krvného terčíka. Pre odstránenie terčíka a hrubých papierových nečistôt, vzniknutých pri vyštikávaní vzoriek, sa využila centrifugácia. V procese centrifugácie je extrakt oddelený od terčíku a následne prenesený z mikrotitračnej platničky s filtrom do druhej platničky so zachovaním pozícií jednotlivých vzoriek. Nasledujúcim krokom je odparenie extrakčného činidla. Po kompletnom vysušení vzoriek sa pridalo derivatizačné činidlo. Cieľom derivatizácie je zvýšiť selektivitu a špecificitu stanovenia, výsledkom derivatizačnej reakcie je vznik butylesterov jednotlivých aminokyselín a acylkarnitínov. Po derivatizácii je nutné odpariť zvyšok činidla prúdom vzduchu. Posledným krokom prípravy vzorky bola rekonštitúcia vzorky roztokom so zložením podobným mobilnej fáze. Pre detekciu fenylalanínu sa použil kvapalinový chromatograf Agilent 1260 infinity LC systém v spojení s hmotnostným spektrometrom s trojitým kvadrupólovým analyzátorom Agilent 6420 v usporiadaní s odplyňovačom mobilnej fázy, autosamplerom, binárnym čerpadlom, bez použitia separačnej kolóny a s elektrosprejovou ionizáciou. Zber údajov sa realizoval pomocou softvéru MassHunter.

Výsledky a diskusia

Pre novorodenecký skríning tandemová MS najčastejšie pozostáva z dvoch analyzátorov hmotnosti spojených kolíznou celou. Kolízna cela poskytuje priestor na fragmentáciu a tranzit vybraných iónov analytu. Ionizácia analytov je zvyčajne realizovaná elektrosprejovou ionizáciou, pri ktorej efluent vzorky prechádza kapilárou, na ktorú je vkladané vysoké napätie. Vytvorené ióny vchádzajú do prvého analyzátora hmotnosti, kde sa vyberie prekurzorový ión. Ten sa v kolíznej cele štiepi a vyberie sa produktový ión, ktorý sa sleduje v druhom analyzátore. Z reakcií prekurzorových iónov a produktových iónov, tzv. tranzitných reakcií, sa zostavuje metóda MRM.

Na voľbu prekurzorového iónu sa použil softvér pre hľadanie distribúcie izotopov a nájdené hodnoty sa použili ako počiatočné pre následné hľadanie hodnoty *m/z* produktového iónu. Pri hľadaní produktového iónu sme aplikovali postupnú zmenu kolíznej energie a sledovali sme zmenu *m/z* v získanom spektre pri rôznej kolíznej energii. Po zistení kompletného obrazu o *m/z* hodnotách prekurzora a produktu sme začali s optimalizáciou MRM metódy pre fenylalanín. Vyhľadali sa vhodné parametre fragmentora a kolíznej energie. Následne sme študovali vplyv času sledovania prechodu „dwell time“ na tvar zaznamenaného píku. Po vytvorení MRM sa sledoval vplyv tlaku nebulizéra na sledovaný analyt a vybrala sa optimálna hodnota.

Pre overenie analytickej metódy sme vytvorenú metódu aplikovali na analýzu vzorky pacienta s fenylketonúriou a porovnali výsledné koncentrácie PHE s výsledkami získanými rutinnou metódou používanou v laboratóriu Skríningového centra novorodencov SR pre zistenie koncentrácie fenylalanínu.

Záver

Podmienky tandemovej hmotnostnej spektrometrie MS/MS pre sledovanie koncentrácie fenylalanínu bez predchádzajúcej chromatografickej separácie sa optimalizovali a metóda sa aplikovala na analýzu reálnej vzorky krvi pacienta s fenylketonúriou.

Literatúra

[1] Carpenter, K. H.; Wiley, V. Clin. Chim. Acta **2002**, 322, 1-10.
[2] http://www.detskanemocnica.sk/rozsireny-novorodenecky-skrining, navštívená dňa 8. 8. 2018.
[3] Garg, U.; Dasouki, M. Clin. Biochem. **2006**, 39, 315-332.

STANOVENIE NÍZKOMOLEKULÁRNEHO HEPARÍNU POMOCOU KAPILÁRNEJ ELEKTROFORÉZY

Katarína Molnárová, Tomáš Křížek

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

molnark1@natur.cuni.cz

Úvod

Heparíny sú nepriame inhibítory koagulácie krvi pôsobiace cez aktiváciu antitrombínu (AT). Štandardný nefrakcionovaný heparín (UFH), má niekoľko nežiaducich účinkov medzi ktoré patria hemoragické komplikácie. Z toho dôvodu sa do klinickej praxe zaviedli nízkomolekulárne heparíny (LMWH), ktoré sa pripravujú deopolymerizáciou UFH. Nízkomolekulárne heparíny významne neovplyvňujú trombín, ale významne inhibujú faktor Xa (FXa), ktorý hrá kľúčovú rolu v koagulačnej kaskáde. LMWH majú nízku afinitu k plazmatickým bielkovinám, to je príčinou ich lepšej biologickej využiteľnosti a zároveň umožňuje lepšie odhadnúť ich antikoagulačné pôsobenie. Medzi najznámejšie LMWH patrí Fraxiparine, Clexane alebo Dalteparine. Terapeutická koncentrácia Fraxiparinu sa pohybuje v rozmedzí 0,6 až 1,8 anti-Xa IU·ml^{-1}, pričom profylaktická účinná dávka je 0,2 až 0,4 anti-Xa IU·ml^{-1}. [1]

V prípade ak dôjde k predávkovaniu heparínom, je možné použiť protilátku protamín. Je to silno zásaditý nízkomolekulárny peptid s vysokým obsahom arginínu, ktorý silne interaguje s heparínom za vzniku komplexu heparín–protamín. Takto vzniknutý komplex je bez antikoagulačnej aktivity. V rámci tejto práci bol zložitejší protamín nahradený tetraarginínom (TA).[2]

Hoci monitorovanie hladiny LMWH nie je rutinné, odporúča sa v prípadoch, keď je dôležité presné dávkovanie, napríklad v súvislosti s poškodením funkcie obličiek, pri pacientoch s vekovým alebo hmotnostným extrémom a počas tehotenstva. Na monitorovanie hladiny LMWH sa stanovuje anti-Xa aktivita. V prípade používania LMWH sa zvýši inhibičný účinok antitrombínu na FXa. Kalibračná závislosť je zostrojená na základe pridania známeho množstva LMWH do plazmy, do ktorého sa následne pridá definované množstvo čistého FXa. Výsledkom je vznik neaktívneho komplexu AT-Xa a zvyškové množstvo FXa sa môže vyšetrovať pomocou chromogénnej alebo koagulačnej metódy. [3]

Experimentálna časť

Analýza prebiehala v kremennej kapiláre s vnútorným priemerom 50 µm. Celková dĺžka kapiláry bola 50,0 cm, efektívna dĺžka bola 41,5 cm. Kapilára bola termostatovaná prúdom vzduchu na teplotu 25 °C. Detekcia prebiehala spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke 200 nm. Základným elektrolytom bol roztok kyseliny fosforečnej s koncentráciou 9 mmol l^{-1}, do ktorého sa pridala 0,1% hydroxyetylcelulóza. Bolo použité zónové dávkovanie, pričom jednotlivé zóny boli nadávkované tlakom a to v nasledovnom poradí: zóna Fraxiparinu v koncentračnom rozsahu 0-4,75 IU anti Xa/ml následne zóna TA s koncentráciou 1 mg/ml. Po nadávkovaní bolo na kapiláru vložené napätie 30 kV po dobu 30-45 s. Počas tejto doby migrovali proti sebe a došlo k vzniku komplexu TA-heparín. Po aplikácií napätia boli zóny mobilizované smerom ku detektoru tlakom 5 kPa a bol detegovaný voľný TA.

Výsledky a diskusia

Počas prvých experimentov bolo potrebné overiť funkčnosť stanovenia LMWH v základnom experimentálnom usporiadaní, ktoré bolo prevzaté z predchádzajúcich prác [2]. Koncentračný rozsah LMWH bol zvolený v rozmedzí 0 až 4,75 IU·ml^{-1}. Počas prvých experimentov sa ukázalo, že základné experimentálne usporiadanie v prípade LMWH je nefunkčné.

Kvôli tomu bolo potrebné základné podmienky optimalizovať. Najprv bola optimalizovaná dávkovacia doba TA. Dávkovacia doba TA bola zvýšená na 5 s (doba dávkovania LMWH zostala nezmenená, tj. 120 s). Výsledok tejto zmeny v základnom usporiadaní spôsobil, že bolo možné detegovať píky TA v celom meranom koncentračnom rozsahu LMWH. V okolí terapeutických koncentrácií boli z kalibračných rovníc spočítané percentuálne zníženia plôch píkov TA. Zo spočítaných hodnôt bolo zrejmé, že metóda za týchto podmienok nie je dostatočne citlivá.

Za predpokladu, že pri nadávkovaní väčšieho množstva Fraxiparinu zostáva menej voľného TA, ktorý sa deteguje, boli testované rôzne doby dávkovania Fraxiparinu. Boli premerané kalibračné závislosti s dobou dávkovania Fraxiparinu 60, 120 a 160 s (doba dávkovania TA 5 s). Z kalibračných rovníc boli následne vypočítané percentuálne zníženia plôch píkov TA z hodnoty 0 $IU \cdot ml^{-1}$ na 0,5 $IU \cdot ml^{-1}$ a z 0,5 $IU \cdot ml^{-1}$ na 1,8 $IU \cdot ml^{-1}$ (viď tab. 1). Z vypočítaných hodnôt je vidieť, že čím dlhšie bol LMWH dávkovaný, tým vyššie citlivosti dosahovala metóda.

Za týchto podmienok analýza prebehla do 13 minút, čo sa pri rutinných analýzach považuje za príliš dlhé. Z toho dôvodu bolo testované dávkovanie na krátkom konci kapiláry. Počas týchto experimentov sa zhoršila základná línia a stanovenia neposkytli požadované citlivosti. Kvôli tomu sa pristúpilo k skráteniu kapiláry na celkovú dĺžku 40 cm. Aby sa predišlo nadmernému zahrievaniu základného elektrolytu separačné napätie sa znížilo na 20 kV. Súčasne sa zvýšila doba aplikovania napätia na 45 s, aby sa zachovala citlivosť stanovenia. Za týchto podmienok analýza prebehla do 7 min.

Tabuľka 1 Percentuálne zníženie plôch píku TA v okolí terapeutických koncentrácií 0,5 až 1,8 $IU \cdot ml^{-1}$. Doba dávkovania TA 5 s. Fraxiparine dávkovaný po dobu 60, 120 a 160 s. Napätie 30 kV vložené na 30 s.

	Zníženie plochy píku TA (%)	
Dávkovanie Fraxiparinu (s)	0 $IU \cdot ml^{-1} \rightarrow$ 0,5 $IU \cdot ml^{-1}$	0,5 $IU \cdot ml^{-1} \rightarrow$ 1,8 $IU \cdot ml^{-1}$
60	1,9	10,3
120	5,2	20,3
160	24,5	69,4

Záver

Bola overená funkčnosť stanovenia nízkomolekulárneho heparínu, konkrétne Fraxiparinu, pomocou kapilárnej elektroforézy. Boli testované rôzne experimentálne podmienky na dosiahnutie maximálnej citlivosti stanovenia - doba dávkovania Fraxiparinu, doba vkladania napätia. V súčasnosti sa naďalej testuje skrátenie analýzy - dávkovanie na krátkom konci, skrátenie kapiláry, za súčasného zachovania citlivosti metódy.

Literatúra

[1] Volpi, N., Maccari, F., Suwan, J., Linhardt, R. J. Electrophoresis for the analysis of heparin purity and quality. Electrophoresis **2012,** 33, 1531-1537.

[2] Filounová, B. Nepřímé stanovení heparinu kapilární elektroforézou. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, **2018**.

[3] Anti-Xa Assays. www.practical-haemostasis.com/index.html (accessed Oct 12,2018)

STANOVENIE ^{210}Pb V TABAKU POMOCOU SORBENTU MOLEKULÁRNEHO ROZPOZNÁVANIA

Zuzana Goneková[1, 2], Silvia Dulanská[2]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

gonekova4@uniba.sk

[2]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

dulanska@fns.uniba.sk

Úvod

^{210}Pb je v prírode sa vyskytujúci rádionuklid, beta-žiarič s dobou polpremeny 22,20 rokov a je štiepny produkt ^{238}U premenového radu. Je to rádionuklid s najvyššou rádiotoxicitou a je absorbovaný do krvného obehu a uložený v kostre [1, 2]. Hlavnými zdrojmi ^{210}Po a ^{210}Pb v ľudskom tele sú potraviny a cigaretový dym. Najdôležitejšou cestou pri akumulácii ^{210}Po a ^{210}Pb rastlinami tabaku je ich priama depozícia na povrchu listov [3]. Tabakový dym obsahuje viac ako 4000 rôznych chemických látok, z ktorých väčšina je generovaná v počas spaľovacieho procesu. Viac ako 40 zlúčenín je karcinogénnych a patria sem aj rádionuklidy ^{210}Po a ^{210}Pb [4]. Tieto rádionuklidy zároveň predstavujú značný príspevok radiačnej dávky u fajčiara [3]. V práci boli porovnané dve metódy stanovenia ^{210}Pb v komerčných značkách tabaku s využitím sorbentov molekulárneho rozpoznávania AnaLig Sr01 a Sr resin.

Experimentálna časť

Vzorky tabaku pochádzali zo Slovenského trhu. Spomedzi populárnych a najčastejšie fajčených tabakov bolo náhodne vybraných na porovnanie 5 značiek tabaku. Vzorky boli odvážené, sušené pri 105 ° C po dobu 24 hodín a opäť odvážené. Následne bola vzorka tabaku digerovaná v 14,35 mol·dm^{-3} HNO_3 (140 ° C) a prefiltrovaná. Objem roztoku bol redukovaný odparením a rozdelený na 5 vzoriek. Pre stanovenie olova pomocou AAS bol z kontrolnej vzorky odobratý 1 cm^3. Zostávajúce 4 vzorky sa rozdelili na 2 bez prídavku ^{210}Pb a 2 s prídavkom (190 ± 10) Bq ^{210}Pb. Koncentrácia sa upravila s deionizovanou vodou na 8 mol·dm^{-3} HNO_3. Následne sa do takto upravených vzoriek pridalo 200 µl nosiča Pb^{2+} s koncentráciou 10 mg·cm^{-3} pre stanovenie výťažku separácie. Na separáciu olova sa použili dva sorbenty Sr resin a AnaLig Sr01. Kolóna sa kondiciovala s 8 mol·dm^{-3} HNO_3 a následne sa naniesla vzorka a premyla sa s 8 mol·dm^{-3} HNO a s deionizovanou H_2O. Olovo bolo eluované s 9 mol·dm^{-3} HCl, frakcia bola zachytávaná do kadičky a odparená. Chemický výťažok bol meraný na AAS. Olovo sa meralo po náraste ^{210}Bi na kvapalinovom scintilačnom detektore TriCarb 3100TR.

Výsledky a diskusia

Tabuľka 1 Porovnanie chemického výťažku a aktivity ^{210}Pb pre vzorky tabakov pri ich stanovení na sorbentoch AnaLig Sr 01 a Sr resin v neaktívnych a aktívnych vzorkách

		Neaktívne vzorky				Aktívne vzorky			
		AnaLig Sr01		Sr resin		AnaLig Sr01		Sr resin	
m **[g]**	**Tabak**	***R*** **[%]**	***A*** **[mBq·g^{-1}]**	***R*** **[%]**	***A*** **[mBq·g^{-1}]**	***R*** **[%]**	***A*** **[mBq·g^{-1}]**	***R*** **[%]**	***A*** **[mBq·g^{-1}]**
2	Drum	99,9	33,8	100,0	32,6	82,3	266,4	91,7	236,5
6	Šláger	100,0	22,6	93,4	22,5	100,0	244,0	85,9	247,8
5,68	Golden Gate	100,0	24,1	100,0	24,1	100,0	238,0	52,3	248,0
7,358	Virginia	100,0	14,9	100,0	13,3	100,0	233,3	76,5	271,5
5,254	Pueblo	100,0	17,3	63,1	17,2	100,0	266,8	93,4	285,2

m- hmotnosť vzorky; ***R***- výťažok; ***A***- aktivita

V prípade neaktívnych vzoriek boli chemické výťažky vyššie v prípade použitia sorbentu AnaLig v porovnaní so sorbentom Sr resin. Sorbent AnaLig Sr01 má výťažky v rozsahu (99,9 ± 9,0) až (100 ± 9) % aj pri opakovanom použití sorbentu (až do piateho razu), zatiaľ čo pri sorbente Sr resin výťažok po štvrtom použití klesol v poslednej vzorke tabaku na (63,1 ± 5,7) %. Pre obidve metódy stanovenia (AnaLig Sr01 a Sr resin) sú aktivity ^{210}Pb porovnateľné. Najnižšie hodnoty boli namerané pre vzorku VIRGINIA a naopak najvyššie hodnoty pre vzorku DRUM.

V prípade aktívnych vzoriek boli chemické výťažky olova taktiež vyššie v prípade stanovenia aktivity ^{210}Pb pomocou sorbentu AnaLig v porovnaní so sorbentom Sr resin. Pohybovali sa v rozsahu (82,3 ± 7,4) až (100 ± 9) %. Pre obidve metódy stanovenia olova pomocou sorbentu AnaLig Sr01 a Sr resin aktivity ^{210}Pb poskytujú rovnaké výsledky. Najnižšie hodnoty ^{210}Pb boli namerané pre vzorku GOLDEN GATE a naopak najvyššie hodnoty pre vzorku PUEBLO. Vzorky označené ako „aktívne“ boli pripravené z dôvodu overenia vhodnosti metodiky separácie na vybraných sorbentoch.

Záver

Separácia ^{210}Pb na sorbente AnaLig Sr01 a sorbente Sr resin má mnoho výhod medzi ktoré patrí krátka doba separácie, efektivita a možnosť viacnásobného použitia. Pri sorbente AnaLig Sr01 zostali výťažky vysoké aj pri 6. - 7. použití, zatiaľ čo pri sorbente Sr resin výrazne klesli už pri 5. - 6. separácii.

Literatúra

[1] KHATER, AE.: *Polonium-210 budget in cigarettes*. Journal of Environmental Radioactivity, č. 71(1), **2004**. 33-41 s.
[2] NET : Stamford University.: *Pb-210/Bi-210/Po210 Radionuclide Fact Sheet*. Stanford University. [Dátum: 18.3.2018.] http://ehs.stanford.edu/wp-content/uploads/Pb-210.pdf.
[3] NET : WebElements.: WebElements.com. : *Lead: Isotope data*. [Online] 1993 - 2016. [Dátum: 18.3.2018.].
[4] MARTELL, E. A.: *Radioactivity of tobacco trichomes and insoluble cigarette smoke particles*. Nature, roč. 249, **1974**. 215–217 s.

CHARACTERISATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS PROFILE DURING TOKAJ WINE PRODUCTION

Ha Anh Thai*, Andrea Machyňáková, Liudmyla Khvalbota, Ivan Špánik

Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovakia
xthai@stuba.sk

Introduction

Tokaj liquor wines are considered as unique and one of the most famous commodities with a protected designation of origin in Slovakia. These wines are produced from withered, shriveled grapes infected by *Botrytis cinerea* (noble rot), which is essential for the establishment of their typical sweet taste. During noble rot, new compounds are produced, while some compounds present in grape are decomposed by the fungus [1]. Crucial conditions for the achievement of high grape quality and production of noble-rotten berries are unique geographic, geological and climatic conditions. There are only five geographical-viticultural environments in the world that fulfill these requirements, and Tokaj is one of them [2]. Despite the uniqueness of Slovak Tokaj wines, the data on their chemical composition, the presence of aromatic, taste and volatile organic compounds (VOC), as well as suitable analytical procedures for their determination, or specific markers suitable for their distinction from other Slovak or foreign wines are not available at all. Therefore, the aim of this work was characterization of VOCs in various stages of production of Slovak Tokaj wines (Furmint variety) using SPME-GCxGC-HRTOF-MS.

Experimental part

The samples of grape berries and noble-rotten berries from Furmint variety were collected in J&J Ostrožovič vineyards. The grape bunches were harvested during peak of maturation period of healthy grapes (11.9.2017) and the bunches containing nobble-rotten berries were harvested from the same plant, stored separately in polyethylene bags and transported to laboratory. The noble-rotten berries were hand-separated from the healthy ones and plant stem. The separated berries were gently pressed to release the must. Fermentated must and sample of dry wine were obtained directly from the producer. The VOCs from samples were extracted using solid phase microextraction according to our previous work [3]. GCxGC-HRTOF-MS consisting of gas chromatograph a jet modulator and a high-resolution time-of-flight mass spectrometer was used for analysis of samples. The GC column setup consisted of a 30 m x 0.25 µm x 0.25 µm DB-FFAP column in the first dimension and a 1.6 cm x 0.25 mm x 0.25 µm Rxi-17Sil in the second dimension. Helium with flow-rate 1 ml/min was used as a carrier gas. The temperature program started at 40°C for 10 min, with slow temperature gradient of 2°C/min to final temperature 220°C kept for 5 min. The samples were injected into injector heated at 250 °C in a splitless mode. A jet modulator was kept at 15 °C higher temperature compared to the actual oven temperature with a modulation period 10 s. HRTOF-MS spectra were obtained at 70 eV ionization energy, the temperature of the ion source was set to 250 °C, and the detector voltage was maintained at 1860 V during the analysis. The signal acquisition rate was 100 spectra/s in the m/z range of 29-550. The primary processing of the samples was made using LECO ChromaTOF-HRT 1.90.60 Software and NIST 14 mass spectral library.

Results and Discussion

In the studied samples a total of 171 compounds belonging to various chemical groups such as alcohols, esters, monoterpenes, aldehydes ketones, carboxylic acids, furans, lactones were identified. The most abundant group was alcohols with a total of forty-four identified compounds. In general, it can be concluded that the identified alcohols as well as their concentration levels were in line with the results published for Hungarian Tokaj wines. On the other hand, a compound 1-nonanol was identified in analyzed samples which was not reported for the Hungarian Tokaj wines. An interesting fact is also the finding that alcohols exhibiting green aroma have been identified only in noble-rotten berries. This suggests that *Botrytis cinerea* influences not only the evaporation of water from the grapes but also significantly contributes to the formation of new compounds. Other important groups of volatile organic compounds identified in the analyzed samples were esters and carboxylic acids. Similar to alcohols, some compounds have been found only in noble-rotten berries, which confirms the effect of *Botrytis cinerea* on the formation of new compounds. From the point of view of analyzed samples, the trend of increasing concentration of esters and carboxylic acids as well as the number of these compounds during the production process was observed. This indicates that fermentation also has a significant effect on the formation of new compounds. Significant compounds that are transferred to wine from the grapes are monoterpenes and lactones. In the present work, the representatives of these two groups were observed mainly in the must from noble-rotten berries and in the wine. This phenomenon can be explained by the release of glycosidically bound monoterpens and lactones during the fermentation process or cleavage of enzymes released from *Botrytis cinerea*. Presence of lactones is also related to the maturation of wine in wooden barrels. Similar conclusions were also observed for other furans, benzoides and phenols. On the other hand, decrease of number and concentration of aldehydes and ketones was observed. This is probably due to oxidation processes during the fermentation.

Conclusion

According to obtained results, the transport of VOCs from healthy grapes and noble-rotten berries to must and subsequently to wine was observed, which may be used in the future for better identification of grape varieties used for wine production. Similarly, to other types of white wine, the highest percentage of alcohols and esters represented more than 40% of the identified compounds. Number and overall concentration of VOCs in grapes considerably increased as a consequence of noble rot. From this it can be concluded that botrytisation of healthy grapes does not only result in the increase of concentration of present VOCs present, but it causes also the chemical changes of these compounds. This fact can be used for the authentication of Slovak Tokaj wines.

Acknowledgement

This work was supported by Slovak Research and Development Agency under the contract APVV-15-0355.

Literature

[1] Magyar, I.; Soós, J., Int. J. Wine Res. **2016**, 8, 29-39.

[2] Magyar,I., Adv. Food Nutr. Res. **2011**, 63, 147-206.

[3] Furdíková, K.; Bajnociová, L.; Malík, F.; Špánik I., J. Food Nutr. Res. **2, 2017**, 56, 73–85.

VÝVOJ ANALYTICKÉHO POSTUPU PRE STANOVENIE KUMARÍNOV V KOZMETICKÝCH PRÍPRAVKOCH

Andrea Špačková, Katarína Hroboňová

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

spackova.andrea@gmail.com

Úvod

Kumaríny sú látky prirodzene sa nachádzajúca v hubách, rastlinách alebo ovocí. Ako prídavné látky sa môžu vyskytovať v potravinách, alkoholických nápojoch, kozmetike a iných produktoch. Kumaríny sa do kozmetických prípravkov, ako napr. parfémy, krémy, šampóny, mydlá, pridávajú na zvýraznenie vône, ale aj kvôli iným účinkom (napr. ochrana pred UV žiarením a iné). Na druhej strane kumarín a niektoré deriváty môžu spôsobovať alergické reakcie príp. iné nežiadúce účinky ako napr. nevoľnosť, hnačka alebo otrava pečene. [1]

Na separáciu kumarínov sa používajú chromatografické metódy, z ktorých najpoužívanejšia je HPLC. Najbežnejšou stacionárnou fázou je chemicky viazaná fáza typu C18 alebo C8, príp. fenylová a ako mobilná fáza sa častokrát volí zmes organického rozpúšťadla a vodného roztoku kyseliny s gradientovou elúciou. Na detekciu kumarínov sa používajú spektrofotometrické detektory, fluorescenčný detektor alebo hmotnostne spektrometrický detektor [2,3]. Zriedkavejšie na separáciu niektorých kumarínov používa aj GC a TLC [4,5].

Vzorky so zložitou matricou je potrebné pred stanovením analytu častokrát upravovať. Na tento účel sa využívajú extrakčné techniky, medzi ktoré patri aj extrakcia na tuhej fáze. Voľba sorbentu umožňuje selektívnu až špecifickú sorpciu analytu. Polyméry s odtlačkami molekúl (MIP) ako sorbenty pre SPE predstavujú nový typ selektívnych sorpčných materiálov. [5,6]

Práca je zameraná na vývoj HPLC metódy pre separáciu zmesi zvolených kumarínov a otestovanie vhodnosti použitia MIP sorbentu na povrchu magnetického nosiča pre extrakciu kumarínov z vybraných vzoriek kozmetiky.

Experimentálna časť

Polymér s odtlačkom molekuly na povrchu magnetického nosiča bol pripravený pre templát 7-hydroxykumarín (umbeliferón) [6]. Vzorky kozmetických prípravkov, voňavka a sprchový gél, boli získané z obchodnej siete drogérii. Na predseparačnú úpravu vzoriek sa využila extrakcia s využitím pripraveného sorbentu a na oddelenie sorbentu od kvapalnej fázy sa použil externý magnet. Na HPLC separáciu kumarínov sa použila kolóna Kinetex C18 (100x4,6 mm, 5 µm) a mobilná fáza, zmes 1 % kyselina octová a metanol s prídavkom 1% kyseliny octovej, s gradientovou elúciou. Prietok mobilnej fázy bol 1 $ml.min^{-1}$. Na detekciu kumarínov sa použil spektrofotometrický detektor s diódovým poľom.

Výsledky a diskusia

Na separáciu zmesi kumarínov (eskulín, kumarín, skoparón, herniarín, 4-metylumbeliferón, umbeliferón) sa použila kolóna Kinetex C18 Core-Shell Technology. Tento typ kolóny obsahuje pórovitú vrstvu stacionárnej fázy ukotvenú na pevnom jadre silikagélu. Výhodou "Core-Shell"

technológie prípravy stacionárnej fázy v porovnaní s plne pórovitými časticami sorbentov je zníženie rozširovania zóny eluovaných látok počas separácie a tým sa dosahuje vysoká účinnosť kolóny (vysoký počet teoretických priehradiek). Uspokojivá separácia kumarínov s rozlíšením eluovaných látok v intervale od 1,7 do 15,6 sa dosiahla v čase do 13 min.

Zvolená skupina kumarínov obsahuje vo svojej molekule chromofór, čo naznačuje, že na ich detekciu je možné použiť spektrofotometrický detektor v UV oblasti. Z UV spektier kumarínov zaznamenaných pomocou detektora s diódovým poľom v rozsahu vlnových dĺžok 190 - 400 nm vyplynulo, že absorpčné maximá pásov sa nachádzajú v oblasti vlnových dĺžok 280 nm (kumarín) a 320 nm (eskulín, skoparón, herniarín, 4-metylumbeliferón, umbeliferón). Medza detekcie pre eskulín, kumarín, skoparón, a herniarín bola 0,3 $\mu g.ml^{-1}$, pre 4-metylumbeliferón bola 0,4 $\mu g.ml^{-1}$ a pre umbeliferón bola 0,1 $\mu g.ml^{-1}$.

Na MIP extrakciu bol použitý sorbent pripravený pre templát umbeliferón, ktorý bol skupinovo selektívny aj pre iné deriváty. Vyvinutý extrakčný postup pozostával z nasledujúcich krokov: 1) MIP extrakcia kumarínov zo vzorky podporená miešaním po dobu 30 min, 2) oddelenie sorbentu od supernatantu pomocou magnetu, 3) premytie sorbentu vodou podporené miešaním po dobu 10 min, 4) oddelenie sorbentu od supernatantu pomocou magnetu, 5) elúcia kumarínov zo sorbentu zmesou kyselina octová/metanol podporená miešaním po dobu 30 min, 6) oddelenie sorbentu od supernatantu pomocou magnetu.

Záver

HPLC analýzou vzoriek zvolených kozmetických prípravkov po magnetickej MIP extrakcii sa zistilo, že vzorky obsahovali kumarín. Vsádzková MIP extrakcia bola vhodná pre extrakciu kumarínov z viskóznejších vzoriek a využitie magnetického poľa umožnilo jednoduché oddelenie sorbentu od kvapalnej fázy. Nevýhodou postupu bola časová náročnosť spracovania vzorky (70 min). Výťažnosť extrakcie závisela od typu vzorky a od rozpúšťadla matrice vzorky. V prípade testovaných vzoriek voňavky a sprchového šampónu bolo potrebné riediť pôvodnú vzorku vodou.

Poďakovanie

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

Literatúra

[1] Abraham, K. a kol. Mol. Nutr. Food Res. **2010**, 54, 228-239.
[2] Hroboňová, K., a kol. J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol. **2013**, 36, 486-503.
[3] Machyňáková, A., Hroboňová, K. J. Food Nutr. Res. **2017**, 56, 179-188.
[4] Rahim, A. A. a kol. Food Cchem. **2011**, 126, 1412-1416.
[5] Cholerton, S. a kol. J. Chromatogr. **1992**, 575, 325-330.
[6] Machyňáková A., Hroboňová, K. Chromatographia **2017**, 80, 1015-1024.
[7] Machyňáková A., Hroboňová, K. Anal. Methods **2017**, 9, 2168-2176.

STANOVENIE 17α-ETINYLESTRADIOLU V MOČI

Klaudia Zapletalová, Katarína Reiffová

Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Prírodovedecká fakulta, Ústav chemických vied, Katedra analytickej chémie, Moyzesova 11, 041 54 Košice

klaudia.zapletalova@gmail.com

Úvod

17α-etinylestradiol (EE2) je syntetický hormón, ktorý je derivátom prirodzeného hormónu estradiolu (E2). EE2 je prítomný takmer vo všetkých perorálnych antikoncepčných pilulkách a v akvakultúre, kde sa používa na produkciu monosexuálnych populácií. V jednej antikoncepčnej pilulke je približne 15-50 mg etinylestradiolu. Je to farmaceuticky účinná zlúčenina, ktorá je vylučovaná do životného prostredia predovšetkým prostredníctvom odpadových vôd, nakoľko tieto zlúčeniny nie sú úplne eliminované čističkami odpadových vôd. EE2 vylúčený močom sa dostáva do odpadovej vody v nemetabolizovanej forme a nerozkladá sa. Aj napriek tomu, že sú koncentračné hladiny estrogénov v životnom prostredí nízke, nepriaznivý vplyv na zdravie ľudí a voľne žijúcich živočíchov nemožno zanedbať. Početné štúdie zaznamenali výskyt rakoviny prsníka u žien a rakovinu prostaty a semenníkov u mužov, u rýb došlo k feminizácii samcov. Okrem antikoncepcie sa EE2 tiež používa ako liek na menopauzálny a postmenopauzálny syndróm (1), fyziologickú substitučnú terapiu v nedostatočných stavoch (2), liečbu rakoviny prostaty a rakoviny prsníka u postmenopauzálnych žien (3) a osteoporózy a iných ochorení (4). EE2 sa používa aj na zvýšenie produktivity podporovaním rastu, prevenciou a liečbou reprodukčných porúch u hospodárskych zvierat [1, 2].

Predúprava vzorky je najdôležitejším krokom v analytickom procese, pretože väčšina vzoriek nie je schopná priamo vstúpiť do analytických nástrojov na analýzu. Hlavným cieľom predbežnej úpravy vzorky je izolácia a zakoncentrovanie analytu, ktorý je predmetom záujmu zo vzorky, a vytvoriť formu analytu, ktorá sa považuje za vhodnú pre nástroj analytického merania. Disperzná mikroextrakcia kvapalina-kvapalina (DLLME) má významné výhody, ako je jednoduché prevedenie, nízke náklady, vysoký obohacovací faktor a značne skrátený čas extrakcie. Zaraďuje sa k ekologickejším analytickým predúpravným technikám, nakoľko nevyžaduje veľké objemy toxických organických rozpúšťadiel [3].

Experimentálna časť

Zásobný roztok 17α-EE2 bol pripravený rozpustením štandardu EE2 v metanole (1 $mg.ml^{-1}$). Metódou postupného riedenia sa pripravili pracovné roztoky 17α-EE2 rozpustením v zmesi metanol/voda (50:50, v/v) s koncentráciami 1,5, 10, 50, 100 $ng.ml^{-1}$. Na optimalizáciu DLLME bol použitý zriedený zmesný moč piatich žien, ktoré neužívali hormonálnu antikoncepciu (5x5 ml do 250 ml), s prídavkom NaCl (8%). Vzorky moču boli zmrazené a uchovávané pri -18 °C v plastových nádobkách. V deň analýzy boli rozmrazené v ultrazvukovom kúpeli pri 30 °C a scentrifugované pri 10 000 ot/min po dobu 5 minút. Na ďalšiu analýzu bol použitý supernatant [4].

Postup DLLME:

Do 2 ml Eppendorfky bolo napipetovaných 1 425 µl moča, 75 µl štandardu 17 α-EE2 (100 ng ml^{-1}) a 400 µl zmesi extrakčného a disperzného činidla (3:1, v/v). Roztok sa po premiešaní na Vortexe scentrifugoval. Organická kvapka s analytom sa vytiahla mikrostriekačkou do čistej Eppendorfky, odparila v prúde dusíka do sucha a následne rekonštituovala zmesou metanol-voda (1:1, v/v).

Chromatografická analýza:

Na analýzu bol použitý systém UPLC-MS/MS ACQUITY UPLC™ I-class (Waters Corp., Milford, MA, USA) s kolónou ACQUITY UPLC® BEH C_{18} 1,7 µm (2,1 x 100 mm) (Waters, Ireland) a trojkvadrupólový hmotnostný spektrometer Xevo TQ-S™ (Waters, Micromass, Manchester, UK), vybavený systémom ESI. Na analýzu bola použitá mobilná fáza metanol/voda (50:50, v/v) s 0,03% prídavkom NH_4OH s binárnou gradientovou elúciou, pričom sa lineárne menilo percento metanolu [5].

Výsledky a diskusia

Optimalizácia DLLME bola zameraná predovšetkým na výber vhodného extrakčného a disperzného rozpúšťadla a ich vzájomného pomeru. Na experiment sa použili extrakčné rozpúšťadlá- chloroform, dichlóretán, tetrachlóretán, tetrachlórmetán a 4 disperzné rozpúšťadlá- acetonitril, metanol, etanol a acetón, ktoré sa kombinovali v rôznych pomeroch. Pri experimente bolo potrebné všímať si aj veľkosť a iné vlastnosti organickej kvapky (dobre viditeľné fázové rozhranie, kompaktnosť). Najlepšia výťažnosť (81%) bola dosiahnutá zmesou acetonitril/tetrachlórmetán (3:1, v/v), pozorovaná organická kvapka usadená na dne Eppendorfky bola najkompaktnejšia a mala objem 80 µl. Optimálna zmes extrakčného a disperzného rozpúšťadla bola použitá aj na analýzu reálnej vzorky moča s prídavkom EE2 (100 ng ml^{-1}), pričom sa vykonalo meranie čistého moču, moču po DLLME a moču po DLLME s prídavkom štandardu 17α-EE2 (c=100 ng.ml^{-1}). Metóda bola lineárna v rozsahu 1-100 ng.ml^{-1}, s korelačným koeficientom R^2 = 0,997 %, LOD= 0,03 ng.ml^{-1}, LOQ = 0,105 ng.ml^{-1}.

Záver

V práci bol vypracovaný postup stanovenia EE2 v moči s použitím disperznej mikroextrakcie kvapalina-kvapalina na predúpravu vzorky a UPLC-MS/MS na analýzu upravených vzoriek. Zmes disperzného a extrakčného rozpúšťadla acetonitril/tetrachlórmetán (3:1, v/v) bola aplikovaná aj na reálne vzorky moča upravené pomocou DLLME s prídavkom štandardu s dosiahnutou výťažnosťou 109,6% a RSD 1,67.%

Poďakovanie

Chcela by som poďakovať laboratóriu R-lab v Regionálnom centre pokročilých technológii a materiálov v Olomouci, ktoré mi umožnilo pracovať na mojich experimentoch a RNDr. Barbore Papouškovej, PhD. za cenné rady pri ich realizácii.

Literatúra

[1] PARK, J. et al. 2012. Effects of 17- α ethynyl estradiol on proliferation, differentiation & mineralization of osteoprecursor cell. *In Academic journal*. 2012, vol.136, p. 466-470.

[2] MISHELL,D.et al. 2004. State of the art in hormonal contraception: an overview. *In American Journal of Obstetrics and Gynecology*. 2004. vol. 190, p.1-4.

[3] ARMENTA, S. et al. 2015. The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry. *In TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2015. vol. 71, p.2-8.

[4] KUPCOVÁ, E.- REIFFOVÁ, K. 2017. Dispersive liquid-liquid microextraction as an effective pre-analytical step for the determination of estradiol in human urine. *In Journal of Separation Science*. 2017. vol. 40, p.2620-2628.

[5] RIPOLL´ES, C. et al. 2014. Determination of 17β-estradiol and 17α-ethinylestradiol in water at sub-ppt levels by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. In Anal. Methods. 2014. vol. 14.

SEPARÁCIA NITROAROMATICKÝCH LÁTOK PLYNOVOU CHROMATOGRAFIOU

Tamara Pócsová, Pavol Ulbrich, Svetlana Hrouzková

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
pocstamara@gmail.com

Úvod

Nitroaromatické látky sú toxické a potencionálne karcinogénne a ich výskyt v životnom prostredí je nežiaduci, preto je potrebná kontrola ich výskytu. Často sa používajú ako výbušniny a je viacero spôsobov, ako sa môžu tieto látky do prostredia dostať. Vyskytujú sa vo vzorkách životného prostredia (voda, pôda, ale aj vzduch) na miestach ako sú výrobne a skladiská výbušnín, odpady z výroby výbušnín, kameňolomy, povrchové a podzemné bane. Vyskytujú sa v povýbuchových splodinách v okolí výbuchov, ku ktorým dochádza v súvislosti s násilnými trestnými činmi. V prípade forenznej analýzy je potrebné čo najskôr po incidente identifikovať použité výbušniny. Táto úloha je náročná, pretože existuje veľké množstvo komerčných, vojenských alebo improvizovaných výbušných zmesí. Zloženie povýbuchových splodín charakterizuje použitú výbušninu, a tým napomáha pri objasňovaní trestného činu. Na separáciu zmesí nitroaromatických látok a ich následnú identifikáciu a kvantifikáciu sa s výhodou používa plynová chromatografia v kombinácii s vhodným detktorom.
Cieľom práce je optimalizovať separáciu vybraných nitroaromatických látok pomocou plynovej chromatografie, nájsť optimálne experimentálne podmienky na separáciu.

Experimentálna časť

Na separáciu zmesi nitroaromatických látok (2,4-dinitrotoluén, 2,6-dinitrotoluén, trinitrotoluén, RDX, tetryl) sa použil plynový chromatograf HP 6890N (Agilent Technologies, USA) vybavený split/splitless injektorom, detektorom elektrónového záchytu (mikro ECD). Použila sa kapilárna kremenná kolóna HP-5 MS s 5%-fenyl polydimetylsiloxánovou stacionárnou fázou s rozmermi 30 m x 0.25 mm I. D. x 0.25 µm (hrúbka filmu stacionárnej fázy). Pracovalo sa za podmienok s programovanou zmenou teploty pece. Dávkoval sa 1 µl vzorky zmesi nitroaromatických látok technikou pulzný splitless.

Výsledky a diskusia

Experimenty sa volili tak, aby sa postupne zisťoval vplyv vybraných parametrov na separáciu nitroaromatických látok s dôrazom na získanie čo najvyššej odozvy detektora. V prvej fáze štúdie sa testoval prietok prídavného plynu (dusík) v rozmedzí 5-60 ml/min. Ukázalo sa, že pre ďalšie experimenty zvolíme prietok 25 ml/min, poskytujúci najvyššie odozvy separovaných látok. V ďalšom štádiu sa testovala teplota detektora a teplotný gradient v peci chromatografu. V ďalšom štúdiu sa bude pokračovať voľbou podmienok ako je prietok nosného plynu a podmienky dávkovania.

Poďakovanie

Práca bola podporená Nadáciou Tatra banky.

MATRICOVÉ EFEKTY V RÔZNYCH TYPOCH NUTRACEUTICKÝCH KVAPIEK A BYLINNÝCH ALKOHOLICKÝCH NÁPOJOCH.

Nikola Kurucová*, Agneša Szarka, Svetlana Hrouzková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity Radlinského2101/9, 812 37 Staré Mesto

**nik.kurucova@gmail.com*

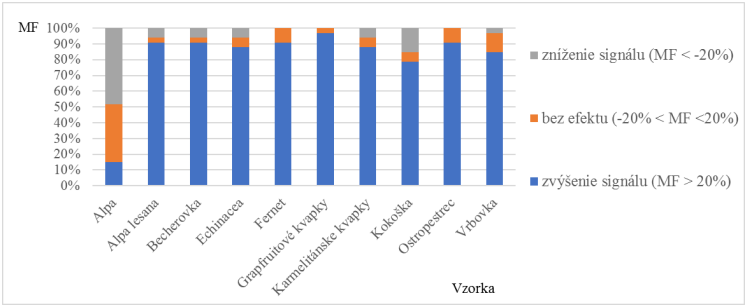
Poľnohospodárska výroba sa neustále rozvíja nakoľko dopyt po potravinách neustále rastie. S týmto rozvojom je úzko spojené využívanie pesticídov, tzn. látok na ochranu rastlín proti škodcom a chorobám. Taktiež záujem ľudí o zdravý životný štýl v posledných rokoch prudko narastá. Preto ľudia častokrát preferujú užívanie produktov na báze liečivých rastlín, ktoré sa vyznačujú pozitívnymi účinkami na zdravie. Nakoľko sú tieto produkty vyrobené z rastlín, môžu sa v nich nachádzať rezíduá pesticídov. Nutraceutiká predstavujú zložité matrice, ktorých analýzu komplikujú vplyvy matrice, tzv. matricové efekty. Matricové efekty negatívne ovplyvňujú presnosť a správnosť analytických výsledkov [1]. Môžu ovplyvniť kvalitatívne aj kvantitatívne výsledky. K ich výskytu dochádza vtedy, keď molekuly matrice s totožným elučným časom zasahujú do procesu ionizácie analytu, pričom sa tento proces zosilňuje alebo zoslabuje. Výsledkom je zvýšenie alebo zníženie chromatografickej odozvy [2]. Vplyv matrice sa vyjadruje pomocou matricových faktorov (MF), ktoré sa vypočítajú pre každý sledovaný analyt podľa nasledujúcej rovnice [3]:

$$MF = \left(\frac{A_{\text{matricou značený štandard}}}{A_{\text{roztok pesticídov v prislúchajúcom rozpúšťadle}}} - 1 \right) 100\%$$

Ak je hodnota MF vyššia ako 20% alebo nižšia ako -20% sledujeme výrazný vplyv matrice. V rozsahu hodnôt MF od -20% do 20% vplyv matrice môžeme zanedbať. Pri hodnote MF nad 20% dochádza k zvýšeniu odozvy detektora pre daný analyt v matrici a pri hodnote nižšej ako je -20% k zníženiu chromatografického signálu pre daný analyt.

V našej práci sme sa venovali štúdiu matricových efektov pri stanovení pesticídov vo vzorkách nutraceutických produktov a bylinných alkoholických nápojov. Na izoláciu pesticídov sa použila metóda disperznej mikroextrakcie kvapalina-kvapalina a extrakty sa následne analyzovali plynovou chromatografiou v spojení s hmotnostným spektrometrom. Vzorky sa pred použitím DLLME upravili prídavkom vody alebo etanolu tak, aby ich obsah alkoholu bol 40%.

Graf č.1 reprezentuje porovnanie vplyvu matricových efektov vo vzorkách nutraceutík a bylinných alkoholických nápojoch.



Graf č.1: Porovnanie matricových efektov vo vzorkách nutraceutík a bylinných alkoholických nápojoch.

Všetky vzorky vykazujú vplyv matrice. U väčšiny vzoriek pozorujeme zvýšenie chromatografického signálu a zníženie signálu pozorujeme najmä pri vzorke Alpy. Alpa zo všetkých vzoriek vykazuje najmenšie vplyvy matrice na analýzu, tzn. že matricové faktory sa pohybujú v okolí rozmedzia -20% až 20%.

Problému matricových efektov treba venovať pozornosť najmä z hľadiska hľadania jeho riešenia prostredníctvom skúšania a testovania rôznych techník, či už dávkovacích, extrakčných a čistiacich, ktoré celkovo znižujú matricové efekty a kontamináciu GC systému. Avšak odstránenie značných chýb v kvantitatívnej analýze možno dosiahnuť používaním matricových kalibračných štandardov, korelačných techník alebo ochranných látok. Nesmie sa pri tom zabúdať na voľbu vhodného selektívneho detekčného systému.

Poďakovanie

Táto záverečná práca vznikla vznikla s podporou Programu na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov STU.

Literatúra

[1] Húšková, R.; Kirchner, M.; Matisová, E., MATRICOVÉ EFEKTY A ICH ELIMINÁCIA PRI ANALÝZE REZÍDUÍ PESTICÍDOV V POTRAVINÁCH PLYNOVOU CHROMATOGRAFIOU. Chemické Listy **2007**, 101, 1020-1027.

[2] Taylor, P. J., Method development and optimisation of LC-MS (Chapter 2). In: Polettini, A., ed. Application of liquid chromatography-mass spectrometry in toxicology. London: Pharmaceutical Press **2006**.

[3] Páleníková A.; Martínez-Dominguez G.; Arrebola F. J.; Romero-González R.; Hrouzková S.; Frenich A. G., Multifamily determination of pesticide residues in soya-based nutraceutical products by GC/MS–MS. Food Chemistry **2015**, 173, 796-807.

PROFILY OPIOVÝCH ALKALOIDŮ V MÁKU SETÉM (*Papaver somniferum* L.)

Kateřina Šebelová, Monika Jírů, Jana Hajšlová,

Ústav analýzy potravin a výživy, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

sebelovk@vscht.cz

Úvod

Opiové alkaloidy jsou heterocyklické dusíkaté sloučeniny odvozené od aminokyseliny L-tyrosin. V rostlině máku setého jsou obsaženy v latexu, který je veden sítí mléčnic do všech částí rostliny máku. Semena mléčnice neobsahují, a proto v nich primárně nejsou přítomny ani opiové alkaloidy. [1,2] Obsah opiových alkaloidů v semenech je tedy důsledkem kontaminace latexem. [3]

U máku setého rozlišujeme odrůdy potravinářské, které obsahují nižší koncentrace opiových alkaloidů, a technické, ve kterých jsou hladiny opiových alkaloidů vyšší a využívají se ve farmaceutickém průmyslu. [4] Další faktory ovlivňující obsah opiových alkaloidů jsou teplota, stav půdy, povětrnostní podmínky a čas sklizně. Míra kontaminace semen je pak závislá na rozsahu poškození tobolky a na dokonalosti přečištění semen od makoviny. [5]

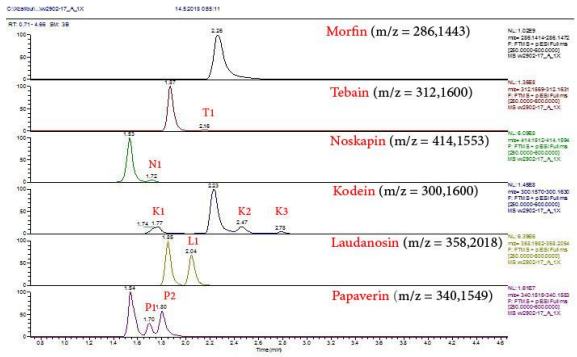
Semena technických odrůd máku jsou levným odpadním produktem, který je využíván při falšování potravinářských makových semen. Takto falšovaný mák obsahuje vyšší hladiny opiových alkaloidů a disponuje horšími senzorickými vlastnostmi. Proto je potřeba vyvinout metody pro spolehlivé odlišení vyšlechtěných potravinářských odrůd máku.

Avšak vzhledem k nerovnoměrné kontaminaci semen, značnému vlivu lokality pěstování a počasí na obsah alkaloidů, není možné odrůdy spolehlivě rozlišit na základě obsahu majoritně zastoupených alkaloidů. Na chromatogramech jsou však pozorovány, kromě běžně stanovovaných alkaloidů (morfin, kodein, tebain, papaverin, noskapin a laudanosin), i další látky. Obsah těchto látek a jejich poměrové zastoupení by mohlo vést k jednoznačnému rozlišení odrůd máku setého.

Cílem této práce bylo stanovení obsahu opiových alkaloidů v různých odrůdách máku setého pocházejících z různých lokalit České republiky a na základě získaných výsledků tyto odrůdy a lokality mezi sebou porovnat. Dohromady bylo porovnáno 26 vzorků semen (9 odrůd) a 20 vzorků makovin (7 odrůd) pocházejících ze 3 lokalit. Vzorky byly poskytnuty Ústředním kontrolním ústavem zemědělským (ÚKZUZ). Dále se tato práce věnuje identifikaci neznámých látek a jejich poměrovému zastoupení ve vybraných vzorcích makoviny.

Experimentální část

Pro separaci analytů byl použit kapalinový chromatograf Ultimate (Waters, USA) s chromatografickou kolonou Atlantis HILIC (rozměr 100 x 2,1 mm; průměr částic 3 µm; výrobce Waters, USA). Analyty byly eluovány pomocí gradientové eluce za použití 50 mM mravenčanu amonného (pH=3) a acetonitrilu jako mobilní fáze. Pro detekci analytů byl použit vysokorozlišovací tandemový hmotnostní spektrometr Q-Exactive Plus s analyzátorem typu orbitrap a ionizací elektrosprejem (Thermo Scientific, USA). Pro každý analyt byla optimalizována hodnota kolizní energie. Na **obrázku 1** je uveden extrahovaný iontový chromatogram pro vzorek Bergam (Trutnov)



Obrázek 1: Extrahovaný iontový chromatogram sledovaných analytů

Výsledky a diskuze

V prvním kroku byly stanoveny obsahy cílových analytů ve vzorcích semen a makoviny. Obsahy byly porovnány v rámci odrůd a lokalit. Dále byla získána fragmentační spektra pro známé alkaloidy i neznámé látky. Pro získání fragmentačních spekter byl využit akviziční mód PRM. Důležitým krokem byla optimalizace kolizní energie pro každý analyt, aby byl získán fragment s co nejvyšší intenzitou. Fragmentační spektra těchto neznámých látek byla porovnána se spektry sledovaných alkaloidů. Poměrové zastoupení těchto dalších alkaloidů by mohlo být klíčem k rozlišení jednotlivých odrůd máku. Pro vybrané vzorky makoviny byly proto porovnány plochy píků neznámých látek a sledovaných alkaloidů. Specifickým fragmentem pro alkaloidy fenanthrenového (morfin, kodein a tebain) je iont *m/z* = 58,0659. Tento fragment odpovídá odštěpení piperidinového kruhu. Tento fragment byl nalezen v pěti neznámých sloučeninách.

Závěr

Obsah neznámých látek byl vyšetřen pro 12 vzorků (4 odrůdy) makoviny pocházejících ze 3 různých lokalit. Rozdíly v poměrovém zastoupení známých alkaloidů (kodein, tebain, noskapin, papaverin, laudanosin) a neznámých látek byly patrné mezi jednotlivými odrůdami i lokalitami. U většiny vzorků byly neznámé látky zastoupeny v menší míře než známé alkaloidy. Výjimkou byly vzorky odrůdy Opex, kde neznámá látka L1 převažovala nad alkaloidem laudanosin. Cílem do budoucna je identifikace neznámých látek a stanovení jejich obsahu a poměrového zastoupení ve více odrůdách makoviny a makových semen.

Literatura

[1] Aniszewski, T., Definition, typology and occurrence of alkaloids. In Alkaloids: Chemistry, Biology, Ecology and Applications, 2. ed., Elsevier Science, **2015**;1-97.

[2] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain, Scientific opinion od the risks for public health related to the presence of opium alkaloids in poppy seeds. EFSA Journal, **2011**; 9, 11, 2405-2555

[3] Sproll, C., Perz, R. C., Lechenmeier, D. W., Optimized LC/MS/MS Analysis of Morphine and Codeine in Poppy Seed and Evaluation of Their Fate during Food Processing as a Basis for Risk Analysis, J. Agric. Food Chem**. 2006**; 54, 15, 5292−5298

[4] Pushpangadan, P., Poppy. In Handbook of Herbs and Spices, 2 ed,; Woodhead Publishing: Philadelphia, PA, **2012**; 437-448.

[5] Doporučení komise č. 662 ze dne 10. září 2014 o správné praxi pro předcházení a snižování výskytu opiových alkaloidů v máku a makových produktech. In Úřední věstník Evropské unie. **2014**, L271, Svazek 57,96-100.

IDENTIFIKACE PŘÍRODNÍCH BIOLOGICKY AKTIVNÍCH LÁTEK V KOTVIČNÍKU ZEMNÍM (*Tribulus terrestris* L.)

Bc. Michaela Podestátová, Ing. Kamila Hůrková, prof. Ing. Jana Hajšlová, CSc.

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

podestam@vscht.cz

Úvod

Kotvičník zemní (*Tribulus terrestris* L.) je jednoletá rostlina z čeledi kacibovitých. Původem pochází z Číny a Japonska, ale pro farmaceutické účely se pěstuje téměř po celé Evropě, Asii, Austrálii a Africe. [1]

Kromě již zmíněného využití v různých farmaceutických přípravcích se také používá jako doplněk stravy, ať už se jedná o bylinné čaje, kapsle či kapky. V Evropě a USA se aplikuje zejména na posílení svalů, vysoký krevní tlak, bolest hlavy a podporu sexuální funkce – zlepšení plodnosti u mužů a zvýšení sexuální touhy u žen v menopauze. Oproti tomu v Číně nachází využití při léčbě kardiovaskulárních chorob. [2-4]

Kotvičník obsahuje celou řadu biologicky aktivních látek. Jejich přítomnost a množství je dáno geografickým původem, ale také i odrůdou. Jedná se zejména o flavonoidy, steroidní saponiny, steroly, alkaloidy, třísloviny a sloučeniny lipidické povahy. [2]

Experimentální část

Cílem práce bylo vytvořit databázi biologicky aktivních látek přítomných v kotvičníku zemním, provést cílový screening těchto látek v různých částech rostliny a v doplňcích stravy na podporu erekce s deklarovaným obsahem této rostliny.

Celkem bylo analyzováno 25 vzorků kotvičníku zemního (*Tribulus terrestris* L.). Jednalo se o tyto části rostliny – nať, plody, kořen a jejich směsi. Všechny části rostliny byly sušené. Mezi získanými vzorky byly vzorky původem z České republiky, USA, Číny, Indie, Řecka nebo Bulharska, a ve vzorcích jsou tak zastoupeny minimálně tři kontinenty (Evropa, Asie, Amerika).

V prvním kroku byla provedena optimalizace extrakce, kdy byla použita různá rozpouštědla, za účelem zjistit, které z nich je pro daný účel nejvhodnější, tzn. které rozpouštědlo umožní extrakci nejširšího spektra látek. Dále byla na základě literární rešerše vytvořena databáze biologicky aktivních látek vyskytujících se v kotvičníku zemním.

Pro extrakci různých částí kotvičníku zemního byl jako nejvhodnější rozpouštědlo zvolen methanol. Extrakty byly podrobeny analýze za použití metody ultra-vysokoúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s vysokorozlišovací tandemovou hmotnostně-spektrometrickou detekcí (U-HPLC-HRMS/MS).

Poté byly zanalyzovány methanolické extrakty 9 vzorků doplňků stravy pro podporu erekce, k tomu byla využita stejná analytická platforma jako v případě extraktů kotvičníku.

Naměřená data byla vyhodnocena pomocí cílového screeningu, při kterém byla využita výše zmíněná databáze biologicky aktivních látek v programu PeakView™ s funkcí

MasterView. Látky byly identifikovány na základě přesné hodnoty *m/z*, izotopového profilu a přítomnosti charakteristických fragmentů (MS/MS).

Výsledky a diskuze

Nejvíce identifikovaných sloučenin ve vzorcích patřilo mezi steroidní saponiny, jednalo se např. o protodioscin a protogracillin, látky považující se za hlavní biologicky aktivní sloučeniny v této rostlině. Další přítomné látky v kotvičníku zemním (*Tribulus terrestris* L.) byly flavonoidy jako je např. rutin, kvercetin či isorhamnetin a jeden zástupce fytosterolů – β-sitosterol. Intenzita látek se odvíjela podle toho, o jakou část rostliny se jednalo. Bylo patrné, že nejvíce biologicky aktivních látek je přítomno v nati rostliny, oproti tomu v plodech a kořenu je jich výrazně méně.

Ve 2 doplňcích stravy byl nalezen protodioscin a další látky, které potvrdily přítomnost kotvičníku zemního v těchto doplňcích. U zbylých 7 vzorků nebyly detekovány žádné látky charakteristické pro tuto rostlinu, což naznačuje, že do nich nebyl kotvičník přidán vůbec, či že se v nich vyskytoval pouze v malém množství, a tudíž byly látky pod limitem detekce přístroje.

Závěr

Během práce byla na základě literární rešerše vytvořena databáze biologicky aktivních sloučenin nacházejících se v kotvičníku zemním (*Tribulus terrestris* L.) za účelem cílového screeningu těchto látek v různých částech rostliny. Byla také uskutečněna optimalizace extrakce, kdy jako nejvhodnější rozpouštědlo byl zvolen methanol.

V rámci analýzy 25 vzorků kotvičníku zemního bylo potvrzeno, že nejvíce biologicky aktivních látek nacházejících se v této rostlině patří do skupiny steroidních saponinů, kdy se nám jich podařilo identifkovat celkem 34. Dále se nám podařilo identifikovat 7 sloučenin ze skupiny flavonoidů a v neposlední řadě i jeden zástupce fytosterolů. Nejbohatší zdroj těchto látek je právě nať rostliny.

Všechny vzorky stejných částí kotvičníku měly podobný profil a intenzitu přítomných látek, až na jeden vzorek nati pocházející z České republiky, kdy se mohlo jednat o jinou odrůdu či úplně jinou rostlinu.

Ve 2 analyzovaných doplňcích stravy se podařilo potvrdit přítomnost kotvičníku zemního deklarovanou na obale. U zbylých 7 vzorků nebyl kotvičník přítomen vůbec, nebo pouze ve velice nízkém množství.

Literatura

1. Kostova, I.; Dinchev, D., Saponins in Tribulus terrestris – Chemistry and Bioactivity. *Phytochemistry Reviews* **2005,** *4*, 111-137.
2. Zheng, W.; Wang, F.; Zhao, Y.; Sun, X.; Kang, L.; Fan, Z.; Qiao, L.; Yan, R.; Liu, S.; Ma, B., Rapid Characterization of Constituents in Tribulus terrestris from Different Habitats by UHPLC/Q-TOF MS. *J Am Soc Mass Spectrom* **2017,** *28*, 2302-2318.
3. Kim, H. S.; Lee, J. W.; Jang, H.; Le, T. P. L.; Kim, J. G.; Lee, M. S.; Hong, J. T.; Lee, M. K.; Hwang, B. Y., Phenolic amides from Tribulus terrestris and their inhibitory effects on nitric oxide production in RAW 264.7 cells. *Arch Pharm Res* **2018,** *41*, 192-195.
4. Zhu, W.; Du, Y.; Meng, H.; Dong, Y.; Li, L., A review of traditional pharmacological uses, phytochemistry, and pharmacological activities of Tribulus terrestris. *Chem Cent J* **2017,** *11*, 60.

Anorganická chémia

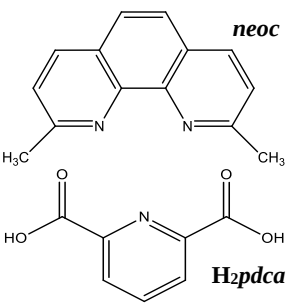
ŠTÚDIUM HETEROLEPTICKÝCH KOMPLEXOV NI(II) NA BÁZE VYBRANÝCH O- A N-DONOROVÝCH LIGANDOV

Bc. Richard Smolko

Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice

richard.smolko@student.upjs.sk

Analýza údajov z Cambridgeskej kryštalografickej databázy [1] o komplexoch Ni(II) na báze 2,9-dimetyl-1,10-fenantrolínu (*neoc*) a ligandov odvodených od kyseliny pyridín-2,6-dikarboxylovej (H_2*pdca*) poukázala na prevládajúcu hexakoordináciu atómu Ni(II) v opísaných komplexoch, ale aj na existenciu niekoľkých komplexov Ni(II) s koordinačným číslom 5. Následné experimentálne štúdium vodno-alkoholových sústav na báze nikelnatej soli, horeuvedených ligandov a pomocného liganda *dien* (1,4,7-triazaheptán) viedlo k izolácii viacerých tuhých produktov z uvedených sústav, pričom komplexné zlúčeniny [Ni_2(*neoc*)$_4$(H_2O)(CO_3)] (NO_3)$_2$·3H_2O (**1**), [Ni(*neoc*)$_2$ (NO_3)](NO_3)·EtOH·0,5H_2O (**2**), [Ni(H*pdca*)$_2$] ·3H_2O (**3**) a [(H_2O)$_5$Ni(*pdca*) Ni(*pdca*)]·2H_2O (**4**) sa izolovali v podobe monokryštálov. Výsledky štúdia kryštálovej štruktúry novej komplexnej zlúčeniny **1** ukázali, že jej kryštálová štruktúra je iónová a pozostáva z dvojjadrového komplexného katiónu [Ni_2(*neoc*)$_4$ (H_2O)(CO_3)]$^+$, dusičnanových aniónov a kryštálových molekúl vody. Kryštálová štruktúra komplexnej zlúčeniny **2** je taktiež iónová a pozostáva z komplexného katiónu [Ni(*neoc*)$_2$(NO_3)]$^+$, dusičnanového aniónu a solvatujúcich molekúl etanolu a vody. Tiež ide o novú, doteraz neopísanú zlúčeninu. Kryštálová štruktúra komplexnej zlúčeniny **3** už bola opísaná v literatúre [2]. Výsledky nášho merania sú v súlade s publikovanými výsledkami: jej kryštálová štruktúra je molekulová a pozostáva z jednojadrového komplexu [Ni(H*pdca*)$_2$] a kryštálových molekúl vody. V prípade štruktúry komplexnej zlúčeniny **4** sa ukázala prítomnosť dvojjadrového molekulového komplexu, v ktorom koordinačná sféra v prípade jedného atómu Ni(II) je tvorená dvoma *pdca*$^{2-}$ ligandmi, zatiaľ čo v prípade druhého atómu Ni(II) je päť koordinačných miesta obsadených molekulami vody; ako mostík medzi dvoma atómami Ni(II) vystupuje *syn-anti* karboxylátová skupina z *pdca*$^{2-}$ liganda. Táto štruktúra už bola v minulosti opísaná v literatúre [3].



H$_2$*pdca*

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0063/17.
Za odbornú pomoc a vedenie ďakujem prof. RNDr. Jurajovi Černákovi, DrSc. a za nameranie difrakčných dát Dr. Michalovi Dušekovi z Fyzikálneho ústavu Akadémie vied Českej republiky v Prahe.

Literatúra
[1] Groom, C. R.; Bruno, I. J. ; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C.: *Acta Cryst*., **2016**, B72, 171.
[2] Nathan, L. C.; Mai, T. D.: *J. Chem. Cryst*., **2000**, 30, 8.
[3] Wen, Y. ; Li, Z.; Qin, Y.; Kang, Y.; Chen, Y.; Cheng, J. ;Yao, Y: *Acta Cryst*.., **2002**, E58, m762.

BIS(PYRIDÍNDIMETANOL) NIKELNATÝ KOMPLEX – ĎALŠÍ KOMPLEX DO RODINY SIMM?

Veronika Chrenková[1], Dušan Valigura[1]

[1]Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Nám. J. Herdu 2, Trnava, 917 01

veron.chrenkova@gmail.com

Úvod

Komplexy $[M(pydm)(pydc)]\cdot H_2O$ (M = Co, Ni a Zn) [1] spolu s $[Cu(pydm)(pydc)]\cdot H_2O$ [2] (kde pydm = pyridíndimetanol a pydc = pyridíndikarboxylátový anión) sú nielen izoštruktúrne, ale tie ktoré obsahujú paramagnetické ióny vykazujú aj zaujímavé magnetické vlastnosti [2-5]. Nami študovaný komplex $[Co(pydm)_2](3,5\text{-dnbz})_2$ prezentovaný (kde 3,5-dnbz = 3,5-dinitrobenzoátový anión) na ŠVK STU 2017 [6] sa tiež zaradil do skupiny komplexov vykazujúcich špecifické magnetické vlastnosti [7, 8]. V tomto príspevku prezentujeme prípravu, spektrálne vlastnosti a štruktúru komplexu $[Ni(pydm)_2](3,5\text{-dnbz})_2$ a porovnanie štruktúrnych vlastností s komplexom $[Co(pydm)_2](3,5\text{-dnbz})_2$.

Experimentálna časť

Komplex bol pripravovaný publikovaným postupom [6] len octan kobaltnatý bol nahradený octanom nikelnatým.

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

Výsledky a diskusia

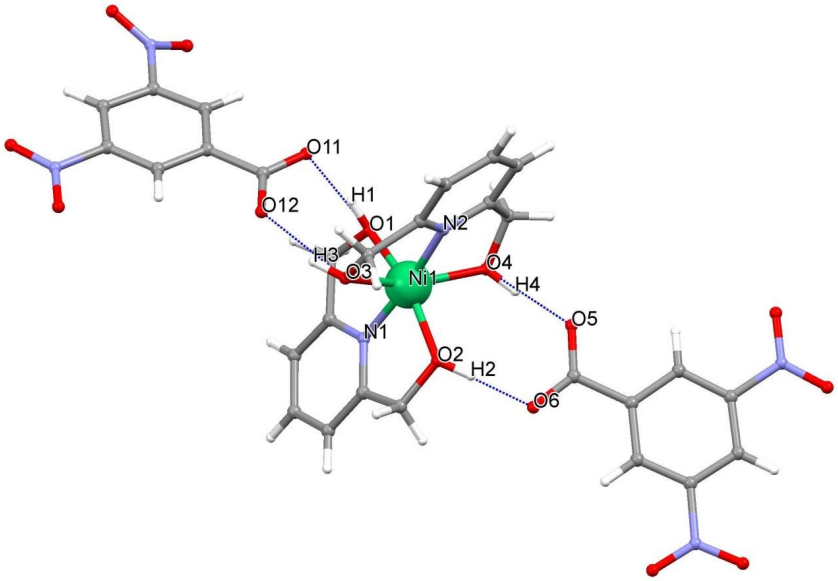
Výsledky elementárnej analýzy sú v dobrom súlade s predpokladaným zložením produktu $[Ni(pydm)_2](3,5\text{-dnbz})_2$, infračervené spektrá potvrdili prítomnosť charakteristických skupín organických súčastí komplexu a elektrónové spektrá naznačovali existenciu pseudooktaedrického obklopenia centrálneho atómu niklu. RTG štruktúrna analýza ukázala, že základné štruktúrne parametre nikelnatého komplexu sú veľmi podobné parametrom kobaltnatého analógu [7, 8]. Štruktúra obsahuje bis(pyridíndimetanol)nikelnaté katióny, v ktorých dvojica pincer-type ligandov vytvára pseudooktaedrické obklopenie (Ni–O v rozmedzí 2,086–2,136 Å, Ni–N1 = 1,981 a Ni–N2 = 1,980 Å) okolo centrálneho atómu (Obr. 1). Dvojica dinitrobenzoátových aniónov je viazaná s komplexným katiónom pevnými vodíkovými väzbami (Tab. 1).

Tab. 1. Charakteristiky vodíkových väzieb

Donor D	Akceptor A	D···A / Å	A···H / Å	Uhol D–H···A / º
O1	O11	2.5359(15)	1.68	169.2
O2	O6	2.5583(15)	1.69	175.2
O3	O12	2.6022(15)	1.75	163.3
O4	O5	2.5801(17)	1.75	159.6

Anióny viazané s komplexným katiónom vytvárajú spolu „neutrálnu časticu“, ktorá s okolitými „molekulami“ môže interagovať len slabými C–H···O vodíkovými väzbami. Okrem toho sú možné

π-π interakcie „molekúl“ komplexu v smere osi *a*, prípadne aj v smere osi *b*, ale v tomto smere je systém interakcií podstatne komplikovanejší.



Obr. 1: Štruktúra $[Ni(pydm)_2](3,5\text{-}dnbz)_2$ komplexu.

Spomínané interakcie sa analyzujú hlavne preto, že existuje opodstatnený predpoklad, že práve tieto sú pravdepodobne zodpovedné za možnosť relaxácie systému a existencia viacerých ciest relaxácie sa môže prejaviť pozorovaním rôznych relaxačných časov.

Záver

Pripravený a charakterizovaný nikelnatý komplex $[Ni(pydm)_2](3,5\text{-}dnbz)_2$ vykazuje štruktúrne charakteristiky dovoľujúce predpokladať správanie SIMM a preto sa v súčasnosti príslušné magnetické merania realizujú.

Poďakovanie

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

Literatúra

[1] Uçar, I., Tamer, O., Sariboga, B. Büyükgüngör O., Solid State Sciences., **2013**, 15(1), 7-16.
[2] Boča, R., Rajnák, C., Titiš, J. Valigura, D., Inorg. Chem., **2017**, 56, 1478-1482.
[3] Boča, R., Rajnák, C., Moncol, J., Titiš, J., Valigura, D., Inorg. Chem. **2018**, (akceptované).
[4] Miklovič, J., Packová, A., Segl'a, P., Titiš, J., Koman, M., Moncol', J., Boča, R., Jorik, V., Krekuska, H., Valigura, D., Inorg. Chim. Acta, **2015**, 429, 73-80.
[5] Titiš, J., Rajnák, C., Valigura, D., Boča, R., Dalton Trans., **2018**, 47, 7879-7882.
[6] Chrenková, V., Valigura, D., Zborník 19. Celoslovenská ŠVK, **2017**, 62-63.
[7] Valigura, D; Rajnák, C; Moncol, J; Titiš, J; Boča, R, Dalton Trans., **2017**, 46, 10950-10956.
[8] Chrenková, V., Valigura, D., Acta Chimica Slovaca, **2018**, 11, 26-30.

ŠTRUKTÚRA A SPEKTRÁLNE VLASTNOSTI MANGANITÝCH SALENOVÝCH KOMPLEXOV S PROPIONÁTOVÝM LIGANDOM

Martin Schoeller, Ján Moncoľ

Oddelenie anorganickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 821 37 Bratislava

m.schoeller.m@mail.com

Úvod

Koordinačné zlúčeniny mangánu predstavujú objekt štúdia najmä pre ich biologické vlastnosti. Mnohé komplexy mangánu vykazujú SOD-mimetické vlastnosti a tak dokážu lapať voľné superoxidové radikály, ktoré sa vytvárajú za fyziologických alebo patologických podmienkach. Takto obmedzujú vplyv tzv. oxidačného stresu a pridružených ochorení. Výskum týchto komplexov viedol k zlúčeninám, z ktorých mnohé sú v klinických testoch a niektoré už komerčne dostupné. Pochopenie vzťahu medzi štruktúrnymi, fyzikálnymi a biologickými vlastnosťami môže prispieť k vývoju nových, účinnejších liečiv.

Experimentálna časť

Halogénderiváty salenu sa pripravili kondenzačnou reakciou etyléndiamínu s príslušným derivátom salicylaldehydu v metanole. Týmto postupom sa pripravili štyri ligandy : 5-Br-SalenH_2 (N,N´-bis(5-brómsalicylidén)etán-1,2-diamín), 5-Cl-SalenH_2 (N,N´-bis(5-chlórsalicylidén)etán-1,2-diamín), 3,5-Br_2-SalenH_2 (N,N´-bis(3,5-dibrómsalicylidén)etán-1,2-diamín) a 3,5-Cl_2-SalenH_2 (N,N´-bis(3,5-dichlórsalicylidén)etán-1,2-diamín). Vzhľadom na nedostupnosť mangánatej soli kyseliny propiónovej, sme ju pripravili reakciou uhličitanu manganatého s kyselinou propiónovou vo vode. Manganité komplexy sme pripravili reakciou derivátu salenu s propionanom mangánatým v metanole. Podarilo sa takto pripraviť štyri komplexy, ktoré sme analyzovali metódami RTG štruktúrnej analýzy, infračervenej a UV-VIS spektroskopie.

Zber dát na RTG štruktúrnu analýzu bol vykonaný na monokryštálovom difraktometri Stoe StadiVari s plošným HPAD detektorom PILATUS3 R 300K za použitia medeného RTG žiarenia GeniX 3D Cu High Flux (CuKα, λ=1,54186 Å). Zber dát sa vykonal pri teplote 100K. Na výber základnej bunky, škálovanie, zber dát a ich redukciu bol použitý programový balík X-Area od firmy Stoe. Štruktúry boli riešené dual-space algoritmom pomocou programu SHELXT [1]. Štruktúry boli vypresnené metódou najmenších štvorcov programom SHELXL[2]. Geometrická analýza bola vykonaná v programe SHELXL [2] a v programe Mercury. Obrázky boli nakreslené programom Olex2 [3]. Komplexná analýza väzbových a neväzbových interakcií v kryštálových štruktúrach sa vykonala pomocou Hirshfeldových povrchov za použitia programu CrystalExplorer [4].

Infračervené spektrá boli merané na spektrometri Nicolet 5700. Spektra boli merané metódou zoslabenia úplného odrazu (ATR) v rozsahu vlnočtov 400 – 4000 cm^{-1}. Elektrónové spektrá sa merali na UV-Vis spektrometri Specord 250+.

Výsledky

Podarilo sa pripraviť a štruktúrne charakterizovať štyri komplexy zloženia (**1**) [Mn(5-Br-Salen)(μ-$O_2CC_2H_5$)], (**2**) [Mn(5-Cl-Salen)(H_2O)$_2$]($C_2H_5CO_2$).H_2O, **(3**) [Mn(3,5-Br_2-Salen)($C_2H_5CO_2$)] a (**4**) [Mn(3,5-Cl_2-Salen)(μ-$O_2CC_2H_5$)]. Mangán v komplexe **1** je koordinovaný v tvare tetragonálnej bipyramídy, pričom ekvatoriálnu rovinu tvoria N_2O_2-donorové atómy derivátu salenu a v ekvatoriálnych polohách sa koordinuje mostíkujúci propionátový ligand spôsobom *syn-anti*. V prípade komplexu **4** sa pozoruje obdobná koordinácia, avšak propionát sa koordinuje spôsobom *anti-anti* a tak sa vytvára lineárny typ reťazca. Koordinácia v prípade komplexu **2** je odlišná, ekvatoriálnu rovinu tvoria opäť donorové atómy derivátu salenu, no v axiálnych polohách sa koordinujú dve molekuly vody a propionát vystupuje ako nekoordinujúci sa anión. V štruktúre tohto komplexu sa nachádzajú aj molekuly vody, ktoré vytvárajú vodíkové väzby s nekoordinovaným propionátovým aniónom a koordinovanými molekulami vody. Atómy mangánu v prípade komplexu **3** sú koordinované v tvare tetragonálnej pyramídy, ekvatoriálnu rovinu tvoria donorové atómy derivátu salenu a v axiálnej polohe sa koordinuje monodentátne propionátový ligand. Vzhľadom na rôznorodosť štruktúrnych motívov v tejto sérii komplexov, sme použitím Hirshfeldových povrchov analyzovali väzbové a neväzbové interakcie. Taktiež sa preskúmal vplyv rôznorodosti štruktúr na niektoré spektrálne vlastnosti týchto komplexov.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov VEGA 1/0639/18 a Univerzitný vedecký park STU Bratislava ITMS projekt No.26240220084.

Literatúra

[1] Sheldrick, G. M. Acta Cryst. A. **2015**, A71, 3-8.
[2] Sheldrick, G. M. Acta Cryst. C. **2015**, C71, 3-8.
[3] Dolomanov, V. O.; Bourhis, J. L.; Gildea, J.R.; Howard A. K. J.; Puschmann, H. J. Appl. Crystallogr. **2009**, 42, 339-341
[3] Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Spackman, P. R.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. CrystalExplorer17 (**2017**). University of Western Australia. http://hirshfeldsurface.net.

MOLEKULOVÝ MAGNETIZMUS V KOMPLEXE KOBALTU S BIS(BENZIMIDAZOL-1-YL)PYRIDÍNOVÝM LIGANDAMOM

Michaela Zajacová, Ivan Šalitroš

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

michaela.zaj@gmail.com

Úvod

Predmetom príspevku je príprava a štúdium látok, ktoré vykazujú neštandardné magnetické správanie pod určitou teplotu teda jednomolekulový magnetizmus. Cieľom bolo pripraviť komplex kobaltu, ktorý práve toto neštandardné magnetické správanie vykazuje. Predkladaná práca pojednáva o príprave, magnetických vlastnostiach a spektroskopických meraniach pripravenej látky.

Experimentálna časť

2,6-bis(1*H* - benzimidazolyl)pyridín (**L1**)

Organický ligand **L1** bol pripravený reakciou 1,2-fenyléndiamínu s kyselinou pyridín-2,6-dikarboxylovou v prostredí kyseliny fosforečnej. Zmes bola zahrievaná 24 hodín na olejovom kúpeli pri teplote 180° C pod spätným chladičom. Nasledovala úprava pH produktu uhličitanom draselným (pH ≐ 7). 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 - 1*H* - benzimidazolyl) pyridín (**L2**)

Organický ligand **L2** bol pripravený reakciou **L1** s kyselinou sírovou, kde po jeho rozpustení bola pridávaná zmes kyseliny sírovej a kyseliny dusičnej (1:1) pri teplote približne 5 °C. Po 4 hodinách intenzívneho miešania sa zmes ohriala na laboratórnu teplotu a preniesla do 500 ml vody, pričom vznikla žltá suspenzia produktu. Suspenzia sa miešala 30 minút pri izbovej teplote a produkt bol odfiltrovaný za zníženého tlaku. Filtračný koláč bol následne prenesený do vody a v prípade potreby sa pH upravilo na neutrálne. 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 - 1*H* - benzimidazolyl)pyridín (**L3**)

Organický ligand **L3** bol rozpustený v dimetylformamide, následne bol pridaný uhličitan draselný a 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 surová reakčná zmes sa extrahovala z vodnej emulzie dichlórmetánom. Dichlórmetán bol odparený na vákuovej rotačnej odparke a produkt bol následne čistený kolónovou chromatografiou, kde stacionárnou fázou bol silikagél, mobilnou fázou bola zmes chloroformu a metanolu v pomere 97:3. Výsledným produktom bol olej, tmavo-oranžovej farby, ktorý bol použitý pre prípravu komplexu **[Co(L3)Br$_2$]**.

Príprava komplexu **[Co(L3)Br$_2$]**

Komplex [Co(L3)Br$_2$] bol pripravený reakciou **L3** s hexahydrátom bromidu kobaltnatého v prostredí acetonitrilu. Rozpustením hexahydrátu bromidu kobaltnatého v acetonitrile vznikol zelený roztok, ktorý sa zahrieval 3 hodiny pri teplote 80 °C. Následne bol tento roztok prefiltrovaný a uskladnený na tmavom mieste pri laboratórnej teplote. Výsledným produktom bol komplex vo forme zelených kryštálov.

Výsledky a diskusia

Použitím monokryštálovej RTG analýzy bola určená kryštálová štruktúra komplexu [Co(L3)Br$_2$]. Atóm kobaltu je koordinovaný tromi dusíkovými ligandami a dvomi bromidovými ligandami, pričom tvar koordinačného polyédra zodpovedá deformovanej trigonálnej bipyramíde. Pomocou MPMS SQUID magnetometra boli namerané magnetické dáta pre [Co(L3)Br$_2$] v statickom ale aj v striedavom magnetickom poli. Z magnetického merania v statickom poli bolo zistené vysokospinové usporiadanie atómu kobaltu so spinom 3/2. Pomocou AC dát bolo zistené, že pripravená látka je jednomolekulovým magnetom a vykazuje 3 relaxačné procesy.

Záver

Cieľom práce bolo pripraviť a následne charakterizovať tridentátne ligandy a koordinačný zlučeninu, ktorá bola pripravená z týchto ligandov. Vzniknuté ligandy a komplex boli charakterizované metódami elementárnej analýzy, FTIR, UV – VIS spektroskopie v roztoku a v tuhej fáze, ako aj ^{1}H a ^{13}C NMR spektroskopiou. Magnetické dáta boli merané pre komplex **[Co(L3)Br$_2$]** v statickom magnetickom poli pričom bola nameraná aj AC susceptibilita v striedavom magnetickom poli.

Poďakovanie

Autori ďakujú grantovým agentúram APVV (APVV-14-0078, APVV-14-0073), VEGA (VEGA 1/0125/18) a STU (Grantová schéma na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov) za finančnú podporu.

PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA NIKELNATÝCH KOMPLEXNÝCH ZLÚČENÍN S 2-HYDROXYMETYL-1-*H*-BENZIMIDAZOLOM

Mária Tkáčová, Ján Moncoľ a Vladimír Kuchtanin

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

majka.tkacova140597@gmail.com

Úvod

V poslednom desaťročí je značný záujem vedcov venovaný štúdiu molekulových klastrov kubánového typu Ni_4O_4, ktoré môžu vykazovať jednomolekulový magnetizmus pri nízkych teplotách [1]. Jednomolekulové magnety (SMM) sú molekuly alebo ióny, ktoré sa správajú ako magnety na nanoúrovni. Tieto molekuly vykazujú potenciál pre záznamové média [2].

Hľadanie kľúčových ligandov podľa potrieb je jedným z najdôležitejších postupov na podporu tohto výskumu. Efektívny a jednoduchý prístup k syntéze takýchto komplexov je stále vhodnou voľbou organických ligandov ako mostíkových alebo koncových skupín s kovovými iónmi alebo kovovými klastrami. Predchádzajúce štúdie ukázali, že ligand (2-hydroxymetyl-1-*H*-benzimidazol, H_2L) môže vytvárať od jednojadrových až po heptajadrové komplexné zlúčeniny pri komplexácii na kovové centrum [3]. Benzimidazoly s hydroxy-substituentmi vykazujú aj antivírusovú aktivitu [4].

Prekladaná práca sa zaoberá syntézou nových nikelnatých komplexných zlúčenín s 2–hydroxymetyl-1-*H*-benzimidazolom a ich následnou charakterizáciou.

Výsledky a diskusia

Ligand 2-hydroxymetyl-1-*H*-benzimidazol (H_2L) bol pripravovaný modifikovanou Phillipsovou metódou, kondenzačnou reakciou o-fenyléndiamínu s hydroxyoctovou kyselinou v kyslom prostredí. Následnou komplexáciou na nikelnaté ióny boli pripravené jednojadrové oktaédrické komplexné zlúčeniny zloženia $[Ni(H_2L)_3]\cdot(NO_3)_2\cdot 0{,}5H_2O$ (**1**), $[Ni(H_2L)_3]\cdot SO_4\cdot 3H_2O\cdot MeOH$ (**2**), $[Ni(H_2L)_3]\cdot Br_2\cdot 2H_2O$ (**3**), $[Ni(H_2L)_2(NCS)_2]$ (**4**), $[Ni(H_2L)_2(NCSe)_2]$ (**5**), ako aj viacjadrové komplexné zlúčeniny $[Ni_4(H_2L)_4(N_3)_2(Ac)_2(H_2O)_2]\cdot 5H_2O$ (**6**) a $[Ni_4(H_2L)_4(N_3)_4(MeOH)_2]\cdot 4H_2O$ (**7**). Taktiež bol v prípade bromidového aduktu pozorovaný vznik komplexnej zlúčeniny $[Ni(H_2L)_3]\cdot [Ni(HL)_2(H_2L)]\cdot 2Br$ (**8**).

Záver

Všetky študované nikelnaté koordinačné zlúčeniny s 2-hydroxymetyl-1-*H*-benzimidazolom boli charakterizované IČ a UV-VIS spektroskopiou a RTG štruktúrnou analýzou. Celkovo bolo pripravených 8 nikelnatých komplexných zlúčenín s oktaédrickou stereochémiou centrálneho atómu. V závislosti od použitého protiiónu vznikali jednojadrové a tetrajadrové zlúčeniny.

Poďakovanie

Autori by sa chceli poďakovať Slovenským grantovým agentúram za finančnú podporu VEGA (1/0125/18) a APVV (APVV-0014-0078 a APVV-16-0039).

Literatúra

[1] (a) Andres, H.; Basler, R.; Blake, A.J.; Cadiou, C.; Chaboussant, G.; Grant, C.M.; Güdel, H.U.; Murrie, M.; Parsons, S.; Paulsen, C.; Semadini, F.; Villar, V.; Wernsdorfer, W.; Winpenny, R.E.P. Chem. Eur. J. **2002**, 8, 4867-4876.
(b) Ochsenbein, S.T.; Murrie, M.; Rusanov, E.; Stoeckli-Evans, H.; Sekime, C.; Güdel, H.U. Inorg. Chem. **2002**, 41, 5133-5140.
(c) Aromi, G.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E.K.; McInnes, E.J.L. Chem. Commun. **2005**, 5038-5040.

[2] Nguyen, T. N.; Shiddiq, M.; Ghosh, T.; Abboud, K. A.; Hill, S.; Christou, G. J. Am. Chem. Soc. **2015**, 137, 7160-7168.

[3] (a) Zhang, S.H.; Ma, L.F.; Zou, H.H.; Wang, Y.G.; Liang, H.; Zeng, M.H. Dalton Trans. **2011**, 40, 11402-11409.
(b) Zeng, M.H.; Yao, M.X.; Liang, H.; Zhang, W.X.; Chen, X.M. Angew. Chem. **2007**, 46, 1832-1835.

[4] O´Sullivan, D. G.; Sadler, P. W. Nature **1961**, 192, 341-343.

SYNTÉZA, ŠTRUKTÚRNE A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI KOMPLEXU KOBALTU SO SUBSTITUOVANÝM TRIDENTÁTNYM AROMATICKÝM LIGANDOM

Jana Juráková, Ján Moncoľ, Ivan Šalitroš

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

jana.jurakova@gmail.com

Úvod

Jednomolekulové magnety (z angl. „Single-molecule magnets“ , skratka SMMs) sú zlúčeniny, ktorých molekuly vykazujú pomalú relaxáciu magnetizácie. Magnetická relaxácia je vlastnosťou samotnej molekuly, čím sa SMMs zásadne odlišujú od tradičných magnetických materiálov, kde je magnetická relaxácia založená na prítomnosti domén. Vďaka svojim vlastnostiam sú jednomolekulové magnety zaujímavé z pohľadu materiálovej vedy ako aj fyziky [1].

Príspevok sa zaoberá syntézou, štruktúrnymi a magnetickými vlastnosťami komplexu Co(II) so substituovaným tridentátnym aromatickým ligandom. Bol pripravený ligand **L_1** (IUPAC: 2,6-bis(1*H*-benzimidazolyl)pyridín) a substituovaný ligand **L_2** (IUPAC: 2,2'-(2,6-pyridíndiyl)bis(1-dodecyl-1*H*-benzimidazol). L_2 sa použil na prípravu kobaltnatého komplexu $[Co(L_2)Cl_2]$. Ligandy boli charakterizované IR spektroskopiou, NMR spektroskopiou a elementárnou analýzou. Charakterizácia komplekxu bola vykonaná pomocou ako sú elementárnej analýzy, IR spektroskopie a monokryštalová RTG difrakčnej analýzy.

Experimentálna časť

V prvom kroku bol pripravený L_1 podľa publikovaného postupu [2]. Výťažok reakcie: 55%

Príprava L_2

5,7g (0,02 mol) L_1 a 12,7g (0,09 mol) K_2CO_3 v 20 cm^3 dimetylformamidu sa miešalo pri teplote 70°C jednu hodinu. Pozorovalo sa žltohnedé sfarbenie. Následne sa pridalo 10,5 cm^3 1-bromododekánu. Reakčná zmes sa miešala pod refluxom pri teplote 120°C asi tridsaťšesť hodín. Vznikol roztok tmavooranžovej farby s bielou usadeninou. Dimetylformamid sa nechal odpariť a produkt sa následne extrahoval vodou (20 cm^3) a dichlórmetánom (100 cm^3). Dichlórmetán bol odparený a produkt bol čistený kolónovou chromatografiou. Získal sa olejovitý L_2 oranžovej farby.

Príprava komplexu $[Co(L_2)Cl_2]$

0,4g (1,69 . 10^{-3} mol) $CoCl_2$. $6H_2O$ a 1g (1,54 . 10^{-3} mol) L_2 sa rozpustilo v 30 cm^3 metanolu. Vzniknutý roztok tmavej oranžovočervenej farby bol miešaný pri zvýšenej teplote štyri hodiny. Roztok bol prefiltrovaný a nechal sa kryštalizovať pri laboratórnej teplote pomalým odparovaním. Z roztoku sa vylúčili tmavozelené kryštály.

Výsledky a diskusia

Analýza štruktúrnych údajov ukázala, že komplex kryštalizuje v triklinickej sústave a v priestorovej grupe P-1. Kryštálová štruktúra látky bola získaná pri teplote 120 K. Centrálny atóm kobaltu je koordinovaný s tromi dusíkovými donorovými atómami ligandu L_2 a dvoma terminálnymi chlorido ligandami.

Magnetické vlastnosti kobaltnatého komplexu boli merané pomocou MPMS SQUID magnetometra. Merania v DC magnetickom poli odhalili vysokospinové paramagnetické správanie centrálneho atómu kobaltu. Závislosť mólovej magnetizácie komplexu od zmeny magnetického poľa bola meraná pri teplotách 2 K a 4,6 K. Pri nižšej teplote pozorujeme saturáciu tejto závislosti ku hodnote 3 μ_B, čo je v súlade s očakávanou hodnotou pre spinový systém S= 3/2. Výsledky magnetických meraní susceptibility v striedavom magnetickom poli dokázali prítomnosť imaginárnej zložky magnetickej susceptibility, a to jednoznačne dokazuje, že kobaltnatý komplex je jednomolekulovým magnetom.

Záver

Predložená práca sa zaoberá syntézou, štruktúrnymi a magnetickými vlastnosťami komplexu Co(II) so substituovaným tridentátnym aromatickým ligandom. Boli pripravené ligandy L_1 a L_2. L_2 bol použitý na prípravu komplexu $[Co(L_2)Cl_2]$. Kryštálová štruktúra látky bola získaná pri teplote 120 K. Magnetické vlastnosti kobaltnatého komplexu boli merané pomocou MPMS SQUID magnetometra.odhalili vysokospinové paramagnetické správanie centrálneho atómu kobaltu. Merania AC susceptibility potvrdily, že látka sa nízkych teplotách správa ako jednomolekulový magnet.

Poďakovanie

Autori ďakujú grantovej agentúre VEGA (VEGA 1/0125/18) za finančnú podporu.

Literatúra

[1] Nemec I., Marx R. Herchel, R. (**2015**) Dalton Trans., 44, p. 15014
[2] A.W. Addison, P.J. Burke, J. Heterocycl. Chem. 18 (**1981**) 803–805.

ŠTÚDIUM KOMPLEXOV VANÁDU(V) S MANDELÁTOLIGANDOM

Filip Zechel, Peter Schwendt, Jozef Tatiersky, Juraj Filo, Róbert Gyepes

Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta,
Univerzita Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4

zechel2@uniba.sk

Úvod

Biologický význam vanádu pre niektoré morské organizmy (riasy, ascídie či niektoré ploskulice) je spätý s obsahom vanádu v morskej vode – vanád je v nej po molybdéne druhým najzastúpenejším d-prvkom ($c_V \approx 30$ nmol/L). Medzi dôležité vlastnosti vanádu taktiež patrí podobnosť aniónu $H_nVO_4^{(3-n)-}$ a $H_nPO_4^{(3-n)-}$ pri fyziologických podmienkach. Práve táto podobnosť je kľúčová pre imitovanie funkcie inzulínu [1].

Zlúčeniny pentakoordinovaného vanádu(V) s trigonálnobipyramidálnou geometriou prejavujú inhibičné účinky voči reakciám, ktoré by za normálnych okolností prebiehali za prítomnosti tetraedrického fosforečnanového aniónu; tieto vlastnosti boli prvý krát pozorované počas inhibície ribonukleázy uridínovým komplexom vanádu. Vhodnými ligandmi na prípravu komplexov s pentakoordinovaným atómom vanádu sú aj anióny α-hydroxykarboxylových kyselín. Zloženie systémov vanád(V)—α-hydroxykarboxyláto ligandy vo vodných roztokoch je však zložitejšie než zloženie systémov obsahujúcich namiesto α-hydroxykarboxyláto ligandov dioláto alebo oxaláto ligandy. Z vodných roztokov vanádu s rôznymi α-hydroxykarboxylových kyselín boli pripravené koordinačné zlúčeniny s hodnotami $n(V) : n(L) = 1 : 1$; $2 : 2$; $3 : 2$ a $4 : 2$; kde L = α-hydroxykarboxyláto ligand [2],[3].

Experimentálna časť

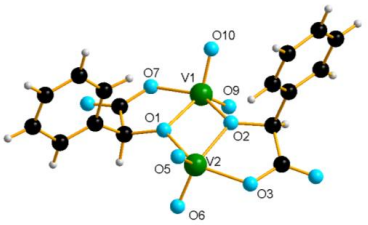
Študovali sme systém NR_4VO_3—H_2*mand*—rozpúšťadlo (kde *R* je *Me* = CH_3 alebo *Et* = C_2H_5, H_2*mand* = kyselina mandľová = 2-fenyl-2-hydroxyoctová) a vplyv rôznych koncentrácií ligandu, centrálneho atómu, hodnôt pH a rôznych rozpúšťadiel a teploty na zloženie systému. Pre H_2*mand* platí: L-H_2*mand* = (*S*)-H_2*mand*, D-H_2*mand* = (*R*)-H_2*mand*, DL-*mand* = *rac*-H_2*mand*.

Na roztokovú špeciáciu v systémoch KVO_3 (NMe_4VO_3)—DL-H_2*mand*—rozpúšťadlo sme využili ^{51}V NMR spektroskopiu. Ako rozpúšťadlá sme použili acetonitril, metanol a acetón zastúpené v rôznych pomeroch v kombinácii s vodou. Na úpravu pH sme použili roztoky HCl a KOH.

RTG štruktúrna analýza bola uskutočnená na prístrojoch Difraktometer Nonius KappaCCD a Bruker D8 VENTURE Kappa Duo (λ = 0,071073 nm, Mo-K_α) pri 120 K (**1**, **4**), resp. 150 K (**2**, **3**). Infračervené spektrá boli odmerané na prístroji Nicolet 6700 FTIR v KBr tablete, v nujolovej suspenzii a technikou ATR. Prvková analýza (C, H, N) bola urobená na prístroji Vario MICRO Cube. NMR spektrá boli merané pri 5 °C prístrojom VNMRS 600 MHz. Hodnoty pH sme upravovali s pomocou digitálneho pH metra Radelkis OP-211/1.

Výsledky a diskusia

Zo systému NR_4VO_3—H_2*mand* (L- alebo DL-)—H_2O—acetón sme kryštalizáciou pri −20 °C bez úpravy pH pripravili štyri koordinačné zlúčeniny s aniónmi typu V_2L_2, ktoré sme charakterizovali prvkovou analýzou, RTG štruktúrnou analýzou a IČ spektrami: (N*Me*$_4$)$_2$[V_2O_4(DL-*mand*)$_2$] (**1**), (N*Me*$_4$)$_2$[V_2O_4(L-*mand*)$_2$]·H_2O (**2**), (N*Et*$_4$)(N*Me*$_4$)[V_2O_4(DL-*mand*)$_2$] (**3**) a (N*Et*$_4$)$_2$[V_2O_4(L-*mand*)$_2$]·H_2O (**4**). V kryštálových štruktúrach všetkých pripravených látok sa nachádza dvojjadrový komplexný anión typu V_2L_2 obsahujúci atómy vanádu(V) s koordinačným číslom 5.



Obr. 1. Komplexný anión $[V_2O_4(L\text{-}mand)_2]^{2-}$ je prítomný vo všetkých pripravených látkach.

Látky (**1**) a (**3**) obsahujúce v ich štruktúrach oba enantioméry mandelátoligandu kryštalizujú v centrosymetrickej priestorovej grupe $P2_1/c$ (č. 14). Látky (**2**) a (**4**), ktoré obsahujú v štruktúrach iba L-mandelátoligand kryštalizujú v necentrosymetrických priestorových grupách: $P2_12_12_1$ (č. 19) (**2**) a $P2_1$ (č. 4) (**4**).

Pri štúdiu roztokov sme pozorovali závislosť δ_V častice V_2L_2 v ^{51}V NMR spektrách od zloženia rozpúšťadla: zatiaľ čo vo vode je to −534 ppm, v prevažne acetónovom roztoku s malým množstvo vody má chemický posun hodnotu −510 ppm. V roztoku je častica V_2L_2 dominantná pri pomere c(V) : c(L) = 1 : 2 pri pH 5,4 – 6,0; pri iných hodnotách pH sú dominantné rôzne vanadičnanové anióny.

Záver

Podarilo pripraviť štyri nové látky, ktoré sme charakterizovali RTG štruktúrnou analýzou, infračervenou spektroskopiou a prvkovou analýzou. Našou prácou sme objavili optimálne podmienky, pri ktorých je v roztoku dominantnou častica typu V_2L_2. V súlade s týmito podmienkami boli pripravené aj zlúčeniny (**1** – **4**).

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0507/17.

Literatúra

[1] Rehder, D. Chem. Unserer. Zeit. **2010**, 44, 322-321.

[2] Hati, S.; Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B.; Tracey, A. S. Inorg. Chem. **2001**, 40, 6258-6265.

[3] Gáliková, J.; Schwendt, P.; Tatiersky, J.; Tracey, A. S.; Žák, Z. Inorg. Chem. **2009**, 48, 8423-8430

Teplotne indukovaný spin crossover v komplexoch železa s benzimidazolylpyridínovými ligandami

Bc. Alexandra Šagátová, doc. Ing. Ivan Šalitroš PhD.

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

sagatova.alexandra@gmail.com

Úvod

Výskumná činnosť bola zameraná na prípravu železnatých koordinačných zlúčenín s **2-(pyridín-2-yl)-1H-benzimidazolovými *(L1)*** ligandami. V dôsledku štruktúry centrálneho atómu a ligandov bol očakávaný paramagnetický charakter železnatého katiónu, s možnosťou dosiahnutia teplotne indukovaného spin crossover efektu. Magnetické vlastnosti boli vyjadrené produktovou funkciou χT vs. T a merané pomocou MPMS SQUID magnetometra. V prípade Curieho správania bola meraná aj poľová závislosť funkcie typu M_{mol} vs. B v dvoch rôznych teplotných stavoch. Štruktúra koordinačných zlúčenín bola potvrdená spektrálnymi technikami.

Ligand použitý v komplexootvorných reakciách možno popísať ako planárnu látku so silnou aromaticitou, ktorá vznikla reakciou; *nadb* pyridín-2-karboxylovej kyseliny s 1,2-diamínbenzénom v prostredí kyseliny fosforečnej a to na olejovom kúpeli pri teplote 180°C po dobu 24 hod. Surová reakčná zmes bola zrážaná vo vodnom kúpeli za pomoci K_2CO3, čistená aktívnym uhlím a opätovne vyzrážaná v acetóne za vzniku bieleho kryštalického produktu. K zlepšeniu rozpustnosti bola vykonaná substitúcia benzénového jadra -nitro skupinou, v prostredí kyseliny sírovej s pomerom nitračnej zmesi 3:2 (H_2SO_4 : HNO_3). Reakcia **(5-nitro-1H-benzimidazol-2-yl)pyridínu *(L2)*** bola chladená na ľadovom kúpeli po dobu 4 hodín a následne vyzrážaná vo vodnom roztoku neutralizáciou K_2CO_3. Čistota produktu bola zabezpečená rekryštalizáciou v acetón a vysušená na vzduchu. Všetky koordinačné zlúčeniny boli pripravené v acetónovom alebo acetonitrilovom prostredí, pri teplote 80°C so stechiometriou 3:1. Počas reakcie bola zabezpečená inertná atmosféra prechodom plynného dusíka po dobu jednej hodiny. Príslušná železnatá soľ bola pripravená *in-sittu* v metanolovom roztoku dvoch ekvivalentov striebornej alebo sodnej soli príslušného aniónu. V prípade koordinačných zlúčenín **[Fe*(L2)*$_3$](ClO$_4$)$_2$** a **[Fe*(L2)*$_3$](CF$_3$SO$_3$)$_2$** boli ich reakčné roztoky rubínovo červenej farby, kým **[Fe*(L2)*$_3$](BPh$_4$)$_2$** bol tmavo zelený. Po uplynutí pol hodiny bol prívod dusíka odstavený a reakcia bola miešaná štyri hodiny. Roztok komplexu bol kryštalizovaný metódami izotermického odparovania rozpúšťadla z roztoku pri laboratórnej aj zníženej teplote ako aj za použitia difúznej techniky kryštalizácie. Pary rozpúšťadla (dietyléter, bis(izopropyl)éter alebo terc-butyl-metyléter) časom difundovali do roztoku komplexu, čím sa znižovala jeho rozpustnosť a podporovali jeho kryštalizáciu.

Výsledky a diskusia

Koordinačné zlúčeniny **[Fe*(L2)*$_3$](ClO$_4$)$_2$** **[Fe*(L2)*$_3$](CF$_3$SO$_3$)$_2$** vykazovali teplotne indukovaný spin crossover prechod s teplotami prechodu $T_{1/2}$ =307 K a $T_{1/2}$ =235 K. Pre vzorku **[Fe*(L2)*$_3$](BPh$_4$)$_2$** bola meraná aj v poľová závislosť molovej magnetizácie M_{mol} pre dve rôzne teploty 2 K a 4,6 K. Teplotná závislosť χT vs. T potvrdila typický paramagnetický charakter zlúčeniny, ktorý avšak indikuje koexistenciu nízko- a vysokospinovej frakcie v celom meranom

intervale teplôt 2-300 K magnetickej charakterizácie. FTIR spektrum **2-(pyridín-2-yl)-1H-benzimidazolu *(L1)*** preukázalo výrazné signály deformačných vibrácií aromatických fragmentov, štiepených do dubletových pásov a to až do oblasti valenčných vibrácií C-H väzieb. Signál vibrácie O-H väzby sa v spektre taktiež prejavil ako intenzívny singlet. V prípade zlúčeniny **(5-nitro-1H-benzimidazol-2-yl)pyridínu *(L2)*** bola táto oblasť ovplyvnená signálom asymetrickej valenčnej vibrácie nitro skupiny 1,2,4 - substituovaného benzénu. Spektrá komplexového katiónu **[Fe*(L2)*$_3$]$^{2+}$** bolo možné rozlíšiť podľa aniónovej podstaty, pričom charakteristické signály zostali v spektre zachované. UV-VIS spektrum pre ***L2*** a všetky koordinačné zlúčeniny preukázali podobné absorpčné krivky, ktorých maximá absorpcie poukazujú na prechod väzbových aj neväzbových elektrónov ligandu, pričom prechody rámci centrálneho atómu pozorované minimálne. Hydratácia ligandu bola potvrdená aj prvkovou elementárnou analýzou.

Záver

Spinových prechod bol nameraný pre železnatý kation stabilizovaný chloristanovým a triflátovým aniónom. V prípade chloristanového analógu bola nameraná teplota spinového prechodu v oblasti izbových teplôt, čo poukazuje na zvýšenie magnetickej aktivity stabilizovanej pri izbovej teplote. Podobné správanie bolo pozorované pre triflátový analóg, ktorého teplota spinového prechodu bola len o tri desiatky nižšia a v tomto prípade sú pozitívne vyhliadky k dosiahnutiu absolútnej štruktúry. Tetrafenylboritanový anión bol taktiež súčasťou série komplexov a pri tejto zlúčenine nedošlo k zmene energetickej zmene valenčnej vrstvy centrálneho atómu, nakoľko štyri fenylové skupiny jedného boritanového aniónu poskytli vysoký diamagnetický príspevok k celkovej celkovej magnetickej susceptibilite.

Poďakovanie

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

HYDROGENACE FLUOROGRAFITU A FLUOROGRAFENU - PŘÍPRAVA VYSOCE HYDROGENOVANÉHO GRAFENU

Markéta Bašusová, Vlastimil Mazánek, Zdeněk Sofer

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

basusova.marketa@seznam.cz

Úvod

Fluorografen a grafan jsou dva stechiometrické deriváty grafenu, konkrétně plně fluorovaný a plně hydrogenovaný grafen. Na rozdíl od grafenu, tyto dva deriváty mají poměrně široký zakázaný pás a vykazují hydrofobní charakter. Mohou tedy nalézt uplatnění v mikroelektronice nebo přípravě hydrofobních povrchů. Grafen je chemicky velmi stabilní, a proto je přímá hydrogenace grafenu velmi náročná a často vede pouze k parciální hydrogenaci. [1] Fluorografen se naproti tomu ukázal být poměrně reaktivní díky přítomnosti silně polární C-F vazby, a proto může být vhodnějším prekurzorem pro přípravu různých derivátů grafenu.[2] Fluorografen byl v poslední době modifikován například použitím Grignardových činidel či zavedením hydroxylových skupin.[3-4] Plně fluorovaný grafen je možné připravit několika způsoby, jako nejúčinnější se jeví přímá fluorace grafenu pomocí elementárního fluoru. Další možností je mechanická exfoliace fluorografitu.

Tato práce byla zaměřena na substitucích vodíku za fluor. Byly vyzkoušeny čtyři typy hydrogenace na fluorografenu a dále na jeho objemovém ekvivalentu - fluorografitu. Hlavním cílem této práce bylo studium reaktivity polárních C-F vazeb a porovnání reaktivity fluorografitu a fluorografenu pro přípravu vysoce hydrogenovaného grafenu.

Experimentální část

Jako výchozí materiál byl použit fluorografen, který byl připraven fluorací termicky redukovaného grafenu, a dále byl použit komerčně dostupný fluorografit. Tyto dva materiály byly hydrogenovány pomocí čtyř reakcí. Jako zdroje protonu sloužili $LiAlH_4$, naftalenid sodný, ethylendiamin a voda. Připravené vzorky byly studovány z hlediska úspěšnosti hydrogenace, dále byla srovnávána míra exfoliace mezi použitými prekurzory.

Výsledky a diskuze

Morfologie vzorků byla studována pomocí SEM, STEM a HR-TEM. Bylo zjištěno, že vzorky odvozené z fluorografitu vykazují nižší stupeň exfoliace než vzorky odvozené od fluorografenu. Díky větší ploše povrchu byl ve většině případů fluorografen reaktivnější než fluorografit, což vedlo k navázání vyššího množství vodíku. Pouze u reakce s naftalenidem sodným vykazoval vzorek z fluorografitu podobný obsah vodíku jako jeho protějšek z fluorografenu. Dále bylo zjištěno, že vzorky připravené z fluorografitu vykazovaly obecně vyšší tepelnou stabilitu oproti vzorkům fluorografenu. Obecně byly pozorovány vyšší elektrické kapacity u vzorků s nižším stupněm hydrogenace, což souvisí s vyšší konduktivitou hydrogenovaných grafenů.

U vzorků byly následně studovány základní elektrochemické vlastnosti: stabilita a heterogenní přenos elektronů. A následně bylo zkoumáno jejich potenciální využití v katalýze a jako elektrodový materiál do kondenzátorů.

Závěr

Birchova reakce na fluorografenu se ukázala jako nejvhodnější metoda hydrogenace. Připravené nanomateriály mohou být použité jako elektrodové materiály v kondenzátorech, pro přípravu kompozitních materiálů pro elektrokatalýzu nebo jako substrát pro lipofilní enzymy. Dále by částečnou hydrogenací fluorografenu bylo možné připravit derivát, který bude obsahovat kovalentně vázaný vodík i fluor. A tedy by bylo možné připravit vrstevnatý materiál s laditelnou šířkou zakázaného pásu, a tedy i vodivostí.

Poděkování

Tato práce byla finančně podpořena grantem Grantové agentury České republiky (GACR No. 16-05167S).

Literatura

1. (a) Eng, A. Y. S.; Poh, H. L.; Šaněk, F.; Maryško, M.; Matějková, S.; Sofer, Z.; Pumera, M., Searching for Magnetism in Hydrogenated Graphene: Using Highly Hydrogenated Graphene Prepared via Birch Reduction of Graphite Oxides. *ACS Nano* **2013,** *7* (7), 5930-5939; (b) Elias, D. C.; Nair, R. R.; Mohiuddin, T. M. G.; Morozov, S. V.; Blake, P.; Halsall, M. P.; Ferrari, A. C.; Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S., Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* **2009,** *323* (5914), 610-613.
2. Yang, Y.; Li, Y.; Huang, Z.; Huang, X., (C1.04H)n: A nearly perfect pure graphane. *Carbon* **2016,** *107*, 154-161.
3. Mazánek, V.; Libánská, A.; Šturala, J.; Bouša, D.; Sedmidubský, D.; Pumera, M.; Janoušek, Z.; Plutnar, J.; Sofer, Z., Fluorographene Modified by Grignard Reagents: A Broad Range of Functional Nanomaterials. *Chemistry – A European Journal* **2017,** *23* (8), 1956-1964.
4. Tucek, J.; Hola, K.; Bourlinos, A. B.; Blonski, P.; Bakandritsos, A.; Ugolotti, J.; Dubecky, M.; Karlicky, F.; Ranc, V.; Cepe, K.; Otyepka, M.; Zboril, R., Room temperature organic magnets derived from sp(3) functionalized graphene. *Nat. Commun.* **2017,** *8*, 12.

Anorganické technológie

SYNTHESIS AND THERMAL STABILITY OF HYDROXYAPATITE

Lenka ŠIMKOVÁ, 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

Introduction

The cause of the enlargement of phosphate pigments is strict hygienic and environmental limits, which demand the replacement of toxic lead and chromate pigments with nontoxic effective pigments [1]. Hydroxyapatite [HAP, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] is a stable apatite compound [2]. Consequently, HAP was easily considered as a bioactive material for synthetic bone reimbursement due to its biocompatibility, and chemical and biological affinity with bony tissue [3].

The normal form of HAP is the hexagonal crystal structure, $P6_3/m$ space group, with Ca/P ratio 1.67 [4]. It is known that the optimum Ca/P molar ratio must be 1.667. However one of the major problems related to HAP processing is the low stability of HAP at temperatures near to the sintering range, which is attributed to aberration from the ideal Ca/P ratio [6]. In addition, a lot of factors contribute to complicating the picture: sample structure, particle size, purity, powders surface condition, and particles aggregation can support undesirable decompositions and phase transitions [7]. In consequence, several compounds can be formed such as oxyapatite (OHA), oxyhydroxyapatite (OHAP), β-tricalcium phosphate (β-TCP), calcium oxide and tetracalcium phosphate (T-TCP) [8, 9].

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

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. The next step was to choose the precipitation condition (Ca/P ratio; pH, precipitation speed) for the synthesis of hydroxyapatite. The prepared powders were aged during 24 hours, filtered, washed and dried at 80 °C for 6 h. Characterization of the prepared powders was performed by SEM, XRD and DTA/TG analysis.

The morphology of the prepared powder was determined by electron microscope equipped with an IXRF Systems analyzer and a Gresham Sirius 10 detector (Joel Inc., USA). The phase composition of the powdered materials was determined using diffractometer MiniFlex 600 (Rigaku, Japan). The thermal behavior of studied compounds was followed by simultaneous thermal analysis using the STA 449C Jupiter (NETZSCH, Germany) which allows simultaneous registration of the thermoanalytical curves TG and DTA.

Results and discussion

From the result of the SEM analysis of prepared samples, hydroxyapatite phase was formed as nanocrystalline whose the size and shape of crystals depend on the Ca/P ratio (Ca/P = 1 needle-shaped shapes are identified, Ca/P = 1.67 – tabular plates, Ca/P = 3 - needle-like shapes, tabular and bulky

formations) and pH (pH = 7 - larger and thinner particles, pH = 12 - larger and smaller particles) and does not depend on the precipitation rate.

The phase composition of the samples was resoluted by XRD analysis. Two distinct structures of hydroxyapatite have been identified: monoclinic (space group $P2_1/b$) and hexagonal (space group $P6_3/m$) system.

By DTA/TG analysis, the impact of Ca/P ratio was proven. There is a consensus that the thermal behavior of HAP occurs in a 4 step process including dehydroxylation and decomposition. Dehydroxylation included the loss of water, which proceeds via the formation of oxyhydroxyapatite (OHAP) and oxyapatite (OHA). Decomposition of OHA continues to form secondary phases such as tricalcium phosphate (β-TCP) and tetracalcium phosphate (T-TCP) [10].

Conclusion

The selected synthesis conditions are suitable for the formation of hydroxyapatite phase. By SEM analysis, the effect of Ca/P ratio on sample particles was proven (different shape and size). The phase composition of the samples was determined by XRD analysis (two distinct structures have been identified: monoclinic and hexagonal). By DTA/TG analysis, the effect of Ca/P ratio was proven. Thermal stability of HAP occurs in a 4 step process involving dehydroxylation and decomposition. Decomposition of OHA then proceeds to form β-TCP and T-TCP.

Acknowledgments:
This work has been supported by University of Pardubice (SGS_2018_007).

Literature

[1] Kalendová A. Technologie nátěrových hmot I, Univerzita Pardubice (2003).
[2] Yang Y.H.; Liu C.H.; Liang Y.H.; Lin F.H,; Wu K.C.W. J. Mater. Chem. B **2013**, 1, 2447.
[3] Jarcho M.; Bolen C.H.; Thomas M.B.; Bobick J.; Kay J.F.; Doremus R.H. J. Mater. Sci. **1976**, 11, 2027.
[4] Meejoo S.; Maneeprakorn W.; Winotai P. Thermochim. Acta. **2006**, 447, 115.
[5] Kumta P.N.; Sfeir C.; Lee D.-H.; Olton D.; Choi D. Acta. Biomater. **2005**, 1, 65.
[6] Wang P.E.; Chaki T.K. J. Mater. Sci-Mater. M. **1993**, 4, 150.
[7] Tampieri A.; Celotti G.; Szontagh F.; Landi E. J. Mater. Sci-Mater. M. **1997**, 8, 29.
[8] Savino K.; Yates M.Z. Ceram. Int. **2015**, 41, 8568.
[9] Sun R.; Chen K.; Liao Z.; Meng N. Mater. Res. Bull. **2013**, 48, 1143.
[10] Chetty A.; Wepener I.; Marei M.K. Nov. Scie. Publis. **2013**, 1, 164.

PŘÍPRAVA SMĚSNÝCH OXIDICKÝCH PIGMENTŮ

Patrik VAŠKO, Lenka ŠIMKOVÁ, Petra ŠULCOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Doubravice 41, 532 10 Pardubice, Česká Republika
E-mail: st45484@student.upce.cz

Úvod

Pigmenty jsou barevné práškové látky, které mají po aplikaci do vhodného prostředí krycí, vybarvovací nebo jiné speciální schopnosti. Tato prostředí se označují jako pojiva a řadí se mezi ně plasty, nátěrové a stavební hmoty, glazury, smalty a další materiály. V posledních letech se zpřísnily ekologické normy, a tak se řada dosud známých a používaných pigmentů stala nevyhovujícími. Jedná se o pigmenty, které obsahují Pb, Cd, Sb, Cr^{6+} a další [1].

Jeden z nejznámějších a nejstarších pyrochlorových pigmentů je Neapolský žluť ($Pb_2Sb_2O_7$). Vzhledem k tomu, že obsahuje toxicky nevyhovující prvky, tak je snaha o jeho náhradu. Další zajímavé žluté pigmenty jsou založeny na sloučeninách Pb a Cd ($PbCrO_4$, CdS), ale kvůli své toxicitě byly staženy z trhu a je snaha o jejich náhradu především sloučeninami pyrochloru s obsahem prvků vzácných zemin [2]. Pyrochlor má obecný vzorec $A_2B_2O_7$ a jeho velkou výhodou je možnost chemické substituce na místech A a B širokou škálou prvků, nejčastěji ionty vzácných zemin, přechodné kovy a další [3]. Pyrochlorové pigmenty jsou zajímavé svou katalytickou aktivitou a vysokou termickou stabilitou do 2000 °C [2].

Předkládaný příspěvek je zaměřen na syntézu oxidických pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$, které by mohly najít praktické uplatnění jako pigmenty pro vybarvování organických pojiv a keramických glazur. Cílem bylo prozkoumat barevné možnosti sloučenin v závislosti na teplotě výpalu a proměnném obsahu Bi a Y při aplikaci do organického pojiva a keramické glazury.

Experimentální část

Směsné oxidické pigmenty typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$, kde x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25, 1.50, 1.75, 2.0, byly připraveny klasickým keramickým způsobem. Připravené reakční směsi byly podrobeny výpalu v teplotním intervalu 850 až 1050 °C (po 50 °C) po dobu 3 hodin s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojiva a keramické glazury a následně byla proměřena jejich barevnost na spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA). Barva vzorku byla vyhodnocena v barevném prostoru CIE L*a*b* [1].

Dále byla měřena velikost částic pigmentů na přístroji Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments, Ltd., VB). Přístroj byl propojen s počítačem, a tak byly získány informace o velikosti částic v systému, a to v podobě hodnot d_{10}, d_{50}, d_{90} a parametru span. Byla také provedena difrakční analýza všech vzorků pigmentu pomocí XRD přístroje Rigaku Miniflex 600 (Rigaku, USA). Měření bylo provedeno v rozsahu od 10° do 80° (pro úhel 2Θ).

Výsledky a diskuze

Byly naměřeny hodnoty barevných souřadnic L*, a*, b* včetně cylindrických souřadnic S a H°. Pigmenty, které byly vypáleny při teplotě 1050 °C a byly aplikované do organického pojiva mají barevný odstín světle žlutý až žluto-oranžový. Nejžlutější pigment je x = 0,25 společně s pigmentem x = 0. Všechny pigmenty vypálené při teplotě 1050 °C a následně aplikované do keramické glazury mají slabě žlutý odstín, pouze pigment x = 2 má bílý odstín. V keramické glazuře jsou pigmenty světlejší než v organickém pojivu.

Střední velikost částic pigmentů d_{50} vypálených při teplotě 1050 °C je v intervalu 0,81 μm – 6,72 μm. Pigmenty jsou vhodné pro aplikaci do organického pojiva i do keramické glazury vzhledem ke své velikosti částic.

Z celé řady pigmentů vypálených při teplotě 1050 °C byl pouze jeden připraven jako jednofázový systém, a to pigment $BiYCe_2O_7$.

Závěr

Cílem práce bylo najít vhodný pigment, který by našel praktické uplatnění jako pigment pro vybarvování organických pojiv a keramických glazur. V předkládané práci byly prozkoumány pigmenty typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ v závislosti na teplotě výpalu a proměnném obsahu Bi a Y. Barevně nejzajímavější jsou po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury pigmenty vypálené při teplotě 1050 °C. Po aplikaci do organického pojiva mají žlutý až žluto-oranžový odstín s poměrně velkou sytostí. Barevně nejzajímavější je pigment $Bi_{1,75}Y_{0,25}Ce_2O_7$, který je nejsytější a také nejžlutější. Naopak barevně nejméně zajímavý je pigment $Y_2Ce_2O_7$, který má bílý odstín.

U všech pigmentů byla také proměřena velikost částic, ze které vyplývá, že pigmenty se hodí pro aplikaci do organického pojiva i do keramické glazury. Pomocí difrakční analýzy bylo také zjištěno fázové složení jednotlivých pigmentů. Pouze jediný pigment byl připraven jako jednofázový, a to pigment $BiYCe_2O_7$.

Poděkování

Tato práce byla podporována Univerzitou Pardubice SGS_2018_007.

Literatura

[1] Šulcová P., Dohnalová Ž. *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. Univerzita Pardubice, Pardubice, 2015.

[2] Stránská L. *Syntéza a studium oxidických sloučenin lanthanoidů*, disertační práce, Univerzita Pardubice, Pardubice 2015.

[3] Subbramanian M., Aravamudan G., Subba Rao G. Oxide pyrochlores, Progress in Solid State Chemistry. 1983, 15(2), 55-143.

VYFARBOVANIE ANODICKY OXIDOVANÉHO HLINÍKA NA BÁZE CÍNU

Barbora Šopová, Matilda Zemanová

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

b.sopova@gmail.com

Úvod

V posledných rokoch rastie používanie vyfarbeného eloxovaného hliníka, napríklad v architektúre. Elektrolytické vyfarbovanie zahŕňa konvenčnú anodickú oxidáciu zvyčajne v roztoku kyseliny sírovej. Vyfarbovanie sa realizuje v kúpeli obsahujúcom roztok soli kovu a medzi pracovnou elektródou a vhodnou protielektródou prechádza striedavý prúd. V týchto podmienkach sú častice kovu alebo oxidu kovu ukladané na dne pórov anodického povlaku a pôsobia ako rozptyľovacie centrá pre svetlo. Farebný a hĺbkový odtieň závisí od uloženého kovu a použitých podmienok počas vyfarbovania, avšak väčšina kovov produkuje čierne alebo bronzové odtiene.

Cieľom práce bolo skúmanie podmienok vyfarbovania anodicky oxidovaného hliníka v elektrolyte obsahujúcom soli cínu a na základe získaných výsledkov určiť optimálne podmienky vyfarbovania pre dosiahnutie kvalitných čiernych povlakov.

Experimentálna časť

Prvým krokom bola príprava vzoriek nasekaním hliníkového plechu na veľkosť 4 x 7 cm. Povrch vzoriek sa podroboval chemickým predúpravám, ktoré pozostávali zo 4 krokov. Všetky sa uskutočňovali rovnakú dobu a po každom z nich sa vzorky opláchli pod úžitkovou vodou v ekvivalentnom čase.

Po chemickej predúprave vzoriek nasledovala anodická oxidácia, ktorá sa uskutočňovala v kyseline sírovej v prítomnosti jednosmerného prúdu po dobu 20 minút.

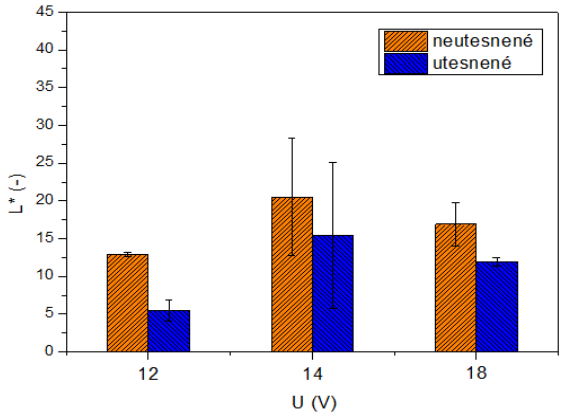
Po anodickej oxidácii nasledoval proces vyfarbovania v elektrolyte obsahujúcom soli cínu prostredníctvom striedavého prúdu, pričom sa sledovali rôzne parametre procesu, ako napr. čas vyfarbovania, použité napätie, vzdialenosť medzi elektródami, typ použitej protielektródy, plocha používanej protielektródy a vplyv miešania elektrolytu.

Po vyfarbovaní sa vzorky utesnili hydrotermálnou metódou po dobu 10 minút. Vzorky sa na záver usušili sušičom z oboch strán.

Kvalita vzniknutých povlakov sa hodnotila pomocou spektrokolorimetra, ktorý poskytoval parametre $L^*a^*b^*$. Cieľom bolo dosiahnutie kvalitných čiernych povlakov, t. j. aby parameter L^* bol čo najnižší. Meranie spektrokolorimetrom sa uskutočňovalo dvakrát, a to prvýkrát po vyfarbovaní a usušení vzoriek a druhýkrát po utesnení a usušení vzoriek.

Výsledky a diskusia

Výsledky práce sú zhrnuté v niekoľkých grafoch, ktoré zobrazujú závislosť parametra L^*, ako hodnotenie kvality vzniknutých povlakov, od sledovaného parametra procesu vyfarbovania.



Obrázok 1 Hodnoty kritéria kvality vyfarbovania pre vzorky vyfarbované pri nasledujúcich podmienkach: elektróda 316 (Cr, Ni, Mo), pomer plôch vzorky ku elektróde 2:1, medzielektródová vzdialenosť 3,5 cm, t=9 min, miešanie 700 rpm a meniace sa napätie

Záver

Anodická oxidácia vzoriek hliníka sa realizovala v roztoku kyseliny sírovej. Na základe výsledkov procesu vyfarbovania sa zistilo, že pre vznik homogénneho, kvalitného čierneho povlaku, je optimálne použitie nasledujúcich parametrov:

- čerstvý elektrolyt,
- čas vyfarbovania 9 minút,
- napätie 12 V,
- elektróda, ktorá má väčšiu plochu než vyfarbovaná vzorka - pomer plôch vzorky ku elektróde 1:2,
- malá medzielektródová vzdialenosť, konkrétne 2 cm.

Kvalitu vyfarbovania pozitívne ovplyvňuje utesnenie vzoriek.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0792/17 a tiež vďaka realizácii projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch – Etapa II, číslo: 26240120021, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Švač, V.; Kováč, J. 2009. Korózia kovov a protikorózna ochrana. [online]. Košice: Technická univerzita v Košiciach. **2009**. Dostupné na internete: https://www.sjf.tuke.sk/transferinovacii/pages/archiv/transfer/15-2009/pdf/218-221.pdf

[2] Brace, A.W.; Sheasby, P.G. The technology of Anodizing Aluminium. 2. vydanie. England: Technicopy Ltd. **1979**, 321.

POVRCHOVÉ ÚPRAVY KOVOVÝCH SUBSTRÁTOV V AUTOMOBILOVOM PRIEMYSLE

Tatiana Galicová, Matilda Zemanová

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

tatianka.galicova@gmail.com

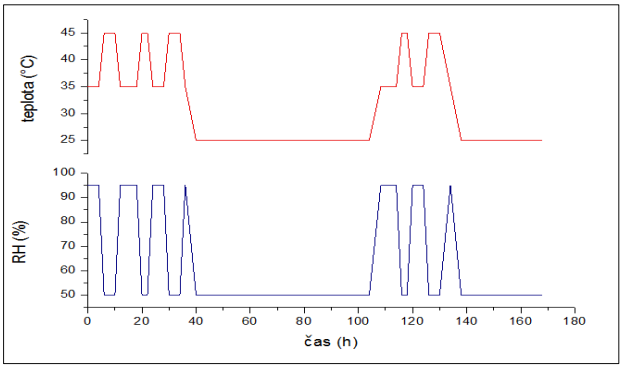
Úvod

Priemernú hmotnosť osobného automobilu tvorí z 55-60 % oceľ a zliatiny hliníka a v menšej miere zliatiny horčíka. Tieto materiály sú citlivé na zmeny vonkajšieho prostredia a podliehajú korózii, ktorú nemožno zastaviť, no možno ju spomaliť. Aby však boli zvolené vhodné protikorózne opatrenia, je nutné poznať faktory, ktoré tento dej spôsobujú, a taktiež aj fyzikálno-chemické vlastnosti používaného kovu.

Jednou z najpoužívanejších metód protikoróznej ochrany je ochrana povlakmi. Veľmi často je používané zinkové pokovovanie výrobku, fosfátovanie a následné nanesenie organického náteru. Po aplikovaní všetkých ochranných povlakov je materiál testovaný normovanými urýchlenými koróznymi skúškami. Na testovanie odolnosti výrobkov bol v tejto práci použitý štandard Scania STD4319. [1,2]

Experimentálna časť

Všetky vzorky boli podrobené cyklickému koróznemu testu, ktorého týždenný režim je uvedený v obrázku 1.



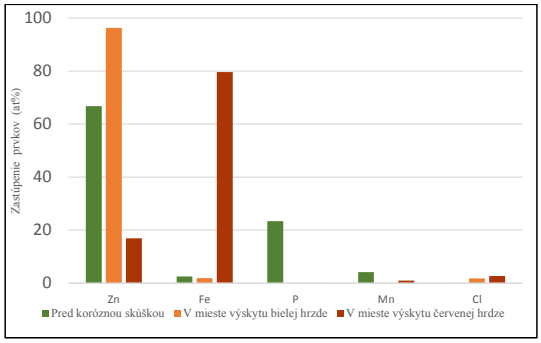
Obr. 1: Teplotný režim a režim vlhkosti počas jedného týždňa testu

Výsledky a diskusia

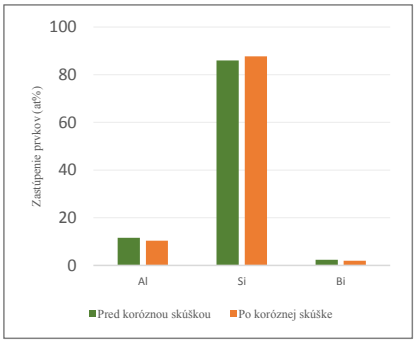
V tejto práci sa skúmala morfológia a zloženie povrchov materiálov používaných v automobilovom priemysle. Na testovanie koróznej odolnosti materiálu cyklickou koróznou

skúškou bol použitý štandard Scania STD4319. Korózny test mal celkové trvanie 6 týždňov a po každom týždni bola vizuálne analyzovaná miera poškodenia výrobku koróziou. Vzorky (od Dodávateľa 1), ktorých povrch bol upravený len fosfátovaním, boli už po prvom týždni cyklického korózneho testu napadnuté bielou hrdzou a po dvoch týždňoch bol pozorovaný aj výskyt červenej hrdze. Na povrchu výrobku ošetrenom kataforézou sa za nami skúmaný čas neudiali žiadne zmeny. Vzorky (od Dodávateľa 2) boli taktiež napadnuté bielou koróziou už po týždňovej expozícii v koróznej komore, no k ďalšiemu poškodeniu už počas trvania testu nedošlo. Táto vzorka nebola podrobená ďalšej analýze. Vzorky odobraté z výrobku pred a po cyklickej koróznej skúške boli analyzované pomocou metalografických výbrusov a EDX (Obr. 2 a 3).

Výsledky röntgenovej mikroanalýzy sa zhodujú s výsledkami vizuálneho pozorovania a sú v dobrej korelácii s metalografickými výbrusmi.



Obr. 2: Zastúpenie prvkov na povrchu vzorky ošetrenej fosfátom pred a po cyklickej koróznej skúške



Obr. 3: Zastúpenie prvkov na povrchu vzorky ošetrenej zinkom s KTL pred a po cyklickej koróznej skúške

Záver

Cieľom tejto práce bolo pozorovanie morfológie a zloženia povrchov materiálov používaných v automobilovom priemysle. Zistili sme, že pri správnom nanesení, zabezpečuje kataforetická úprava kvalitnú ochranu proti korózii.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0792/17 a tiež vďaka realizácii projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch – Etapa II, číslo: 26240120021, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Chovancová, M.; Fellner, P.; Špirk, E. a kol. Základy korózie a povrchovej úpravy materiálov. Bratislava: Nakladateľstvo STU, **2010**.

[2] Lebozec, N.; Thierry, D. Materials and Corrosion. **2010**, 61, 845-850.

MIKROBIÁLNA KORÓZIA ZINKU V PRÍTOMNOSTI FOSFORU

Martina Balážová, Matilda Zemanová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Radlinského 9, 81237, Bratislava

martina.balazova18@gmail.com

Úvod

Korózia je fyzikálnochemická interakcia medzi materiálom (kovom) a prostredím, v ktorom sa materiál nachádza. Jej výsledkom je trvalá chemická zmena materiálu, ktorý mení svoje chemické, mechanické a fyzikálne vlastnosti. Znehodnotenie materiálu nazývame aj deteriorácia. Koróziu, ktorú spôsobujú alebo ovplyvňujú mikroorganizmy (baktérie, huby, riasy atď.) nazývame mikrobiálna korózia (MIC) alebo biokorózia. V súčasnej dobe neustáleho rastu dopytu po priemyselných výrobkoch a s tým rastúcej priemyselnej výroby sú využívané kovy a ich zliatiny. Kovy a ich zliatiny sa využívajú v automobilovom, leteckom, strojárskom, elektrotechnickom a stavebníckom priemysle. Vhodná úprava materiálu pred vonkajšími vplyvmi vedie k predĺženiu ich životnosti, zníženiu nákladov spojených so servisom, opravami, výmenou alebo zvýšeniu efektívnosti daných materiálov. Kladie sa veľký dôraz na pôsobenie biokorózie najmä z ekonomického a ekologického hľadiska. Mikroorganizmy spolu s ich metabolitmi tvoria biofilm na povrchu kovu. Biofilm mení chemické zloženie povrchu kovu a tým môže spôsobiť urýchlenie alebo inhibíciu korózneho procesu. Aktivita mikroorganizmov v biofilme spôsobuje zmeny chemického zloženia prostredia, ktoré pôsobí na kov. Tým spôsobí aj fyzikálne zmeny materiálu. Mikroorganizmy, ktoré ovplyvňujú koróznu odolnosť materiálu, ovplyvňujú samotný vznik a rýchlosť korózných procesov. [1,2]

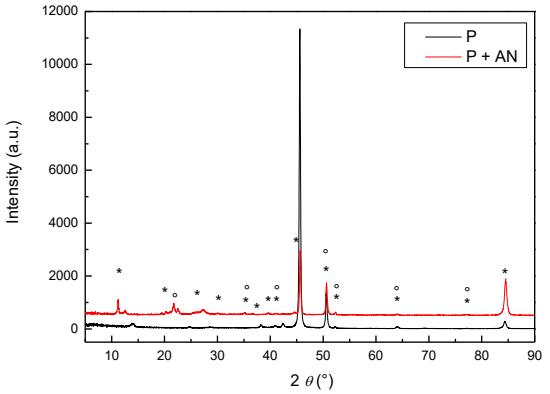
Hlavným cieľom tejto práce je skúmanie vplyvu fosforu na účinok mikrobiálnej korózie (MIC), ktorá bola spôsobená kmeňom mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* na zinkových povlakoch. Skúmanie vplyvu sa realizuje pomocou elektrochemických meraní, zmenou hmotnosti, meraním pH prostredia, vizuálnym hodnotením a metódami na charakterizáciu povrchu materiálu.

Experimentálna časť

Pri experimente sa používali viaceré metódy pre prípravu a spracovanie vzoriek. Tými metódami boli galvanické pokovovanie, príprava živných roztokov, kultivácia mikrobiálneho kmeňa vláknitej huby *Aspergillus niger*, inokulácia vzoriek hubou *Aspergillus niger*. Po skončení experimentu sa využili pri vyhodnotení vzoriek elektrochemické merania, meranie pH prostredia (živných roztokov), rontgenová mikroanalýza, skenovacia elektrónová mikroskopia a rontgenová difrakčná analýza. [3]

Výsledky a diskusia

Po ukončení experimentu sa meraním XRD analýzy identifikovali produkty nachádzajúce sa na povrchu zinkových povlakov (Obr. 1).



Obrázok 1: (*) – hopeit, (°) – šťavelan zinočnatý

Záver

Namerali sa elektrochemické charakteristiky zinkových povlakov, ktoré boli uložené v rôznych prostrediach, zaznamenala sa ich zmena hmotnosti a meralo sa pH prostredia. Ďalej sa hodnotili vizuálne zmeny a zaznamenali sa zmeny na povrchu zinkových povlakov metódami na hodnotenie kvality povrchov.

Možno konštatovať, že prítomnosť fosforu vplýva na účinok mikrobiálnej korózie. Fosfor spolu s *A. niger* pôsobí inhibične na oxidačno – redukčné reakcie, čiže znižuje rýchlosť koróznych procesov. Fosfor je primárny zdroj energie pre bunky, potrebný pre vznik ATP. ATP je zdrojom energie, čo potvrdili aj experimenty. Len v prítomnosti fosforu bola *A. niger* schopná tvoriť metabolity, a tým ovplyvňovať kvalitu korózneho procesu. Kompaktnosť vytvoreného biofilmu vplýva na zníženie koróznej rýchlosti materiálov v študovaných prostrediach.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0792/17 a tiež vďaka realizácii projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch – Etapa II, číslo: 26240120021, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Použitá literatúra

[1] Chovancová, M. a kol. Základy korózie a povrchovej úpravy materiálov. Bratislava: STU, **2010**.

[2] Benešová, J. a kol. Konzervování a restaurování kovů. Brno: Technické muzeum, **2011**.

[3] Balážová, M. Mikrobiálna korózia zinku v prítomnosti fosforu. Bratislava: STU, **2018**.

EELEKTROCHEMICKÉ ŠTÚDIUM HISTÓNU NA AMALGÁMOVEJ ELEKTRÓDE

Martina Dunajová, Miroslav Gál

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

m.dunajova@gmail.com

Úvod

V poslednej dobe sa v analytických metódach využíva tzv. zelená analytická chémia, ktorej cieľom je znížiť dopad analytickej chémie na životné prostredie. V súvislosti so životným prostredím je veľkým rizikom toxicita ortuti, vďaka ktorej došlo k obmedzeniu používania ortuťových elektród.

Ortuť sa tak nahradila iným, menej toxickým materiálom s užitočnými vlastnosťami. Takýmto materiálom môže byť napríklad amalgám, pretože je v podstate netoxický, má dobrú mechanickú stabilitu a jeho potenciálové okno je porovnateľné s HMDE. [1,2]

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bolo štúdium elektrochemického správania sa histónu H1 na leštenej striebornej amalgámovej elektróde pomocou elektrochemickej metódy square wave voltampérometrie. Sledovali sme vplyv jednotlivých parametrov: ako vplyv modulačnej amplitúdy E_a na výšku signálu, vplyv frekvencie f, vplyv koncentrácie c a vplyv zmeny potenciálového kroku E_{step} na výšku signálu.

Ďalším cieľom bolo pomocou cyklickej voltampérometrie, keďže hlavnou výhodou tejto metódy je vysoká citlivosť, rýchlosť a nenáročnosť merania, určiť plochu leštenej striebornej amalgámovej elektródy, kde sme sledovali redukciu z Cd^{2+} na Cd^0. Na to aby sme určili plochu elektródy sme využili Randles- Sevčíkovú rovnicu.

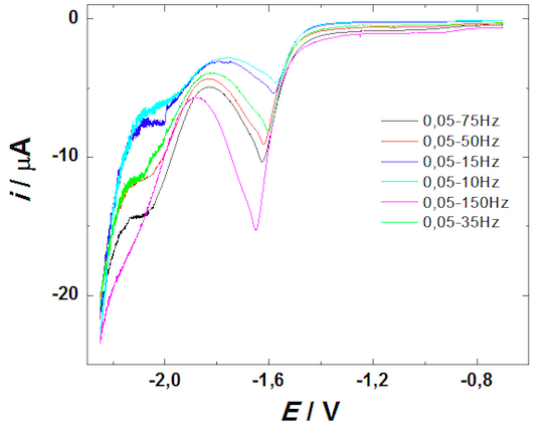
Výsledky a diskusia

Vo všetkých meraniach sme sledovali zmenu výšky a polohy píkov v závislosti od meniacich sa experimentálnych parametrov.

V squarewave voltampérograme si pík približne pri hodnote -1,5 až -1,7V nevšímame, pretože tento pík je spôsobený prítomnosťou striebra v amalgáme. Tento pík je preto výrazný, lebo môže dôjsť k reakciám na striebre. Všímame si pík pri veľmi negatívnych potenciáloch, približne pri hodnote -2,1V (Obr. 1).

Ďalej si môžeme všimnúť, že pri narastajúcej frekvencii je pík horšie viditeľný a pri frekvencii 150Hz už nie je viditeľný žiadny pík. Z toho vyplýva, že frekvencie väčšie ako 75Hz nie sú optimálne pre kvantitatívne a kvalitatívne stanovenie elektrochemickej reakcie.

Z grafických závislosti (Obr. 1) vyplýva, že v závislosti od nárastu frekvencie pozorujeme posun potenciálov v smere negatívnych potenciálov. Tento posun je charakteristický pre ireverzibilné reakcie, to znamená, že katalytické vylučovanie vodíka nie je reverzbilné. S rastom frekvencie narastá prúd a taktiež sa zväčšuje výška píkov. Tento záver je v súlade s teóriou o squarewave voltampérometrie.



Obr. 1: Squarewave voltampérogramy v závislosti od zmeny frekvencie *f*, E_a= 0,05V, scan rate = 50 mV/s, WE= p-AgSAE

Záver

Na základe elektrochemického štúdia vieme povedať, že leštená strieborná amalgámová elektróda je vhodná na stanovenie histónu H1 pomocou squarewave voltampérometrie, vzhľadom na to, že sme vedeli dobre určiť výšku píku, okrem niektorých prípadov, kedy pík nebol viditeľný.

Poďakovanie

Táto práca bola finančne podporená grantom Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-17-0149. Táto práca vznikla aj vďaka realizácii projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch – Etapa II, číslo: 26240120021, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Mikkelsen, Ø.; Schrøder, K.H. Amalgam Electrodes for Electroanalysis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, **2002**.
[2] Yosypchuk, B.; Barek, J. Crit. Rev. Anal. Chem. **2009**, 39, 189-203.

ŠTÚDIUM NÍZKOMOLEKULÁRNYCH PEPTIDOV POMOCOU ELEKTROCHEMICÝCH METÓD

Viktória Adzimová, Miroslav Gál

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav anorganickej chémie technológie a materiálov, Radlinského 9, 81237, Bratislava

vikyadzimova@gmail.com

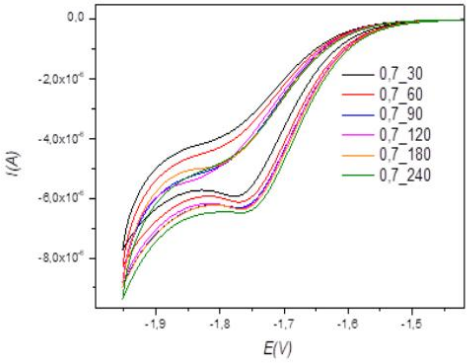
Úvod

Históny patria medzi nízkomolekulové proteíny. Spolu s DNA sa podieľajú na výstavbe chromatínu eukaryotických buniek. Cieľom tejto práce bolo popísanie elektrochemického správania sa histónu na ortuťovej elektróde. Pre náš experiment sme si zvolili histón H1. Použitou metódou bola cyklická voltampérometria (CV). Hlavnou výhodou tejto metódy je okrem rýchlosti a nenáročnosti merania aj použitie elektródy s vysokou citlivosťou, ktorá je schopná rozoznať na základe zmeny elektrochemického signálu aj nepatrné zmeny v správaní sa histónu, a teda aj malé odlišnosti štruktúry v prípade DNA reťazca. [1,2]

V tejto práci sme sledovali závislosť polohy a výšky píkov katalytického vylučovania vodíka od akumulačného času, akumulačného potenciálu a rýchlosti polarizácie elektródy (scan rate).

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bolo použitím metódy cyklickej voltampérometrie pozorovať zmeny v elektrochemickom správaní histónu H1 na ortuťovej elektróde, popísať vplyv meniacich sa experimentálnych parametrov (t_a, E_a, v) na polohu a výšku voltampérometrických píkov a zistiť, aký dej je riadiacim krokom elektródovej reakcie. Výstupom jednotlivých meraní boli cyklické voltampérogramy, ktoré sme následne vyhodnocovali (Obr. 1).



Obrázok 1. Cyklické voltampérogramy histónu H1 pri rôznych časoch akumulácie, t_a; E_a = -0.7 V vs RE.

Výsledky a diskusia

Vo všetkých meraniach sme sledovali zmenu výšky a polohy píkov v závislosti od meniacich sa experimentálnych parametrov (akumulačný čas, akumulačný potenciál, scan rate).

Pri zmene akumulačného času vidíme exponenciálny nárast výšky píku v závislosti od zvyšujúceho sa akumulačného času. Pri posúdení polohy píku (potenciál píku) sme si nevšimli žiadne výrazné zmeny spôsobené zvyšovaním akumulačného času.

Na polohu píku a ani na množstvo naadsorbovanej látky nemá zvyšujúci sa akumulačný potenciál výraznejší dopad. Pri sledovaní prúdu píku od akumulačného potenciálu si môžeme všimnúť pri E_a = *-1,5 V* odklon od rastúceho trendu. Výška píku použitím tohto akumulačného potenciálu prudko klesá.

Môžeme si všimnúť, že nárast výšky píku je pri zmene scan rate výraznejší ako pri ostatných vyššie opísaných parametroch. Pozorujeme, že zmena polarizačnej rýchlosti elektródy má isté obmedzenia. Pri vyšších rýchlostiach (30 *mV/s*) už na vykreslených cyklických voltampérogramoch nevidíme vykreslený pík, čo znamená, že pri vyšších rýchlostiach polarizácie elektródy je rýchlosť zmeny potenciálu elektródy vyššia ako rýchlosť samotného priebehu reakcie. Pre charakterizáciu elektródového deja je preto optimálne zvoliť si nižšie scan rate (2,5-15 *mV/s*).

Záver

Na základe vykreslených cyklických voltampérogramov vieme povedať, že reakcia prebiehajúca na elektróde charakterizuje ireverzibilný dej, pretože nevidíme vykreslený protipík. Rovnako z tvaru voltampérogramov vyplýva, že sa jedná o katalytický dej. Z výsledkov tohto experimentu môžeme skonštatovať, že hlavným riadiacim krokom reakcie prebiehajúcej na elektróde je difúzia s príspevkami tzv. kinetických prúdov.

Poďakovanie

Táto práca bola finančne podporená grantom Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-17-0149. Táto práca vznikla aj vďaka realizácii projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch – Etapa II, číslo: 26240120021, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Busch, H. Histones and other nuclear proteins, Department of Pharmacology Baylor University, Huston, Texas, **1965**, 17-20.
[2] Mladoslavičová, B. Molekulové mechanizmy patogenézy nádorov, Bratislava, **2012**, 21-25.

CHARAKTERIZÁCIA NÍZKOTEPLOTNÝCH TAVENINOVÝCH ELEKTROLYTOV VHODNÝCH PRE INOVÁCIE V PROCESE VÝROBY HLINÍKA

Andrea Červenková, Emília Kubiňáková, Ján Híveš

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

andrejka.cervenkova@gmail.com

Úvod

Hliník sa vyrába elektrolýzou elektrochemicky aktívnej látky, oxidu hlinitého, rozpusteného v tavenine na báze kryolitu sodného. Keďže pracovná teplota elektrolytov je v súčasnosti približne až 950 °C, stáva sa tento proces energeticky mimoriadne náročným. Navyše využívaním uhlíkových elektród vznikajú škodlivé plyny, čím sa proces stáva záťažou pre životné prostredie. Inovácie spojené s procesom výroby hliníka sa v súčasnosti zameriavajú najmä na využívanie inertných elektród a použitie nových nízkoteplotných (t < 900 °C) elektrolytov. Do úvahy prichádza ako perspektívna možnosť zmesný elektrolyt na báze NaF-KF-AlF_3. [1,2] V tejto práci sme sa zaoberali meraním elektrickej konduktivity v zmesných taveninových systémoch NaF-KF-AlF_3 v nízkoteplotnej oblasti.

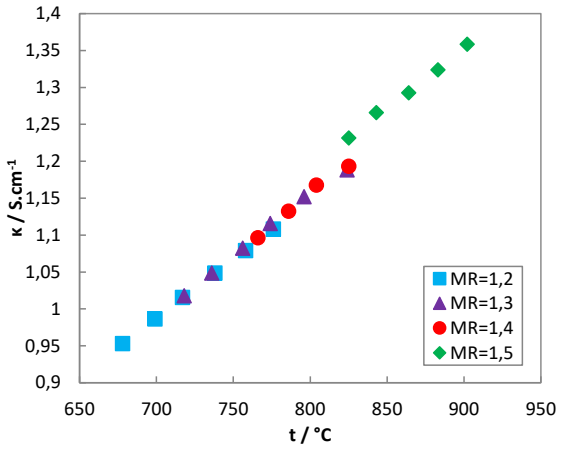
Experimentálna časť

Meranie sme vykonávali v rúrovom type vodivostnej nádobky z pyrolytického BN s konštantnou vzdialenosťou elektród. Vodivostná nádobka bola umiestnená do laboratórnej pece. Pracovali sme pri teplotách (678 – 902) °C, pričom meranie sme uskutočňovali vždy od najvyššej teploty po najnižšiu. Elektrické vlastnosti študovaného elektrochemického systému sme určili pomocou metódy elektrochemickej impedančnej spektroskopie. Získané Nyquistove diagramy sme vyhodnocovali pomocou navrhnutého ekvivalentného obvodu.

Výsledky a diskusia

V prvej časti práce sme sa zamerali na štúdium vplyvu rôzneho MR (rôznych prídavkov AlF_3) na elektrickú konduktivitu v systéme s konštantným pomerom NaF a KF. So znižujúcim sa MR a klesajúcou teplotou sa znižovala aj konduktivita. V porovnaní s čistým draselným systémom prídavok NaF spôsobil nárast elektrickej konduktivity, ktorý závisel od MR. Pri najvyššom MR bol nárast značne vyšší ako pri nižších MR. Získané výsledky sú zobrazené na obrázku 1.

V druhej časti práce sme študovali vplyv rôznych prídavkov NaF do celkovej zmesi s konštantným MR. Elektrická konduktivita narastala so zvyšujúcim sa prídavkom NaF. V porovnaní s čistým draselným systémom najnižší prídavok NaF spôsobil nárast konduktivity a zároveň v porovnaní s čistým sodným systémom sa pri najvyššom prídavku NaF konduktivita znížila.



Obr. 1 : Elektrická konduktivita NaF-KF-AlF_3 systému s rôznymi MR v závislosti od teploty.

Záver

V zmesných NaF-KF-AlF_3 systémoch bolo možné znížiť teplotu primárnej kryštalizácie až na teplotu 660 °C. Prídavok AlF_3 však výrazne znižuje elektrickú konduktivitu v porovnaní s priemyselne používanými taveninami v súčasnosti. Prídavok KF spôsobuje okrem ďalšieho poklesu elektrickej konduktivity aj zlepšenie rozpustnosti Al_2O_3. Prídavok NaF do draselného systému na druhej strane zvyšuje hodnoty elektrických konduktivít zmesných elektrolytoch. Pri vhodne nastavenom MR a vzájomnom pomere NaF:KF je možné použitie NaF-KF-AlF_3 elektrolytov pri elektrolytickej výrobe hliníka, najmä v spojitosti s inertnými elektródami a možnou zmenou konštrukcie elektrolyzéra.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0543/15 a tiež vďaka realizácii projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch – Etapa II, číslo: 26240120021, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Thonstad, J.; Fellner, P.; Haarberg, G.M.; Híveš. J.; Kvande, H.; Sterten, Å. Aluminium Electrolysis, 3rd edition. Düsseldorf, Germany: Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, **2001**.
[2] Kubiňáková, E.; Danielik, V.; Híveš, J., Electrochim. Acta. **2018**, 265, 474-479.

KONZERVOVANIE A REŠTAUROVANIE MOSADZNÉHO ARTEFAKTU

Roman Košťúr, Matilda Zemanová

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

romankostur1@gmail.com

Úvod

Mosadz, charakteristická svojou zlatou farbou, je prítomná v rôznych umeleckých predmetoch ako napr. v hodinách, obrazoch, hudobných nástrojoch atď. Reštaurovanie týchto predmetov si žiada poznanie fyzikálno-chemických vlastností mosadzí, mechanizmov korózie, či jej charakteristických ochranných vrstiev. [1,2]

Pre vhodné stanovenie reštauračného postupu je nutné vykonať experimenty s rôznymi prostriedkami na odstraňovanie koróznych vrstiev z mosadzných predmetov.

Cieľom tohto projektu je odstrániť zo študovaného mosadzného artefaktu produkty korózie a následne navrhnúť a zrealizovať reštaurovanie artefaktu a jeho konzervovanie.

Experimentálna časť

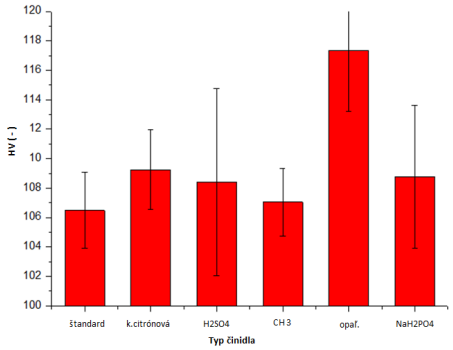
V prvom rade musíme nájsť vhodný spôsob odstránenia koróznych produktov, s tým aby sme spôsobili čo najmenšiu škodu na povrchu artefaktu (obr. 1). Za najvhodnejšie činidlo budeme považovať také, čo odstráni všetky korózne produkty, bez väčšej straty podkladu základného kovu. Porovnávať budeme odstránenie koróznych produktov vďaka meraniu hmotnostných zmien. Ďalším aspektom hodnotenia bude tvrdosť materiálu a nakoniec prvkové zloženie.

Naším ďalším cieľom je otestovať na vybraných vzorkách konzervačné prostriedky. Musíme zvoliť taký konzervačný prostriedok, ktorý má najvyššiu koróznu odolnosť.

Obr.1 Študovaný skorodovaný mosadzný artefakt s farebnou škálou

Výsledky a diskusia

Vyhodnotenie merania tvrdosti bolo uskutočnené podľa normy STN ISO 6507 – 1. [3] Vo všeobecnosti platí, že tvrdosť mosadzí rastie s rastúcim obsahom zinku v zliatine. Tvrdosť vzorky po spracovaní opaľovacím kúpeľom je v porovnaní so štandardnou vzorkou vyššia. Ako môžeme vidieť na obr. 2, tvrdosť po morení ostatnými roztokmi má vysokú štandardnú odchýlku, čo je spôsobené tým, že tvrdosť bola meraná na celom povrchu vzorky, a nie len na miestach, kde sme predpokladali odzinkovanie.



Obr.2 Porovnanie Vickersovej tvrdosti po moreniach v jednotlivých roztokoch so štandardnou vzorkou

Záver

Na základe výsledkov hmotnostných úbytkov, EDX analýz a merania tvrdosti sme zistili, že na odstraňovanie koróznych produktov z mosadzných vzoriek bol najvhodnejším koróznym činidlom Chelatón 3. Z koróznych testov na skúmaných vzorkách ošetrených včelím voskom vyplýva, že ku koróznemu napadnutiu nedošlo. Včelí vosk môžeme považovať za vhodný ochranný povlak pre konzervovanie.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0792/17 a tiež vďaka realizácii projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch – Etapa II, číslo: 26240120021, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Knotková, D.; Kreislová, K. Koroze mědi a bronzu-vznik patin, Zprávy památkové péče. **2001**, 61, 20.

[2] Kolektiv autorů. Konzervování a restaurování kovů, Brno: Technické muzeum v Brně, **2011**.

[3] STN EN ISO 6507-1 (420374). Kovové materiály. Vickersova skúška tvrdosti. Časť 1: Skúšobná metóda, **2005**.

ZMENY ELEKTROCHEMICKEJ ODOZVY HISTÓNOV H1 A H3 NA ORŤUTOVEJ ELEKTRÓDE

Eva Melníková[1], Veronika Ostatná[2], Miroslav Gál[1]

[1]Oddelenie anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
[2]Biofyzikální ústav, Akademie věd České republiky, v.v.i., Královopolská 135, 612 65 Brno, Česká republika

evamelnikova8@gmail.com

Úvod

Históny sú nízkomolekulárne proteíny interagujúce s DNA a inými proteínmi za vzniku chromatínu. [1] Výskum histónov je dôležitý z hľadiska epigenetiky v súvislosti s rakovinovými bunkami. Využitie nových metód, ako sú elektrochemické metódy, môže prispieť k lepšiemu pochopeniu správania histónov a ich interakcii s DNA. Elektrochemicky môžeme sledovať katalytickú reakciu vylučovania vodíka tzv. pík H, ktorú ako proteíny poskytujú. Pomocou metodík chronopotenciometrie konštantným prúdom a elektrochemickej impedančnej spektroskopie sme sledovali zmeny píku H medzi jednotlivými histónmi. [2]

Výsledky a diskusia

Sledovaním závislosti plochy píku od akumulačného potenciálu sme zistili rýchlosť uvoľňovania vodíka pre históny H1 a H3. Histón H3 ochotnejšie reagoval, kvôli lepšej adsorbcii na povrch elektródy vytvorením väzby Hg-S z aminokyseliny cysteín. Rýchlosť katalytickej reakcie histónu H1 začala narastať až po prekročení akumulačného potenciálu -1 V, kvôli silnejšej elektrostatickej interakcii pozitívne nabitého histónu H1 s povrchom elektródy. [2]

Bližší opis katalytického deja sme získali elektrochemickou impedančnou spektroskopiou. Na charakterizáciu nameraných spektier pre histón H1 sme použili Randlesov obvod. Jednotlivé elementy náhradného obvodu pre históny H1 a H3 sú zosumarizované v Tab.1.

Tab.1 Hodnoty členov Randlesovho náhradného obvodu pre histón H1 a H3 v závislosti na zvolených potenciáloch

H1					H3				
E / V	R_e / Ω	R_{pol} / Ω	C_{dl} / Ω	W / Ω	E / V	R_e / Ω	R_{pol} / Ω	C_{dl} / Ω	W / Ω
-1,55	542,31	126050	9,66E-08	1426,3	-1,62	574,25	173000	1,04E-07	12720
-1,65	538,36	38601	1,06E-07	5165,8	-1,71	551,48	41416	1,10E-07	1,05E-12
-1,73	565,54	16206	1,16E-07	2179,2	-1,78	598,87	12046	1,18E-07	3845,3
-1,85	542,27	10562	1,43E-07	20739	-1,82	544,76	11129	1,22E-07	5766,8

Analýzou členov náhradného obvodu sme zistili, že polarizačný odpor sa smerom k negatívnejším potenciálom znižuje podobne ako aj Warburgova impedancia, zatiaľ čo kapacita dvojvstvy rastie. Pri analýze členov náhradného obvodu pre histón H3 sme zistili, že polarizačný odpor klesá smerom

k negatívnejším potenciálom, avšak Warburgova impedancia výrazne rastie. Pre histón H3 sa pri negatívnejších potenciáloch viac prejavuje difúzia, než u histónu H1. [2]

Záver

Histón H1 vykazoval vyššiu stabilitu počas meraní a jeho pík H sa objavoval pri zápornejších potenciáloch oproti H3. Naproti tomu histón H3, ktorý obsahuje vo svojej molekule cysteín, poskytoval pík pri pozitívnejších potenciáloch. Metódou elektrochemickej impedančnej spektroskopie sme zistili, aké elektrochemické deje majú v rôznych štádiách vývoja reakcie dominantný vplyv. Analýzou výsledkov oboch metodík sme došli k záveru, že históny H1 a H3 vykazujú rozdielne správanie sa na ortuťovej elektróde v závislosti na experimentálnych podmienkach. [2]

Poďakovanie

Táto práca bola finančne podporená grantom Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-17-0149 a vďaka realizácii projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach – Etapa II, číslo: 26240120021, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Annunziato, A. DNA Packaging: Nucleosomes and Chromatin. Boston: Nature Education, **2008**. online: https://www.nature.com/scitable/topicpage/dna-packaging-nucleosomes-and-chromatin-310

[2] Melníková E.: Štúdium správania sa hovädzích histónov H1 a H3 na ortuťovej elektróde. Diplomová práca. FCHPT STU v Bratislave **2018**.

DETEKCIA CHRÍPKOVÉHO VÍRUSU POMOCOU IMPEDIMETRICKÉHO BIOSENZORA

Aneta Anna Dunajová[1], Miroslav Gál[2]

[1]Cirkevné gymnázium sv. Cyrila a Metoda, Švermova 10, 069 01 Snina
[2]Oddelenie anorganickej technológie Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

anetka.dunaj@gmail.com

Úvod

V dnešnej dobe sa zabúda na to, že najdôležitejším krokom v klinickej liečbe pacientov je určenie správnej diagnózy. Niektoré infekčné ochorenia sa prejavujú špecificky, iné však nemajú typické klinické príznaky. Práve tieto infekcie sú zodpovedné za tisíce úmrtí ročne. Súčasná diagnostika vyžaduje drahé prístrojové vybavenie a mnohokrát využíva zdĺhavé detekčné metódy.

Táto práca sa zaoberá zhotovením modelového ultraselektívneho biosenzora na báze protilátok MAb 107/L_2 na detekciu chrípkového vírusu H3N2, pomocou sieťotlačových GC elektród. Po zozbieraní údajov sa stanovil limit detekcie daného biosenzora.

Experimentálna časť

V našej práci sme pracovali s roztokmi: Fosforečnanový tlmivý roztok (PB) 50 mM, pH = 7,5 pozostávajúci z K_2HPO_4 a KH_2PO_4; N-hydroxysukcínimid (NHS) 0,2 M; N-3-(dimetylaminopropyl)-N´-etylkarbodiimid hydrochlorid (EDC) 0,05 M; Ľudský sérový albumín HSA; Monokokálne protilátky MAb 107/L_2; Analyt z purifikovaného vírusu H3N2; Fosfátový pufor (PBS), pH=7,4; 5 mM $K_3Fe(CN)_6$; Deionizovaná voda.

Elektrochemická aktivácia elektród prebiehala pomocou chronoampérometrie. [1,2] Počas tohto procesu dochádzalo k oxidácií voľných uhlíkových skupín, až do vzniku karboxylových skupín. Karboxylové skupiny sa následne chemicky aktivovali po nakvapnutí 10 µl roztoku EDC/NHS (1:1). Dochádza k vzniku kovalentnej peptidovej väzby medzi voľnými COOH skupinami na povrchu a NH_2 skupinami imobilizovanej protilátky MAb 107/L_2.

Chronoampérometria prebiehala v trojelektródovom zapojení, kde sieťotlačové GC elektródy boli v pozícií pracovných (WE), ako referenčná elektróda bola využitá elektróda Ag/AgCl (RE) a ako protielektróda bol použitý drôtik (CE). Aktivácia prebiehala ponorením WE do fosforečnanového tlmivého roztoku (PB) a celá aparatúra bola pripojená v prístroji AutoLab. Na WE sa vkladalo napätie 1,7 V, meranie trvalo 90 s, kedy každú 1 s sa vykreslila odozva.

Biosenzor sme charakterizovali pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS). Pri konštrukcii senzora dochádzalo k naadsorbovaniu molekúl, čím sa menila hrúbka vrstvy, čo sa prejavilo zmenou odporu voči prenosu náboj, R_{ct}. [1,3] Ekvivalentný obvod tvoria jednotlivé prvky, ktoré majú vplyv na priebeh meraného napätia a prúdu. [3] Merania sa uskutočnili v trojelektródovom systéme v 0,01 M PBS s pH = 7,4 a s prídavkom 5 mM $K_3Fe(CN)_6$. Merania sa uskutočnili pri 50-tich rôznych frekvenciách v rozsahu od 0,1 Hz až po 100 kHz.

Výsledky a diskusia

Po elektrochemickej úprave povrchu elektród sa najprv zisťoval optimálny čas chemickej aktivácie pomocou imidov v pomere 1:1 (EDC:NHS). Na základe získaných odporov z nameraných impedančných spektier sa posudzovala závislosť času, kedy boli imidy aplikované na povrch elektród. Optimálny čas sme stanovili 12 min, ktorý sme využívali v nasledujúcich meraniach.

Na základe výsledkov z predchádzajúcich meraní sme zvolili 1 nM roztok protilátky, ktorý sa následne použil v celej práci pri modelovaní selektívneho biosenzora na rýchlu a efektívnu detekciu vírusu H3N2 vo vzorke. [4]

Meraním elektrochemickej impedancie sa získali odpory, na základe ktorých sa posudzovala časová závislosť obsadzovania voľných väzbových miest (epitopov) antigénu s príslušnou protilátkou. Antigén predstavovala vzorka s koncentráciou 100 pg/ml vírusu H3N2. Následným prikvapkávaním 10 µl roztoku vírusu na povrch biosenzora s naviazanou protilátkou MAb 107/L_2 o koncentrácií 1 nM, sa pozoroval nárast odporu na povrchu elektródy v závislosti od času. Po uplynutí 30 minút sa prudký nárast zmeny odporu porovnateľne zmenšil. V rozmedzí 30-60 minút je nárast zmeny odporu minimálny, keďže sa zapĺňajú už len posledné voľné väzbové miesta.

V nasledujúcich meraniach sme využili čas 60 minút, kedy predpokladáme úplné naviazanie protilátok, a tým aj vysýtenie všetkých voľných väzbových miest, ktoré poskytuje tento biosenzor.

Ďalším dôležitým parametrom bol čas 30 minút aplikácie ľudského sérového albumínu (HSA), ktorý sme určili na základe použitej literatúry. Biosenzor s využitím HSA sa javil ako citlivejší a hlavne s menšími odchýlkami merania, čo umožnilo zvýšiť reprodukovateľnosť meraní.

Posledným parametrom našej práce bolo určenie limitu detekcie koncentrácie roztoku s časticami purifikovaného vírusu H3N2, kedy sme pomocou dát získaných z elektrochemickej impedančnej spektroskopie určili za najnižšiu detekovanú koncentráciu 1pg/ml H3N2.

Záver

Na charakterizáciu a zhotovenie modelového impedimetrického biosenzora na detekciu vírusu z rodu *Influenzavirus A*, konkrétne subtypu H3N2, sa využívali elektrochemické metódy elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) a chronoampérometria ako vedľajšia metóda určená na elektrochemickú aktiváciu povrchu sieťotlačových pracovných GC elektród.

V našej práci sme sa tiež zaoberali hranicami detekcie tohto modelového biosenzora, detekčnými limitmi koncentrácií vírusu H3N2, kedy sme povrch elektródy upravovali aj pomocou aplikácie ľudského sérového albumínu (HSA), ktorý zlepšil reprodukovateľnosť našich meraní.

Poďakovanie

Táto práca bola finančne podporená grantom Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-17-0149 a realizácii projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach – Etapa II, číslo: 26240120021, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Hushegyi, A.; Bertók, T.; Tkáč, J. Chem. Listy. **2014**, 108, 451-456.
[2] Saddow, S. E. Silicon Carbide Biotechnology – A. Biocompatible Semiconductor for Advanced Biomedical Devices and Applications (2nd Edition). [online]. Elsevier. **2016**.
[3] Tatarkovič, M.; Broncová, G.; Kronďák, M. Chem. Listy. **2012**, 106, 1067-1074.
[4] Tomčíková, K., Detekcia vírusu chrípky pomocou impedimetrického biosenzora. Diplomová práca. FCHPT STU v Bratislave, **2017**.

DEGRADAČNÉ PROCESY ORGANICKÝCH POLUTANTOV

Lucia Fašková, Ján Híveš

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

lucia.faskova@stuba.sk

Úvod

Človek je neoddeliteľnou súčasťou životného prostredia. Rozvojom priemyslu, technológií a mobility však dochádza k negatívnym vplyvom ľudskej činnosti na okolie. Do životného prostredia sa touto činnosťou dostávajú chemické látky, ktoré nielen že sú pre organizmy a rastliny cudzie, ale sú dokonca nebezpečné. Takými látkami môžu byť liečivá, drogy, produkty dennej hygieny a starostlivosti o telo, pesticídy a herbicídy, čistiace prostriedky, potravinové aditíva a mnohé ďalšie. Pomocou kanalizácie sa dostávajú do čistiarní odpadových vôd, kde je snaha o ich odstránenie, avšak aktivovaný kal ich nie je schopný úplne absorbovať alebo zdegradovať, dokonca je možné, že degradačné produkty sú viac toxické ako pôvodná zlúčenina [1]. Práve kvôli tejto skutočnosti sa hľadajú nové metódy odstraňovania polutantov, pričom táto práca bola zameraná na použitie UV žiarenia ako progresívneho prístupu na dočisťovanie odpadových vôd.

Experimentálna časť

Pripravili sme modelové roztoky prchavých organických látok v destilovanej vode. Konkrétne sme sa zaoberali benzénom, toluénom, chlórbenzénom, etylbenzénom a kuménom. Koncentrácie týchto látok v modelových vzorkách sme zvolili podľa nameraných koncentrácií z aktuálneho monitoringu environmentálnych záťaží, kde sa tieto látky vo väčšej miere nachádzajú.

Na modelové roztoky sme aplikovali ultrafialové (UV) žiarenie s vlnovou dĺžkou 254 nm, ktorá dáva predpoklad pre dobrú absorpciu molekulami nami vybraných polutantov vzhľadom na ich molárny absorpčný koeficient v danej oblasti žiarenia. Zdrojom žiarenia bola nízkotlaková ortuťová výbojka umiestnená vo vnútri fotoreaktora. Geometria fotoreaktora umožňuje efektívne využitie UV žiarenia, pretože roztok pretekal fotoreaktorom v tenkej vrstve, pričom po celú dobu ožarovania cirkuloval. Sledoval sa trend poklesu koncentrácie pôvodnej látky v roztoku, čo bolo umožnené analýzou vzoriek na HPLC (high performance liquid chromatography).

Výsledky a diskusia

Analyzovali sme modelové vzorky vybraných organických polutantov pred a po expozícii UV žiareniu. Z meraní sme zistili, že UV žiarenie je úspešné v degradácii vybraných vzoriek, keďže v krátkom čase zdegradovalo približne 50 % pôvodnej látky prítomnej vo vode. Produkty boli, ako sme z teórie očakávali, väčšinou polárnejšieho charakteru. V ďalšej etape

výskumu týchto polutantov by bolo vhodné analyzovať aj produkty fotoreakcie, pretože tie sú smerodajné pri posúdení toxicity vzhľadom na životné prostredie.

Záver

Sledovali sme účinok UV žiarenia na 5 vybraných organických látok – polutantov. Analýzou sme zistili, že degradácia prebehla v krátkom čase úspešne a zdegradovalo približne 50 % pôvodných látok, čo znamená, že aplikácia UV žiarenia sa môže stať progresívnou a účinnou metódou pri dočisťovaní odpadových vôd.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0543/15 a tiež vďaka realizácii projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch – Etapa II, číslo: 26240120021, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Harrison, E.Z. a iní. Sci. Total. Environ. **2006**, 367, 481-497**.**

Anorganické technológie a materiály

ARRANGEMENT OF THE PRIMARY ALKYLAMMONIUM CATIONS IN THE INTERLAYERS OF MONTMORILLONITE

Michal Slaný

Institute of inorganic chemistry, Slovak Academy of Sciences, Slovakia

michal.slany@savba.sk

Infrared (IR) spectroscopy is one of the most commonly used methods for characterization of organoclays. Their behaviour and properties strongly depend on the structure and arrangement of the intercalated organic cations (surfactants) in clay mineral interlayers. Most often, the arrangement/conformation of tetraalkylammonium cations has been discussed in the literature. The objective of this paper, in contrary, was to study the conformation of surfactants prepared from a series of primary amines. Such studies appear in the literature only exceptionally.

The organo-montmorillonites were prepared from a Na-saturated <2 μm fraction of bentonite Jelšový Potok (JP, Slovakia) and alkylammonium (C_n-NH_3^+) salts with increasing length of alkyl chain from C5 to C19. The X-ray diffraction analysis showed basal spacing (d_{001}) in the range 1.35–1.95 nm (C5-JP – C19-JP) in dependence on the alkyl chain length. The basal spacing was almost the same (~1.33 – 1.37 nm) for montmorillonite saturated with C5 – C8 cations suggesting a monolayer arrangement. With further increase of the alkyl chain length the d_{001} values gradually increased from 1.41 nm (C9-JP) through 1.75 nm (C14-JP), 1.83 nm (C16-JP) to 1.95 nm (C19-JP), indicating consecutive transitions from monolayers to bilayers and pseudotrimolecular layer arrangement.

IR spectroscopy in the middle-IR (MIR) and near-IR (NIR) regions was further used to follow the conformation of the cations. The positions of the absorption bands related to the stretching vibrations (νCH_2) and the first overtone ($2\nu CH_2$) of the methylene groups were found to be very sensitive to the alkyl chain arrangements. The MIR spectra of organo-montmorillonites showed a gradual replacement of the asymmetric $\nu_{as}CH_2$ and symmetric ν_sCH_2 stretching bands from 2935 to 2925 cm^{-1} and from 2858 to 2851 cm^{-1}, respectively. A shift towards lower wavenumber with increasing alkyl chain length confirmed a transition from disordered (*gauche*) to more ordered (all-*trans*) conformers of the surfactants. The NIR spectra of organo-montmorillonites showed a abroad complex band related 2νCH in the 6100–5600 cm^{-1} and band related $(\nu+\delta)H_2O$ in the 5300 –5100 cm^{-1} region. With the increasing number of CH_2 groups in alkyl chain the intensity of the $(\nu+\delta)H_2O$ band gradually decreased indicating an increase in samples hydrophobicity. The positions of the $2\nu_{as}CH_2$ band was shifted from 5829 to 5787 cm^{-1} with increasing the alkyl chain length suggesting the transition from disordered liquid-like to more ordered solid-like structures of the surfactants. The most significant shift of the bands was observed between samples C10 and C11 (10 cm^{-1}), indicating critical point of length dependent conformational change. The magnitude of the overall shift of $2\nu_{as}CH_2$ (42 cm^{-1}) was significantly higher than those observed for $\nu_{as}CH_2$ (10 cm^{-1}), showing the NIR spectroscopy to be very suitable for studying the conformation of surfactants in organo-clays.

Literatúra

[1] Madejová, J.; Sekeráková, Ľ.; Bizovská, V.; Slaný, M.; Jankovič, Ľ.; Near-infrared spectroscopy as an effective tool for monitoring the conformation of alkylammonium surfactants in montmorillonite interlayers. Vib. Spectrosc. **2016**, 84, 44–52

STUDY OF ATRAZINE-BEIDELITE INTERCALATES BY COMPUTATIONAL METHODS

[a]Daniel Moreno Rodríguez, [a]Eva Scholtzová and [a]Ľuboš Jankovič

[a]Institute of Inorganic Chemistry, SlovakAcademy of Science, Dubravskacesta 9, SK-84536 Bratislava, Slovakia.

(uachdamo@savba.sk)

One of the most employed pesticides in the last century is an atrazine (A). It has a negative impact on the environment such as soil and ground water [1]. Clay minerals, e.g. montmorillonite or beidellite are suitable candidates to immobilize organic contaminant, like atrazine. These clays are highly hydrophilic and consequently show very limited adsorption capacities for hydrophobic organic contaminants. However, a higher adsorption of organic molecules/cations can be obtained by modifying of the clay surface by organic surfactants. Beidellite (Bd) is aluminosilicate with predominant substitutions in tetrahedral sheets. This charge distribution improves a stability of prepared organoclays [2]. This study aims the characterization of the interactions in the interlayer space of Bd, the way of keying of atrazine to Bd structure and analysis of the bands of IR stectra by means of calculated vibratonal modes.

The Density Functional Theory (DFT) D3 method with involved dispersion corrections [3] was used for study of interactions in the atrazine-beidellite (A-Bd) structures. Three models were proposed for the study: A intercalated in the Bd (A-Bd), the tetrametylphosphonium cation (TMP) as organic surfactant intercalated in the Bd (TMP-Bd), and both, A and TMP cation, intercalated in the interlayer space of Bd (ATMP-Bd).

The analysis of results revealed e.g. that in the optimized A-Bd and ATMP-Bd model structures the atrazine has a flatty arrangement in Bd interlayer space. The interactions that form the intercalates are mostly weak hydrogen bonds. Calculated vibrational spectra obtained from *ab initio* molecular dynamics calculations were analyzed in detail and compared with measured FTIR spectra to resolve the problematic part of measured spectra.

Acknowledgements:
Authors are grateful for the financial support by the Slovak Research and Development Agency APVV-15-0741 and APVV-15 0479).

References

[1] Belzunces, B., Hoyau, S., Benoit, M., Tarrat, N., Bessac, F. (**2017**). Journal of Computational Chemistry Vol. 38, 3. pp 133–143.
[2] Scholtzová, E., Tunega, D. (**2018**) J. Phys. Chem. C. Vol. 122, 5. Pp 8380-8389.
[3]Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. (**2010**). The Journal of Chemical Physics. Volume 132, 15. 154104 pp 1–119.

ALTERANTÍVNE VYUŽITIE POPOLČEKA ZO SPAĽOVANIA

Žaneta Gettová , Ján Híveš

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

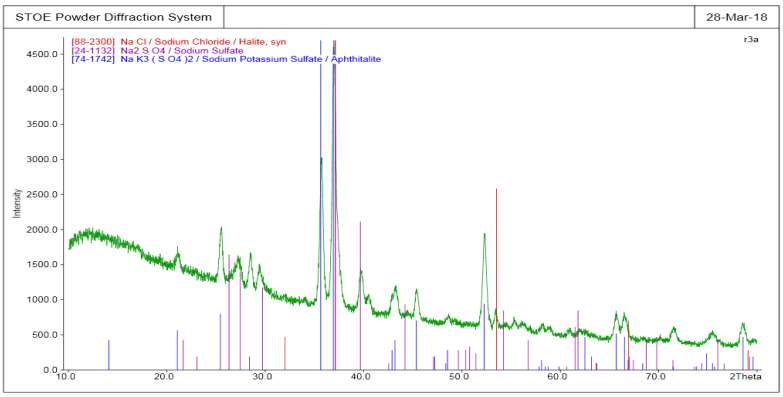
zanetq@gmail.com

Úvod

Popolček, ktorý vzniká v procese spaľovania čierneho lúhu v papierenskom priemysle má jedno hlavné využitie; používa sa na zahusťovanie zriedeného čierneho lúhu v procese zahusťovania čierneho lúhu. Táto práca pojednáva o jeho alternatívnom využití v iných odvetviach priemyslu na výrobu komerčne dostupných a užitočných produktov. Je to jeden z vedľajších produktov, ktorý vzniká v procese regenerácie, a keďže je jeho zloženie čisto anorganické, stal sa predmetom nášho skúmania.

Experimentálna časť

Našu vzorku sme podrobili RTG práškovej analýze a zistili sme jej presné fázové zloženie. Záznam je možno vidieť na Obrázku 1.



Obrázok 1: RTG analýza vzorky popolčeka z RK3 (Regeneračný kotol 3)

Výsledky a diskusia

Po zistení presného zloženia, sme študovali možnosti získavania jednotlivých fáz a zlúčenín, ktoré sa v ňom nachádzajú a ich následného využitia aj v iných odvetviach priemyslu a umiestnili ich do Tabuľky 1.

Tabuľka 1.: Alternatívne využitie jednotlivých zložiek popolčeka

Jednotlivé zložky	Aplikácia
Chlorid draselný - KCl	• Poľnohospodárske chemikálie (bez pesticídov) • Medziprodukty • Laboratórne chemikálie • Pokovovanie a povrchová úprava • Stavebné materiály • Výrobky na úpravu vody
Chlorid sodný – NaCl	• Výrobky proti zamrznutiu a odmrazovaniu • Stavebné materiály • Výroba uhličitanu sodného • Ako emulgátor, na výrobu syntetického kaučuku, disperzantov na báze esenciálnych olejov a ďalšie • Ako katalyzátor pri farbení textilu • Výrobky na úpravu vody
Síran sodný - Na_2SO_4	• Jeden z najbežnejších vysúšadiel v laboratóriu organickej syntézy • Ako plnivo v práškových domácich pracích prostriedkoch • Na prípravu siričitanu sodného, buničiny, skla, kremičitanu sodného a smaltov
Síran draselný - K_2SO_4	• Ako hnojivo • Na výrobu draselného kamenca, uhličitanu draselného a skla

Záver

Po zhodnotení všetkých poznatkov sme dospeli k záveru, že nie je veľmi ekonomicky výhodné tento popolček deliť na jednotlivé zložky, keďže je to finančne a energeticky náročné a množstvo nevyužitého popolčeka je veľmi malé.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0543/15 a tiež vďaka realizácii projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch – Etapa II, číslo: 26240120021, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Green R. P; Hough G.(co-edited). Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes, 3rd ed., Tappi Pr. **1992**, 208.

MOŽNOSTI ZVÝŠENÍ BĚLOSTI KAOLINU SEPARACÍ SLOŽEK S OBSAHEM TITANU

Bc. Josef Vaculík

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

xcvaculikj@fch.vutbr.cz

Úvod

Tématem práce je zvyšování indexu bělosti kaolinu a to především odstraněním titanu a železa. Titan sám o sobě, pokud je obsažen v modifikaci anatasu, bělost nesnižuje, spíše naopak. Nežádoucí je přítomnost rutilu, který je tmavý a bělost kaolinu snižuje relativně významně. Největší vliv na bělost kaolinu mají železité složky, ty se zpravidla vyskytují společně s titanem v minoritních minerálech obsažených v kaolinové surovině. Hlavním cílem práce bylo otestovat vliv hydrotermálních podmínek na separaci podílů s obsahem titanu a železa z kaolinové suroviny. Separace v hydrotermálních podmínkách byla prováděna vyluhováním kaolinu do roztoků kyselin o různých koncentracích. Ke zjištění výsledné bělosti kaolinové suroviny po hydrotermálním zpracování bylo použito metody UV-VIS s reflektančním modulem a ke zjištění množství železa a titanu převedených hydrotermálním zpracováním do roztoku kyselin bylo použito metody ICP-OES.

Experimentální část

V první části práce bylo nutné rozplavit základní kaolinovou surovinu a zbavit ji největšího podílu nečistot. Separovaný plavený kaolin byl dále použit pro experimenty vedoucí ke zvyšování bělosti.

Druhá část práce byla zaměřena na autoklávování vzorků, kde bylo vždy 20 g kaolinu smícháno se 100 ml zředěné kyseliny (sírové o hm. procentech 1/3/5 % a citronové o hm. procentech 1/3/5/10 %). Směsi byly v uzavřeném autoklávu nejdříve temperovány na požadovanou teplotu 120/150/180 °C, a poté při dané teplotě autoklávovány po dobu 30/60/120 min. Po uplynutí doby autoklávování byly vzorky volně ochlazeny na laboratorní teplotu a filtrací byla separována tuhá a kapalná fáze. Kapalná fáze byla dále zředěna a bylo

v ní pomocí metody ICP-OES stanoveno množství železa a titanu, které přešly reakcí do roztoku. Tuhá fáze byla po sérii promytí a dekantací usušena a namleta, aby se dále mohl změřit index bělosti pomocí UV-VIS spektrofotometru.

Výsledky a diskuze

Vzorky po autoklávování v roztoku kyseliny sírové byly na pohled v odstínu šedé, zatímco vzorky autoklávované v roztoku kyseliny citronové vykazovaly mírně žluté odstíny. Nejlepších výsledků bylo dosaženo se vzorky při autoklávování v kyselině citronové i sírové při koncentraci 3%. Hodnota indexu bělosti nejlepších vzorků pouze po autoklávování, promytí a následném usušení se pohybovala nad 70% hranicí, což lze považovat za dobrý výsledek. Následným vypálením těchto vzorků se hodnota indexu bělosti zvýšila a v některých případech bylo dosaženo bělosti vyšší než 87 %.

Nejvíce byla separace barvících látek (Fe, Ti) ovlivněna teplotou a dobou autoklávování. Koncentrace použitého činidla měla vliv pouze do určité koncentrace (3 %), pak už byly hodnoty téměř shodné a nezvyšovaly se. Největší teplota, při které autoklávování probíhalo, byla 180 °C, nejdelší doba reakce byla 120 minut. Vzorky, na které bylo působeno roztokem kyselin při 180 °C po dobu 120 minut, dosahovaly nejvyšších bělostí.

Závěr

Na základě výsledků dosažených v této práci bylo prokázáno, že autoklávování kaolinu zejména ve slabých roztocích kyselin, které se odehrává při relativně nízkých teplotách a tlacích, má významný vliv na výslednou bělost kaolinu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při teplotě 180 °C s reakční dobou 120 minut do kyselin s koncentrací 3%.

Literatura

[1] HLAVÁČ, Jan, 1981. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury. ISBN 978-4-431-53913-1.

[2] KÜHN, Petr a Vítězslav ZAMARSKÝ, 1984. *Mineralogie systematická: určeno pro posl. hornicko-geolog. fakulty, 1. [roč.]. [Díl] 2., Silikáty.* Ostrava: Vysoká škola báňská. Učební texty vysokých škol.

MOŽNOSTI UPLATNĚNÍ FOSFOREČNÉ VAZBY PŘI ZPRACOVÁNÍ CIHELNÉHO OBRUSU

Bc. Jana Tmejová

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

xctmejovaj@fch.vutbr.cz

Úvod

Tato práce se zabývá možnostmi uplatnění fosforečné vazby při zpracování cihelného obrusu. Cihelný obrus vzniká jako vedlejší produkt z výroby cihel při broušení cihel. Cihelný obrus je relativně jemný prášek o stejném složení jako vypálený cihelný střep. Jelikož cihelný obrus obsahuje nedostatečné množství hlinité složky, která je pro tvorbu fosforečné vazby klíčová, z toho důvodu se práce zabývá především hledáním vhodné hlinité příměsi. Cílem práce je nalézt vhodnou příměs, která má dostatečný obsah hlinitého podílu pro tvorby fosforečné vazby a stanovit ideální množství, které je nutno přidat. Testovány jsou alternativní zdroje hlinité složky v kombinaci s komerčně dodávaným pojivem pro fosforečnou vazbu (Alufos 50).

Experimentální část

Jako donory hlinitých složek byly testovány klasický vysokoteplotní popílek, kaolin Sedlec I A a suspenze korundu (komerční). Tyto vytypované hlinité složky byly postupně v různých přídavcích přidávány k záměsem a míchány spolu s cihelným obrusem a fosforečným pojivem (Alufos 50). Následně byly sledovány mechanické vlastnosti, fázové složení po vytvrzení fosforečné vazby tepelným procesem v peci. Pomocí metody TG – DTA byly u všech vzorků sledovány hmotnostní a tepelné změny v průběhu vytvrzení v peci. U vybraných vzorků byla studována morfologie metodou SEM.

Výsledky a diskuze

Z výsledků je patrné, že nejvyšších pevností v tlaku dosahují zkušební tělesa s přídavkem kaolinu. Při přídavcích kaolinu pevnosti stále rostly s přidaným množstvím kaolinu, experimenty však byly ukončeny při přídavku 30 % vůči cihelnému obrusu. Pevnosti se pohybovaly v rozmezí od 3 do 5 MPa. Střední pevnosti v tlaku byly naměřeny u zkušebních těles s přídavkem korundové suspenze

(slurry), kdy se dosažené pevnosti pohybovaly v intervalu 2 – 3 MPa. Nejnižší pevnosti v tlaku byly zjištěny u zkušebních těles s přídavkem vysokoteplotního popílku. Z těchto výsledků, lze usuzovat, že přídavek kaolinu jako donoru hlinité složky pro fosforečnou vazbu v systému s vysokým obsahem cihelného obrusu je nejlepší. Jako nejméně vhodný se jevil přídavek vysokoteplotního popílku, který obsahoval relativně málo hlinité složky (oproti ostatním testovaným přídavkům hlinitých donorů). Tento hlinitý podíl byl pravděpodobně v méně reaktivní formě, a proto mohlo dojít přednostně k reakci jiných složek z popílku s kyselým pojivem a jeho spotřebování.

Tabulka 1: Výsledky dosažených pevností

Zkušební tělesa s přídavkem vysokoteplotního popílku									
Vzorek	A	B	C	D	E	F	G	H	CH
Pevnost [Mpa]	1,1	1,2	1,2	1,1	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2

Zkušební tělesa s přídavkem korundové suspenze			
Vzorek	Suspenze korundu 1	Suspenze korundu 2	Suspenze korundu 3
Pevnost [Mpa]	2,4	2,3	3,3

Zkušební tělesa s přídavkem kaolinu					
Vzorek	Kaolin 1	Kaolin 2	Kaolin 3	Kaolin 4	Kaolin 5
Pevnost [Mpa]	3,7	3,8	4,4	4,6	5,2

Závěr

Celkově můžeme konstatovat, že využití fosforečné vazby v systému s cihelným obrusem je možné, jako nejvhodnější hlinitá přísada byl experimentálně ověřen kaolin, popřípadě suspenze korundu, ta však s nižšími mechanickými vlastnostmi. V této práci byly všechny testované vzorky připraveny pouhým dusáním do formy. V budoucnu by bylo vhodné otestovat vliv vysokých tlaků při formování na výsledné mechanické vlastnosti těchto alternativních materiálů pojených fosforečnou vazbou.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu FV10022 „ Efektivní využití cihelného recyklátu“, v programu TRIO (Ministerstvo Průmyslu a obchodu ČR).

Literatura

[1] PYTLÍK, Petr. Cihlářství. Brno: CERM, 1995. Učební texty vysokých škol. ISBN 80214-06127
[2] HLAVÁČ J.: Základy technologie silikátů. 2. vyd. Praha: SNTL, 1988. 516 s.

MOŽNOSTI ZVYŠOVÁNÍ BĚLOSTI KAOLINU

Bc. Veronika Krahulová
Centrum materiálového výzkumu, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, Brno, 612 00

xckrahulovav@fch.vutbr.cz

Úvod

Tato práce se zabývá problematikou zvyšování indexu bělosti kaolinu. Cílem práce je ověřit možnosti a účinnost mechanického způsobu zvyšování bělosti kaolinu s použitím písku o definované frakci. Tento způsob nelze jako samotný považovat za operaci bělení kaolinu, ale za předúpravu suroviny či za jeden z kroků při navyšování bělosti. Byly testovány různé poměry přidaného písku, se kterým byla vsázka kaolinové suroviny intenzivně míchána po různé časy, mimo to byl testován vliv obsahu vody a celkového objemu vsázky. K charakterizaci připravených vzorků bylo použito několika metod. XRF a XRD analýzy pro stanovení prvkového a fázového složení kaolinové suroviny před a po mechanickém působení písku. Pro stanovení dosažených bělostí, bylo použito metody UV – VIS s reflektancí.

Experimentální část

V prvním kroku byla připravena kaolinová surovina plavením, kde se jako flokulační činidlo používal hydroxid vápenatý. Na takto připravené surovině byly prováděny následující testy. V první řadě bylo důležité zjistit nejlepší velikost frakce písku, neboť cílem práce bylo navýšení bělosti kaolinu mechanickým mícháním s pískem. Navážka rozplaveného kaolinu byla míchána s předem určeným množstvím písku o různé frakci (jemný, střední a hrubý normový písek). Po zjištění vhodné frakce písku bylo důležité zjistit, jaká doba míchání má největší vliv na delaminaci struktury kaolinu. Tři vzorky o stejném objemu vody a hmotnosti kaolinu byly míchány 3,5 a 10 min. Jako další experiment byla zjišťována závislost indexu bělosti na množství přidané vody do suspenze. Byly stanoveny testovací podmínky a to: navážka 100 g kaolinu, množství meliva (písku) 500 g a stejná doba míchání. K takto připravené směsi byl přidáván různý objem vody. V předchozím experimentu byl stanoven vhodný poměr písek : voda a jako další bylo zjišťováno, jak bude ovlivněn index bělosti s měnícím se celkovým objemem vsázky vůči použitému míchadlu i nádobě. Jednotlivé vzorky byly vysušeny a následná vypáleny na teplotu 1090 °C.

V druhém kroku byly takto připravené vzorky otestovány a vyhodnoceny. Bělosti vzorků byly stanoveny na základě měření reflektance. Byly měřeny veličiny R_{457}-D65 (dle ISO 2470–2:2008) a R_{457}-C (odpovídá normě ČSN 72 1089 a ISO 2470–1:2016). Dále bylo stanoveno prvkové složení na základě měření rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF). Pro srovnání byly studovány dva vzorky, první byl vypálený kaolin po provedení delaminace působením písku při míchání a druhý byl čistý rozplavený kaolin vypálený na teplotu 1090 °C bez použití písku. Rovněž bylo studováno fázové složení vzorků pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD). Fázové složení bylo studováno u rozplaveného kaolinu a u kaolinu, který byl míchán s pískem (ověření množství SiO_2).

Výsledky a diskuze

Na experimenty byl použit normový písek, celkem byly testovány tři frakce písku – jemná, střední a hrubá. Bylo zjištěno, že nejlepší účinek měla hrubá frakce písku. Dále bylo zjištěno, že při zvyšování obsahu přidaného písku vůči kaolinu v poměrech 1:2, 1:1, 2:1, 4:1 se osvědčil pouze hrubý písek. Vzhledem k horším výsledkům byly z dalších pokusů vyloučeny jemná a střední frakce. Ke všem dalším experimentům byla použita už jen hrubá frakce (0,6–2,0 mm) písku.

V následujícím experimentu byla testována doba míchání, při které bylo identifikováno největší navýšení bělosti. Konkrétně byla testována doba míchání 3, 5 a 10 minut. Bylo určeno, že nejvhodnější dobou míchání je 5 minut. Z toho důvodu byly všechny další experimenty prováděny stejnou dobu, 5 minut.

Dále byl studován vliv množství přidaného hrubého písku vůči vodě v suspenzi na výslednou bělost kaolinu. Bylo zjištěno, že ideálním poměrem písek voda při obsahu 100 gramů kaolinu v suspenzi je poměr 1:1. Zvyšováním či snižováním tohoto poměru docházelo vždy ke snížení hodnoty indexu bělosti. Díky tomuto poznatku se dále studoval vliv celkového objemu vsázky při zachování stejného poměru voda – písek a stejného množství upravovaného kaolinu. Testovány byly vzorky s obsahem 500 g, 600 g, 700 g, 800 g a 1000 g písku se stejným množstvím vody. Experimentálně bylo ověřeno, že ideální složení vsázky je 500 g hrubého písku a 500 ml vody na 100 gramů kaolinu.

Závěr

Nejlepších výsledků bylo dosaženo u kaolinové suspenze, která se skládala ze 100 g kaolinu, 500 g hrubého normového písku a 500 ml vody. Směs byla míchána 5 min při intenzitě 2200 otáček za minutu. Index bělosti tohoto vzorku byl po úpravě výpalem stanoven na 79,2 % (R_{457} – D65). Bělost vypáleného rozplaveného kaolinu bez úpravy mícháním s pískem byla stanovena na 72% (R_{457} – D65). Celkový nárůst indexu bělosti kaolinu pomocí jemné delaminace mícháním suroviny s pískem byl 7,2 %. Práce potvrdila, že působením intenzivního míchání kaolinové suroviny s pískem dochází ke znatelnému zvýšení indexu bělosti. Tato operace se dá využít jako krok předúpravy kaolinové suroviny před magnetickou separací a samotným plavením. Tím lze výrazně ovlivnit výsledný index bělosti, a tak přispět ke zvýšení bělosti kaolinu.

Literatura

[1] Atef Helals. Kaolin Wet-Processing [online]. Atef Helal, 2012 [cit. 2017-02-09]. Dostupné z: http://atef.helals.net/mental_responses/misr_resources/kaolin-wetprocessing.htm

[2] PETRŽELKA, Josef a Václav HANUS. *Těžba a úprava silikátových surovin*. Praha: Silikátový svaz, 2013. ISBN 978-80-86821-71-9.

[3] Mineralogy, Petrology, and Geochemistry Across the Curriculum: Teaching Clay Mineralogy [online]. [cit. 2017-12-20]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/NAGTWorkshops/mineralogy/clay_mineralogy.html

[4] MURRAY, Haydn H. Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. Boston: Elsevier, 2007. ISBN 04-445-1701-4.

MOŽNOSTI VYUŽITÍ SOLNÝCH STRUSEK Z VÝROBY HLINÍKU

Martin Sedlačík

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

xcsedlacik@fch.vutbr.cz

Úvod

Práce se zabývá charakterizací solné strusky vznikající jako odpad při tavení hliníkového šrotu v rotačních pecích a navržením možností využití tohoto materiálu jako sekundární suroviny. Zkoumány byly vzorky odebrané z horní, střední a dolní částí kokily, do které je struska při odpichu nalita a kde chladne. Cílem práce je mimo jiné zhodnotit vliv přístupu vzduchu při chladnutí strusky na chemické a fázové složení strusky v různých částech kokily.

U odebraných vzorků byla stanovena distribuce velikosti částic sítovou analýzou, obsah rozpustných látek ve strusce a chemické a fázové složení jednotlivých frakcí po sítové analýze. Dále bylo zkoumáno fázové i chemické složení rozpustných i nerozpustných podílů pomocí rentgenové práškové difrakce a rentgenové fluorescenční spektrometrie.

Experimentální část

U zkoumaných vzorků strusky z horní, střední a spodní části kokily byla nejprve pomocí sítové analýzy určena distribuce velikosti částic a zároveň bylo separováno šest frakcí s definovanou velikostí částic pro další analýzu.

Poté byl stanoven celkový obsah rozpustných látek ve zkoumaných vzorcích strusky a také v jednotlivých frakcích Po stanovení obsahu rozpustných látek byly rozpustné i nerozpustné podíly strusky podrobeny rentgenové difrakční analýze, pomocí které bylo stanoveno semikvantitativní fázové složení vzorků. U filtračních koláčů získaných při zkouškách rozpustnosti jednotlivých frakcí bylo stanoveno jejich prvkové složení pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie.

Výsledky a diskuze

Bylo zjištěno, že nejméně rozpustných látek je obsaženo ve strusce ze středové části kokily, a to napříč všemi testovanými velikostními frakcemi. Nejvíce rozpustných látek bylo detekováno v horní části strusky a to téměř 30 % hmot. U vzorků ze spodní části bylo stanoveno více než 20 % hmot. rozpustných látek. Rozpustný podíl strusky tvořila směs chloridů, kde majoritní složku tvořil chlorid sodný. Dále zde byly obsaženy chlorid draselný a hořečnatý.

Všechny pevné podíly po experimentech stanovení množství rozpustných látek, byly následně podrobeny prvkové a fázové analýze. Téměř 40 % nerozpustných podílů bylo tvořeno hliníkem, který se ve strusce vyskytoval ve formě čistého kovu, nitridu hlinitého a čtyř různých oxidů. Významné množství kovového hliníku (14 %) bylo obsaženo ve spodní části kokily, kde v průběhu chladnutí strusky bylo mírně redukční prostředí. Střední část kokily, u které byl při chladnutí vyšší přístup okolního vzduchu, obsahovala nejvyšší množství hliníku. Pouze malé množství se ovšem vyskytovalo ve formě kovu a majoritní složku tvořil oxid hlinitý. Obsah nitridu hlinitého se zde blížil 30 % a výrazně převyšoval ostatní části kokily. V horní části kokily, která byla v přímém kontaktu s okolní oxidační atmosférou, se drtivá většina hliníku vyskytovala ve formě oxidů. Nerozpustná část

strusky dále obsahovala značné množství dalších prvků. V množství větším než 1 % se zde vyskytovaly tyto prvky: měď, křemík, hořčík a železo.

Závěr

Práce poskytuje podklady k nalezení optimálního procesu zpracování a možností využití solné strusky, což je žádoucí jak z ekonomického tak enviromentálního hlediska. Při loužení se ze strusky podařilo separovat téměř veškeré rozpustné látky, které je možné beze zbytku využít k výrobě nových tavících směsí. Pro účel opětovného získávání hliníku se jeví vhodnou pouze struska ze spodní části kokily, ve které byl obsažen kovový hliník v poměrně vysokém množství.

Literatura

[1] TSAKIRIDIS, P.E. Aluminium salt slag characterization and utilization – A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, **217-218**, 1-10. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.052. ISSN 03043894. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389412003317

[2] GIL, A. Management of the Salt Cake from Secondary Aluminum Fusion Processes. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, **217-218**, 1-10. DOI: 10.1021/ie050835o. ISBN 0888-5885. ISSN 03043894. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie050835o

SLEDOVÁNÍ ALKÁLIÍ V PORTLANDSKÉM SLINKU

Bc. Alena Siudová

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

xcsiudova@fch.vutbr.cz

Úvod

Tato práce se zaměřuje na lokalizaci alkálií v portlandském slinku a na jejich vlastnosti, které mohou významně ovlivňovat životnost betonů produkovaných z těchto cementů. Práce se tedy zabývá studiem, v jakých fázích se alkálie v portlandském slinku vyskytují a jaké sloučeniny je reprezentují. Dále se práce zabývá studiem rychlosti přestupu alkálií do roztoku při mísení portlandského slinku s vodou. Při řešení práce je analyzováno a porovnáváno několik různých portlandských slinků. Cílem práce je pokusit se najít souvislost mezi naměřenými experimentálními hodnotami, složením slinku a prekurzory alkalicko-křemičité reakce.

Alkalicko-křemičitá reakce je jedním z faktorů, které přispívají k výskytu trhlin a prasklin v již hotových cementových výrobcích. Je to reakce mezi alkáliemi a amorfním oxidem křemičitým, při které vzniká alkalicko-křemičitý gel, který výrazně mění svůj objem. Při nárůstu objemu, narůstá i tlak v již zatuhlých cementových výrobcích. Tento tlak způsobuje popraskání výrobků zevnitř či na povrchu. [1]

Experimentální část

V první části byla práce zaměřena na stanovení přítomnosti a formy alkálií obsažených v portlandském slinku, v konkrétních slinkových minerálech. Pomocí elektronového mikroskopu byly vytvořeny prvkové mapy jednotlivých vzorků slinku a z těchto map byla stanovena místa výskytu sodíku, draslíku, chlóru a síry.

Druhá část práce se zabývala vyluhovatelností alkálií z jednotlivých slinků do roztoku v čase. Všechny vzorky byly pomlety, byla u nich stanovena velikost částic pomocí laserové difrakce a shodné množství každého vzorku bylo luhováno v destilované vodě po dobu 10 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min, a následně 1 dne, 2 dnů, 7 dnů a 14 dnů. Suspenze byly zfiltrovány, z filtrátů byly odstraněny vápenaté ionty pomocí probublávání oxidu uhličitého a čisté filtráty zbavené sraženiny uhličitanu vápenatého byly měřeny pomocí ICP-OES na přítomnost sodných, draselných, chloridových a síranových iontů. Celý experiment porovnával 4 druhy slinků 2 druhy z ČR, 1 druh ze Slovenské republiky a 1 druh z Číny.

Výsledky a diskuse

U všech vzorků bylo díky prvkovým mapám zjištěno, že sodík i draslík se vyskytují převážně v tuhém roztoku. Draslík se nachází i v drobných zrnech, které byly podle bodových spekter, určeny jako síran draselný a síran vápenato-draselný (odhad). V některých zrnech se sodík nevyskytoval vůbec. Sloučeniny síry s draslíkem jasně prokazují prvkové mapy, na kterých jsou vidět místa, která odpovídají síranu draselnému. Nejspíš se jedná o arkanit. Dále je z analýz patrné, že chlór a sodík spolu ve slinku netvoří samostatná místa, kde by bylo možné prokázat jejich sloučeniny. Na jejich prvkových mapách nejsou patrné ani žádné výrazné překryvy či shluky vyšší koncentrace těchto prvků společně. Sodík i chlór jsou rovnoměrně rozprostřeny v celém objemu slinku. Lze se tedy domnívat, že ve slincích se sloučenina NaCl pravděpodobně nevyskytuje.

Vyluhovací experimenty ukázaly, že koncentrace vyluhovaných alkálií v roztoku rostla až do 7. dne pokusu. Dále se koncentrace měřila až 14. den pokusu, v tuto dobu byl naměřen mírný pokles obsahu alkálií v roztoku u některých vzorků. Tento fakt může být způsoben posunem rovnováhy či změnou rozpustnosti, což mohlo vést ke zpětnému zabudování alkálií do pevné fáze.

Závěr

Byly zkoumány čtyři různé p-slinky 2 z České republiky, 1 ze Slovenské republiky a 1 z Číny. U všech vzorků bylo prokázáno, že draslík je obsažen v síranech. Nejvíce zastoupený byl síran draselný, síran vápenato-draselný a v nepatrném množství i síran sodno-draselný. Celkově lze konstatovat, že většina draslíku je ve všech slincích alokována ve formě síranu draselného, malá část ve formě podvojných síranů, pravděpodobně lze vyloučit přítomnost KCl. Sodík se ve vzorcích nacházel převážně ve formě podvojných síranů společně s draslíkem a vápníkem, chlorid sodný nebyl potvrzen ani identifikován.

Dále byla experimentálně zkoumána vyluhovatelnost přítomných alkálií do vody. Test vyluhovatelnosti probíhal po dobu 14 dní za stálého míchání a teploty 25 °C. U všech slinků, bylo zjištěno, že do 7. dne obsah alkálií v roztoku stoupá. U některých vzorků bylo zjištěno, že při analýze obsahu rozpuštěných alkálií po 14-ti dnech došlo ke snížení jejich obsahu. To mohlo to být způsobeno nasycením roztoku jinou fází či sloučeninou a částečnou krystalizací nebo přechodem rozpuštěných alkálií do nerozpustné fáze.

Zdroje

[1] HLAVÁČ, Jan. Základy technologie silikátů. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s.

ŠTÚDIUM PRIAMEJ KATALYTICKEJ OXIDÁCIE PROPÉNU V PLYNNEJ FÁZE

Dominika Bražinová, Blažej Horváth

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

dominika.brazinová@gmail.com

Úvod

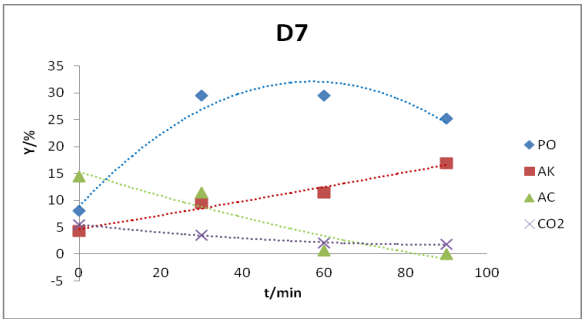
Cieľom tejto práce bolo pripraviť taký katalyzátor na priamu oxidáciu propénu v plynnej fáze, ktorý poskytne čo najväčší výťažok propylénoxidu. Propylénoxid je dôležitým vysoko reaktívnym medziproduktom v priemysle. Používa sa na výrobu mnohých významných látok. Je najviac využívaný na výrobu polyéterpolyolov pre polyuretány, propylénglykolov, polyalkénglykolov a ďalších dôležitých medziproduktov. [1] Hlavnou zložkou pripravených katalyzátorov boli kovy železo a molybdén. Pri testovaní katalyzátorov sa sledoval vplyv reakčnej teploty, vplyv nosiča, vplyv množstva KCl ale aj vplyv nanášania jednotlivých kovov. Použitými nosičmi boli Aerosil 200 a komerčný SiO_2 nosič. Pri tejto katalytickej reakcii boli ako oxidačné činidlá použité vzduch a oxid dusný. Väčší záujem je upriamený na vzduch ako oxidačné činidlo, pretože nezaťažuje životné prostredie a je ekonomicky prijateľný. [2]

Experimentálna časť

Na oxidáciu propénu s cieľom získať ako hlavný produkt propylénoxid sme používali sklený U reaktor s dĺžkou 8 cm a vnútorným priemerom 1,2 cm, ktorého ramená boli oddelené fritou. Reaktor bol vyhrievaný zvonka pomocou piecky. Používali sme dva termočlánky. Prvý sme zavádzali do tenkej rúrky v reaktore a slúžil na meranie teploty v lôžku katalyzátora. Druhým sme merali teplotu v piecke. Meranie sme začínali aktiváciou katalyzátora v prúde vzduchu pri teplote 550 °C. Následne sme teplotu znížili na požadovanú (pri oxidácii s N_2O 320 °C a pri oxidácii so vzduchom 320 – 500 °C) a zapli sme prietoky plynov (vzduch, N_2O, propylén), ktoré boli regulované pomocou počítača a zapli sme meranie. Meranie sme vždy niekoľkokrát opakovali. Ako oxidačné činidlá sme používali vzduch a N_2O. Produkty oxidácie propénu sme analyzovali pomocou plynového chromatografu.

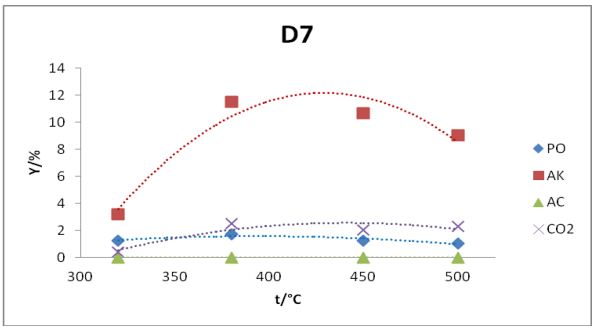
Výsledky a diskusia

Pri použití oxidu dusného ako oxidačného činidla poskytol najväčší výťažok PO katalyzátor D7 (0,2 g KCl, 0,6 ml roztoku MoO_2Cl_2 (30mg), pár kvapiek HCl, 107mg $Fe(acac)_3$ kalc. 700°C), ktorý obsahoval zmes aktívnych kovov železo a molybdén. Výťažok propylénoxidu sa pohyboval na úrovni 29,5% čo môžeme vidieť z grafu na obr.1.



Obr. 1: Výťažky reakčných produktov pri oxidácii s N_2O

Pri oxidácii vzduchom bol taktiež najlepší katalyzátor D7 pričom výťažok PO mal hodnotu 1,7% §.



Obr. 2: Výťažky reakčných produktov pri oxidácii so vzduchom

Na základe týchto výsledkov môžeme tvrdiť, že katalyzátory, ktoré obsahujú kombináciu aktívnych kovov železo a molybdén sú vhodné na ďalšie štúdium keďže poskytovali najväčšie výťažky PO či už pri oxidácii s N_2O ale aj so vzduchom.

Záver

S určitosťou môžeme tvrdiť, že oxid dusný, ako oxidačné činidlo, poskytuje pri priamej katalytickej oxidácii propénu v plynnej fáze väčšie výťažky ako oxidačné činidlo vzduch. Zatiaľ čo N_2O je účinnejším oxidačným činidlom, vzduch je ekonomickejším a ekologickejším oxidačným činidlom. Preto naďalej predmetom štúdia zostáva príprava takých katalyzátorov, ktoré pri priamej katalytickej oxidácii propénu v plynnej fáze za pomoci vzduchu ako oxidačného činidla poskytnú výťažky PO väčšie ako 1,7%.

Literatúra

[1] Chemical Economics handbook. [Online] **2017**. https://ihsmarkit.com/products/propylene-oxide-chemical-economics-handbook.html.
[2] Held, A.; Kowalska-Kuś, J.; Nowińska, K.; Góra-Marek, K. J. Catal. **2017**, 21-35.

ŠTÚDIUM SELEKTÍVNEJ KATALYTICKEJ OXIDÁCIE PROPÉNU

Daniela Pavúková

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

daniela.pavukova@stuba.sk

Úvod

V posledných rokoch sa v chemickom priemysle stáva otázka ekológie rovnako dôležitou ako otázka ekonómie. Dôraz sa kladie na vývoj nových veľkotonážnych procesov, ktoré nebudú zaťažené vznikom nadbytku odpadu. Perspektívne sú najmä katalytické procesy, kde množstvo vznikajúceho odpadu môže byť pomocou vhodne zvolených podmienok obmedzené na minimum. Propylén, ako jedna z najmasovejšie využívaných surovín, sa využíva aj na prípravu propylénoxidu (PO), ktorý v súčasnosti zaznamenáva výrazne zvýšenú produkciu. Jeho hlavným využitím je totiž výroba polypropylénglykolu na polyuretánové peny [1]. Všetky aktuálne spôsoby výroby PO podliehajú problémom so vznikom nadmerného množstva odpadu. Či už chlórhydrínový proces, pri ktorom vznikajú chlórované odpady a využíva sa veľký nadbytok vody alebo hydroperoxidové procesy spojené s problémom vzniku koproduktov a dopyte po nich [2]. Katalytická oxidácia propylénu prebieha so vznikom minimálneho množstva odpadu a bez vzniku koproduktov. Z týchto dôvodov sa ponúka ako ekonomicky aj ekologicky vhodné riešenie pre veľkotonážnu výrobu propylénoxidu. Táto práca sa zaoberá prípravou a charakterizáciou nosičových katalyzátorov s obsahom Fe, Fe-Mo a Ag a ich použitím na epoxidáciu propylénu na PO.

Experimentálna časť

Pripravených bolo 16 rôznych nosičových katalyzátorov, ktoré boli testované v reakcii propylénu so vzduchom a oxidom dusným ako oxidačnými činidlami, za účelom vzniku propylénoxidu ako hlavného produktu. Ako aktívne kovy boli požité Fe, Fe-Mo a Ag a nosičom bola silika. Reakcie prebiehali v sklenenom vyhrievanom reaktore v plynnej fáze pri teplotách 320°C, 450°C a 550°C. Produkty reakcie boli analyzované pomocou plynového chromatografu. Vybrané katalyzátory boli charakterizované pomocou UV-VIS a IČ spektroskopie a cyklickej voltametrie.

Výsledky a diskusia

Séria testovaní s katalyzátormi obsahujúcimi kovy Mo, Fe a ich kombinácie odhalila, že na výťažky PO má značný vplyv poradie nanesenia aktívneho kovu. Celkovo najlepšie výsledky boli dosiahnuté, ak boli oba kovy nanesené spoločne pri oxidácii s oxidom dusným. S katalyzátorom obsahujúcim Fe a Mo nanesenými spoločne sa následne vykonal test vplyvu jeho reaktivácie na výťažok propylénoxidu.

Ukázalo sa, že reaktivácia vplývala na výťažok priaznivo, avšak len do určitého percenta. Katalyzátor obsahujúci Fe ako aktívny kov bol podrobený testu starnutia. Počas 46 dní sa sledovala jeho katalytická aktivita v reakcii s oxidom dusným ako oxidačným činidlom. S časom výťažky PO klesali. Pre tento katalyzátor sa vykonal aj test vplyvu oxidačného čísla železa na výťažok. Ten sa podaril dokázať a zistilo sa, že železo s oxidačným číslom 3+ poskytuje výrazne vyššie výťažky propylénoxidu ako železo s oxidačným číslom 2+. UV-VIS spektrá ukázali rozdielnu koordináciu železa v týchto katalyzátoroch. Ďalší experiment s Fe katalyzátormi a týkal testovania vplyvu jeho nanesenia na nosič na epoxidačnú aktivitu. Výrazné rozdiely vo výťažku PO pri tomto teste neboli pozorované. Pripravená bola aj séria katalyzátorov s obsahom Ag v kombinácií s Mo, W a V. Najlepší výsledok sa dosiahol v prítomnosti katalyzátora obsahujúceho Ag a W so vzduchom ako oxidačným činidlom. IČ spektrá týchto katalyzátorov ukázali vplyv kryštalickej štruktúry nosiča na výťažok.

Záver

Katalytická oxidácia propylénu na propylénoxid sa ukazuje ako sľubné riešenie problémov s jeho súčasnou výrobou. Najvyššie výťažky PO boli dosiahnuté s použitím N_2O ako oxidačného činidla v prítomnosti katalyzátora obsahujúceho kombináciu Fe a Mo nanesených spoločne (17,5 %).

Literatúra

[1] **HANCOCK, E.G.** *Propylene and its industrial derivatives*, Ernest Benn Limited, 1973.

[2] **KIRK, R.E-OTHMER.** *Encyclopedia of organic technology.* 1996. Zv. 20.

PARCIÁLNE FLUOROVANÝ GRAFEN A JEHO SENZOROVÉ APLIKÁCIE

Laura Pavlíková, Vlastimil Mazánek, Zdeněk Sofer

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

laura.pavlikova14@gmail.com

Úvod

Grafen, materiál objavený v roku 2004[1], zaujal svojimi výnimočnými vlastnosťami ako napr. nulový zakázaný pás, vysoká pevnosť či optické vlastnosti. Tieto vlastnosti sa dajú rôzne upravovať dopovaním pomocou heteroatómov. Takto boli pripravené napríklad modifikácie s bórom[2, 3], dusíkom[2, 3], vodíkom[4] či halogénmi[5, 6]. Najvýznamnejším z halogénových derivátov je fluorografen[7], ktorý je možné pripraviť, ako jeden z mála, až v stechiometrickom pomere C_1F_1. Fluorovaný grafen je možné pripraviť rôznymi metódami, ale najúčinnejšou sa ukázala priama fluorácia grafenu. I fluorografen vykazuje niektoré výnimočné vlastnosti ako napr. široký zakázaný pás alebo superhydrofóbny charakter.

Cieľom tejto práce bolo preskúmanie pripravených parciálne fluorovaných vzoriek grafenu, a to z pohľadu zloženia, štruktúry a elektrochemických vlastností.

Experimentálna časť

Vzorky boli pripravené v troch krokoch. Prvým bola oxidácia grafitu upravenou Hummersovou metódou. Druhým krokom bola tepelná redukcia oxidu grafitu v inertnej atmosfére. Takto získaný termicky redukovaný grafen (TRG) bol následne fluorovaný v atmosfére F_2:N_2 (1:4 obj.) za troch rôznych tlakov (2, 5 a 10 bar) a rôznych reakčných časov (10-1440 min). Následne boli pripravené vzorky charakterizované pomocou SEM, elementárnej spaľovacej analýzy, XPS, FTIR, Ramanovej spektroskopie. Vzorky z 2-barovej série boli použité ako elektródové materiály k detekcii biologicky aktívnych látok.

Výsledky a diskusia

Elementárnou spaľovacou analýzou a prehľadovými spektrami z metódy XPS bolo získané prvkové zloženie pripravených vzoriek. Z detailných prehľadových spektier C1s a F1s je možné pozorovať nárast obsahu väzby C-F, ale i zvýšený obsah nafluorovaných hrán a defektov, ktoré sú elektrochemicky aktívne, ale keďže sú nafluorované, sú nevodivé. Pomocou metódy FTIR bol potvrdený úbytok kyslíkatých funkčných skupín i dvojitej CC väzby. Ramanovou spektroskopiou sa zistila hustota defektov u pripravených vzoriek. Pomer intenzít D/G píkov stúpa so zvyšujúcim sa obsahom fluóru vo vzorke. Základné elektrochemické vlastnosti boli skúmané heterogénnym prenosom elektrónov (HET) a inherentnou elektrochémiou. Pre HET boli použité dve redoxné sondy ($Ru(NH3)_6^{2+/3+}$ a $Fe(CN)_6^{2+/3+}$). Na HET má nízky obsah fluóru len zanedbateľný účinok. Mierne spomalenie u Ru-sondy nastáva vo vzorke $C_1F_{0,4}$, kde dôvodom je zvýšené množstvo CF_2 a CF_3 skupín. Naopak u Fe-sondy dochádzalo ku zrýchleniu prenosu pravdepodobne aj pomocou funkčných skupín fluóru. Stabilita vzoriek bola študovaná vo fosfátovom pufre o pH = 7,2 a porovnaná s TRG. Niektoré vzorky vykazovali silný redukčný signál, ktorý sa zvyšoval s obsahom fluóru. Pravdepodobne tu dochádza k redukcii C=C väzieb, ktoré sú ovplyvnené indukčným efektom fluóru v ich okolí. Pre zistenie detekčných schopností vzoriek bol vybraný

napr. dopamín. Prúdové odozvy vzoriek boli vyššie ako u TRG. Ďalej bol testovaný vplyv použitého rozpúšťadla a redukcie elektródového materiálu.

Záver

Dokázalo sa, že u všetkých vzoriek dochádza pri inherentnej elektrochémii k redukcii dvojitej CC väzby obklopenej funkčnými skupinami fluóru, ktoré znižujú jej redukčný potenciál. Pri detekcii dopamínu boli všetky vzorky citlivejšie ako samotný TRG. Použitím redukcie a DMF sa dosiahlo výrazne zvýšenej prúdovej odozvy, teda že dochádza k obnoveniu elektrochemicky aktívnych miest.

Poďakovanie

Táto práca bola finančne podporená grantom Grantovej agentúry Českej republiky (GACR No. 16-05167S).

Literatúra

1. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nature Materials* **2007,** *6*, 183.
2. Panchakarla, L. S.; Subrahmanyam, K. S.; Saha, S. K.; Govindaraj, A.; Krishnamurthy, H. R.; Waghmare, U. V.; Rao, C. N. R., Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene. **2009,** *21* (46), 4726-4730.
3. Panchakarla, L.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R., *Boron and nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene*. 2010; Vol. 363, p 4163-4174.
4. Inagaki, M.; Kang, F., Graphene derivatives: graphane, fluorographene, graphene oxide, graphyne and graphdiyne. *Journal of Materials Chemistry A* **2014,** *2* (33), 13193-13206.
5. Jankovský, O.; Šimek, P.; Klimová, K.; Sedmidubský, D.; Matějková, S.; Pumera, M.; Sofer, Z., Towards graphene bromide: bromination of graphite oxide. *Nanoscale* **2014,** *6* (11), 6065-6074.
6. Šimek, P.; Klímová, K.; Sedmidubský, D.; Jankovský, O.; Pumera, M.; Sofer, Z., Towards graphene iodide: iodination of graphite oxide. *Nanoscale* **2015,** *7* (1), 261-270.
7. Pumera, M.; Sofer, Z., Towards stoichiometric analogues of graphene: graphane, fluorographene, graphol, graphene acid and others. *Chemical Society Reviews* **2017,** *46* (15), 4450-4463.

Biochémia a mikrobiológia

CHARAKTERIZÁCIA IZOLÁTU *TRICHODERMA* SPP. ZÍSKANÉHO Z ENVIRONMENTU

Ján Víglaš, Petra Olejníková

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

viglasj@centrum.sk

Úvod

Táto práca sa zamerala na štúdium izolátu *Trichoderma atroviride*, ktorý sme získali z environmentu (Zázrivá, lokalita Plešivá – Kremenina). Prvotný krok izolácie nasledovala identifikácia na genetickej úrovni (na základe ITS sekvencie) a charakterizácia základných fyziologických vlastností izolátu. Vlastnosti izolátu sme porovnávali so zbierkovým kmeňom *Trichoderma viride* deponovaným v Českej zbierke mikroorganizmov pod označením F534.

Experimentálna časť

Izolácia sa opierala o fakt, že početný zástupcovia *Trichoderma* sp. sú saprofyty, ktoré ako zdroj živín využívajú odumreté rastlinné zvyšky. Porovnaním ITS sekvencie s databázou GenBank, bol izolát jednoznačne zaradený ako *T. atroviride*. Porovnanie základných charakteristík s *T. viride* F534 však ukázalo výnimočné vlastnosti izolátu.

Výsledky a diskusia

Izolát disponoval zvýšenou mykoparazitickou aktivitou; výraznejšou (vizuálne) podporou rastu modelovej rastliny *Lepidium sativum*. Porovnaním metabolického profilu sekundárnych metabolitov izolátu s modelovým kmeňom sa zaznamenali výrazné rozdiely.

Profil metabolitov sa získal po extrakcii etylacetátom a rozdelením pomocou tenkovrstvovej chromatografie v zmesi benzén acetón (3:1). Za účelom získať nové aktívne metabolity s antimikrobiálnou aktivitou sa zmes metabolitov testovala na potenciálny inhibičný účinok na baktérie a kvasinky. Zmes metabolitov oboch vláknitých húb preukázali antimirkobiálnu aktivitu, no zmes metabolitov izolátu preukázala vyšší inhibičný účinok na modelové baktérie (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*) a kvasinky (*Candida albicans*, *Candida parapsilosis*). Najvyššiu inhibíciu rastu sme zaznamenali v prípade (*C. albicans*, 90%-ná inhibícia rastu). Pomocou metódy MALDI-TOF sme detegovali sekundárne metabolity zo skupiny peptaibolov (7-21 aminokyselinové peptidy), a identifikovali sme zástupcov spoločných pre *Trichoderma* sp. ako aj unikátne peptaiboly produkované získaným izolátom.

Záver

Získaný izolát *T. atroviride* preukázal vysoký potenciál v procese biokontroly ako aj na poli sekundárnych metabolitov, a preto si zasluhuje pozornosť pre ďalšie štúdium.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená projektom VEGA 1/0697/18.

FYLOGENETICKÁ ANALÝZA LIPSTATÍNOVÉHO OPERÓNU V RODE STREPTOMYCES

Peter Sovík[1,2], Svetlana Kryštofová[1], Michal Híreš[1, 3]

1. Ústav biochémie a mikrobiológie, FCHPT, STU
2. Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky, FCHPT, STU
3. Chemický ústav SAV

p.sovik@gmail.com

Úvod: *Streptomyces toxytricini* je vláknitá Gram pozitívna baktéria, ktorá bola niekoľko desaťročí študovaná v súvislosti s produkciou lipstatínu, ale až v posledných rokoch boli identifikované štruktúrne gény pre biosyntézu lipstatínu. Lipstatín patrí medzi β laktóny a po biologickej produkcii je chemicky redukovaný na tetrahydrolipstatín (Orlistat). Orlistat je inhibítorom ľudskej pankreatickej lipázy a je to jediný povolený preparát na liečbu obezity v rámci Európskej únie. Využíva sa na liečbu obezity, pretože inhibuje u človeka pankreatickú lipázu.

Experimentálna časť: V tejto práci sme uskutočnili bioinformatickú analýzu génov, ktoré sú súčasťou lipstatínového operónu. Ortológy pre LstA-F boli identifikované pomocou programu NCBI BLAST aj v iných druhoch streptomycét. Priradenia proteínov a fylogenetické stromy boli generované pomocou Clustal Omega. Pre identifikáciu potenciálnych operónov pre syntézu lipstatínu v iných druhoch streptomycét boli použité genómové sekvencie z databázy NCBI.

Výsledky a diskusia: Analýza genómov iných streptomycét ukázala, že operón podobný lipstatínovému operónu je prítomný v blízkych druhoch *S. toxytricini.* Najbližšie homológy *lst* génov mali pomerne vysokú identitu v priemere okolo 70%. Bioinformatická analýza ukázala, že operóny podobné lipstatínovému operónu obsahovali 6 génov a ich poradie v operóne bolo konzervované. Jeden z analyzovaných druhov však nemal gén pre *lstD*, čo by naznačovalo, že ide o evolučne nestabilný operón. Fylogenetická analýza odhalila, že gény *lstA-F* v *S. toxytricini* sa od ostatných ortológov líšili prítomnosťou dlhších proteínových sekvencií. Význam týchto odlišností nie je zatiaľ jasný.

Záver: In silico analýza genómových sekvencií rodu *Streptomyces* pomohla identifikovať ďalšie druhy, ktoré mali vo svojom genóme kompletný lipstatínový operón. Takto získané dáta by mohli v budúcnosti slúžiť pre použitie iných druhov *Streptomyces* v produkcii lipstatínu.

Poďakovanie: Tento príspevok vznikol s podporou ITMS 26220220093, APVV-0719-12.

KVANTITATÍVNA FOSFOPROTEOMICKÁ ANALÝZA SUBSTRÁTOV CDC2 PROTEÍNKINÁZY

Ján Jurčík[1], Veronika Lukáčová[2], Barbara Siváková[2], Jana Bellová[2], Peter Baráth[2], Ľuboš Čipák[1]

[1]Oddelenie genetiky, Ústav experimentálnej onkológie, Biomedicínske centrum, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, Slovenská republika
[2]Oddelenie glykobiológie, Chemický ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovenská republika

jan.jurcik@savba.sk

Úvod:

Fosforylácia proteínov zohráva kľúčovú úlohu pri regulácii väčšiny procesov prebiehajúcich v bunke. Napriek dôležitosti fosforylácie sú naše poznatky týkajúce sa úloh jednotlivých proteínkináz stále nedostačujúce. Spomedzi viac 100 proteínkináz identifikovaných v kvasinke *S. pombe* je 18 esenciálnych pre mitotické delenie. Kým úloha neesenciálnych proteínkináz pri regulácii procesov bunkového delenia je celkom dobre preštudovaná, regulačná úloha väčšiny esenciálnych proteínkináz nebola doteraz detailne študovaná. Limitujúcim faktorom pre štúdium esenciálnych proteínkináz bola dostupnosť ich teplotne-senzitívnych mutantných alel. Takéto alely však často nie sú úplne funkčné, vyžadujú analýzu za nefyziologických podmienok (vyššia teplota), respektíve ich inaktivácia vyžaduje dlhšiu dobu. Nedávno vyvinutý chemicko-genetický prístup, založený na mutácii kľúčovej aminokyseliny v ATP-viažucej doméne proteínkinázy, umožňuje pripraviť kondicionálne na ATP analóg, respektíve na inhibítor citlivé mutantné proteínkinázy [1,2]. Väzba ATP analógu/inhibítora len na mutovanú proteínkinázu zaručuje špecifickosť jeho účinku. Pomocou kvantitatívnej fosfoproteomickej analýzy zmien fosforylácie proteínov po inhibícii aktivity jednotlivých analóg-citlivých proteínkináz je potom možné uskutočniť identifikáciu a charakterizáciu substrátov príslušných proteínkináz [3].

Experimentálna časť:

Cieľom nášho experimentu bolo pomocou kvantitatívnej „label-free“ fosfoproteomickej analýzy identifikovať a bližšie charakterizovať zmeny vo fosfoproteóme kvasinky *S. pombe* po inhibícií aktivity esenciálnej Cdc2 proteínkinázy. Za týmto účelom sme použili analóg-citlivý kmeň *cdc2-as* (*h90 cdc2-asM17-bsdR ade6-M216 leu1-32 ura4-D18*). 500 mL bunkovej kultúry (OD_{600}=0.65) sme inkubovali 2 hod v prítomnosti 20mM 1-NM-PP1 inhibítora, respektíve bez inhibítora po dobu 1 hod pri 32°C. Následne sa bunky centrifugovali a zmrazili v tekutom dusíku. Po mechanickom rozomletí buniek sa pripravil celobunkový proteínový lyzát. Lyzát buniek zo vzorky s inhibítorom (1,65 g) a bez inhibítora (1,8 g) bol následne poštiepený trypsínom a pomocou obohacovacej železitej kolóny Fe(III)-IMAC metódou FPLC boli vzorky obohatené o fosfopeptidy. Následne bola uskutočnená analýza získaných fosfopeptidov pomocou hmotnostnej spektrometrie.

Výsledky a diskusia:

Pomocou kvantitatívnej „label-free“ fosfoproteomickej analýzy sa nám podarilo identifikovať 2599 fosfopeptidov obsahujúcich 3980 fosforylačných miest, ktoré pochádzajú z 1146 proteínov.

Následná analýza intenzít jednotlivých fosfopeptidov vzoriek s neinhibovanou a inhibovanou Cdc2 proteínkinázou poukázala na významné zmeny vo fosforylácii u 2726 fosfopetidov s pravdepodobnosťou fosforylačného miesta vyššou, ako 75 %. Pritom u 10,78 % fosfopeptidov sme pozorovali nižšie skóre fosforylácie po inhibícií Cdc2 proteínkinázy. Na druhej strane sme pozorovali u 2,09% fosfopeptidov po inhibícii Cdc2 proteínkinázy nárast fosforylácie, z čoho usudzujeme, že po inhibícií Cdc2 proteínkinázy dochádza k aktivácií iných proteínkináz, ktoré následne fosforylujú príslušné proteíny. Podarilo sa nám potvrdiť negatívnu fosforeguláciu substrátovo špecifického mitotického G_1 APC ko-aktivátora Srw1, ktorý je zúčastnený regulácie bunkového delenia počas anafázy [4], ako aj úlohu Cdc2 proteínkinázy pri fosforegulácii Mde4 podjednotky monopolínového komplexu [5].

Záver:

Úspešne sme identifikovali a charakterizovali zmeny vo fosfoproteóme kvasinky *S. pombe* po inhibícii esenciálnej Cdc2 proteínkinázy. Podarilo sa nám identifikovať ako fosfopeptidy proteínov ktoré sú priamymi substrátmi Cdc2 proteínkinázy, tak aj fosfopeptidy proteínov pri ktorých fosforylácia Cdc2 proteínkinázou nebola doteraz opísaná. Získané výsledky sú podkladom k plánovanej funkčnej analýze a bližšej charakterizácii biologického významu fosforegulácie identifikovaných proteínov.

Poďakovanie:

Tento príspevok vznikol s podporou projektov VEGA 2/0026/18, APVV-0111-12 a APVV-16-0120 a ERDF (ITMS 26240120031).

Literatúra:

[1] Cipak, L., Zhang, C., Kovacikova, I., Rumpf, C., Miadokova, E., Shokat, K.M., Gregan, J. Generation of a set of conditional analog-sensitive alleles of essential protein kinases in the fission yeast Schizosaccharomyces pombe. Cell Cycle **2011**, 10, 3527-3532.
[2] Elphick, L.M., Lee, S.E., Gouverneur, V. & Mann, D.J. Using chemical genetics and ATP analogues to dissect protein kinase function. ACS Chem. Biol. **2007**, 2, 299-314.
[3] Riley, N.M., Coon, J.J. Phosphoproteomics in the age of rapid and deep proteome profiling. Anal. Chem. **2016**, 88, 74-94.
[4] Lock, A., Rutherford, K., Harris, M.A., Wood, V. PomBase: the scientific resource for fission yeast. Methods Mol. Biol. **2018**, 1757, 49-68.
[5] Rumpf, C., Cipak, L., Schleiffer, A., Pidoux, A., Mechtler, K., Tolić-Nørrelykke, I.M., Gregan, J. Laser microsurgery provides evidence for merotelic kinetochore attachments in fission yeast cells lacking Pcs1 or Clr4. Cell Cycle **2010**, 9, 3997-4004.

STUDIUM LIPIDOMU JATERNÍ TKÁNĚ POTKANŮ PO ENTERÁLNÍM A PARENTERÁLNÍM PODÁNÍ VÝŽIVOVÝCH TUKOVÝCH EMULZÍ

Kamila Bechyňská, Vít Kosek, Monika Cahová, Jana Hajšlová

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

bechynsk@vscht.cz

Úvod

Parenterální výživa (PV) představuje nenahraditelnou a život zachraňující léčbu v situaci, kdy ztráta funkční absorpční plochy střevní sliznice je tak velká, že energetické nároky organismu nelze pokrýt enterálním příjmem živin. Sama o sobě však přináší řadu vedlejších negativních účinků včetně jaterní léze, která následně významně zvyšuje morbiditu a mortalitu takto léčených osob. V klinické praxi jde tedy o křehkou rovnováhu mnoha faktorů, které hrají roli v poškození jaterního parenchymu od mírných forem až po terminální jaterní selhání. Rozvoj poškození jaterního parenchymu, „hepatopatie“, při PV může být podmíněno řadou faktorů, jako např. sepse, nespecifické střevní záněty, primární nebo sekundární sklerozující cholangoitida, cholelithiasa, bakteriální translokace a syndrom krátkého střeva. Kritické zhodnocení dosud proběhlých studií ukazuje, že jedním z rozhodujících faktorů podmiňujících rozvoj hepatopatie je složení intravenózně podávané lipidové emulze. Emulze Intralipid je založena na sójovém oleji a obsahuje velké procento n-6 mastných kyselin, emulze Omegaven je tvořena rybím olejem a obsahuje výlučně n-3 mastné kyseliny. Recentní data ukazují, že přídavek n-3 MK k nutriční směsi má pozitivní účinky zejména vzhledem k jejich protizánětlivému účinku. Na druhou stranu přítomnost většího množství dvojných vazeb může zvyšovat riziko oxidačního stresu.

Experimentální část

Probíhající výzkum, jehož část je předmětem této práce, je realizován Institutem klinické a experimentální medicíny v Praze a má za cíl nalézt odlišnosti v proteomu a lipidomu jaterní tkáně Wistar potkanů. Cílem práce bylo stanovit jednak vliv složení lipidové emulze (Intralipid vs Omegaven), jednak vliv podání (enterálně vs parenterálně) na složení jaterního lipidomu a proteomu. V rámci této práce byla uskutečněna lipidomická analýza jaterní tkáně pocházející z potkanů, kterým byla po dobu 12 dnů podávána výživová směs. Rozdělení do skupin je ukázáno v **Tabulce 1**.

Tabulka 1: Rozdělení vzorků do skupin

Označení skupiny	Lipidová směs	Cesta podání	Počet vzorků
EN Intra	Intralipid	enterálně	6
EN Intra+Omega	Intralipid+Omegaven (1:1)	parenterálně	6
PN Intra	Intralipid	enterálně	6
PN Intra +Omega	Intralipid+Omegaven (1:1)	parenterálně	6
Kontroly			9

Vzorky jaterní tkáně byly po homogenizaci a dvojité extrakci podrobeny trojí instrumetální analýze. Nejprve byly vzorky měřeny na UHPLC-HRMS/MS a data byla necílově i cílově analyzována. V rámci necílové analýzy byla data zpracována softwarem LipidMatch, kde byly porovnávány lipidické profily mezi skupinami vzorků a hledány látky charakteristické pro druh výživy a způsob jejího podání. Rozsah oxidace jsme hodnotili na základě profilování oxidovaných

lipidů softwarem MassHunter Profinder pomocí vytvořených PCDL knihoven oxidovaných lipidů. Dále jsme vzorky měřili systémem UPC^2-HRMS/MS Synapt G2Si a naměřená data byla zpracována v softwaru Offline Model Builder, kde lze porovnávat skupiny vzorků podle profilů jednotlivých lipidických tříd. Ke statistickému zpracování a vyhodnocení jsme využili software SIMCA, MetaboAnalyst a programovací jazyk R.

Výsledky a diskuse

V rámci necílové analýzy bylo po zpracování dat softwarem LipidMatch detekováno celkem 492 lipidů, z nichž přítomnost čtvrtiny byla konfirmována na základě shody fragmentačních spekter. Na vytvořené PCA počítající se všemi detekovanými lipidy byl patrný rozdíl mezi vzorky způsobený složením podávané výživy. Vzorky jaterní tkáně potkanů, kterým byla podávána i výživa Omegaven, obsahovaly větší množství polynenasycených volných mastných kyselin a fosfolipidů obsahujících polynenasycené mastné kyseliny. Po filtraci látek (ANOVA p-values < 0,05) a vytvoření řízené PLS-DA se od sebe oddělily vzorky v závislosti na způsobu podání výživy. Ve vzorcích jater potkanů dostávajících výživu intravenózně byly mezi statisticky nejvýznamnějšími látkami estery mastných kyselin hydroxylovaných mastných kyselin (FAHFA), což jsou bioaktivní látky vykazující protizánětlivé účinky.

Cílovou analýzou bylo detekováno 68 oxidovaných lipidů, z nichž nejvíce zastoupeny byly oxidované fosfatidylcholiny (17 látek) a oxidované volné mastné kyseliny (11 látek). Obě tyto lipidické třídy dosahovaly i nejvyšších hodnot predikovaného rozptylu ve vytvořených PLS-DA modelech a jejichž vyšší obsah může být podporován parenterálním podání výživy.

Závěr

Provedená analýza jaterní tkáně Wistar potkanů odhalila odlišné lipidické profily v závislosti na typu výživy a způsobu podání. Druh podávané výživy nejvíce ovlivnil množství volných a vázaných polynenasycených mastných kyselin, jejichž obsah byl vyšší v případě příjmu emulze Omegaven. U parenterálně vyživovaných potkanů byl patrný vyšší obsah biologicky aktivních látek (FAHFA, Koenzym Q10), které indikují možný výskyt jaterního zánětu způsobeného parenterální aplikací výživy.

Poděkování

Tato studie byla uskutečněna s podporou AZV ČR pro projekt č.NV15-28745A

Literatura

[1] Zhang, G.; Zhang, K.; et al. The Effect of Enteral versus Parenteral Nutrition for Critically Ill Patients: A Systematic Review and Meta-Analysis. *J Clin Anesth* **2018**, (51), 62–92.

[2] Protheroe, S. Long term parenteral nutrition. *Paediatrics and Child Health* **2015**, (25), 399–405.

BAKTERIOFÁGOVÉ ENDOLYZÍNY APLIKOVATEĽNÉ NA ŠPECIFICKÚ DETEKCIU BAKTÉRIÍ

Natália Fojtíková, Veronika Jarábková, Lenka Tišáková,

Katedra biológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Nám. J. Herdu 2, Trnava 917 01

natalia.fojtikova@gmail.com

Úvod

Primárnu bariéru pre ľudské telo pred vstupom rôznych mikroorganizmov, a teda i patogénov, tvorí koža. Koža okrem ochrannej funkcie plní aj množstvo iných úloh, jednou z nich je, že vytvára vhodné prostredie pre mnohé organizmy. K najrozšírenejším kolonizátorom kože patrí najmä bakteriálny rod *Staphylococcus,* ale nachádzajú sa tam aj rôzne iné baktérie ako *Streptococcus.* Súčasťou bežnej mikroflóry kože sú okrem baktérií aj bakteriofágy, infikujúce daný druh baktérie. V genóme bakteriofágov sú kódované dva lytické enzýmy - holín a endolyzín. Endolyzíny patria k enzýmom s lytickým účinkom. Vďaka ich pôsobeniu sa dosahuje rozrušenie väzieb v peptidoglykáne s následnou lýzou bakteriálnej bunky (Fischetti, 2010), a teda k rýchlej eliminácii baktérie z prostredia.

V súčasnosti sú endolyzíny významnými objektmi výskumu, keďže ich využitie a aplikovateľnosť sú veľmi rozsiahle. Využitie môžu nájsť v potravinárskom priemysle, na elimináciu patogénov v potravinách, ako aj vo veterinárnej a humánnej medicíne. Endolyzíny kódované bakteriofágmi infikujúcimi grampozitívne baktérie, vykazujú modulárnu štruktúru, ktorá pozostáva z: N-terminálnej katalytickej domény (EAD) a C-terminálnej väzobnej domény (CBD), ktorá zabezpečuje naviazanie enzýmu na substrát (Loessner a kol., 2002). Práve väzobná doména má potenciálne využitie aj pri detekcii baktérií, čo by sa dalo využiť vo viacerých oblastiach výskumu, ako sú potravinárske biotechnológie alebo molekulárna biológia.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti práce bola najskôr uskutočnená heterogénna expresia rekombinantného proteínu SBD1-GFP (*specific binding domain* = SBD1; *green fluorescent protein* = GFP), a to indukciou s IPTG (c = 0,7 resp. 0,4 mmol/L) v expresnom kmeni *Escherichia coli BL21(DE3).* Indukcia expresie fúzneho proteínu SBD1-GFP prebiehala podľa podmienok, ktoré vyžaduje pET expresný systém.

Keďže heterogénna expresia proteínu SBD1-GFP prebiehala intracelulárne, bolo potrebné pred samotnou izoláciou proteínu vykonať lýzu buniek. Lýza bola vykonaná pomocou proteínovej extrakčnej reagencie na báze neiónových detergentov, BugBuster (Novagen, Nemecko). Následne prebehla čiastočná izolácia a purifikácia proteínu SBD1-GFP, pričom bol využitý princíp iónovo-afinitnej chromatografie (IMAC - Imobilized Metal Ion Chromatography). Izolácia proteínu prebiehala na niklovej kolóne (Ni-NTA Agarose, Qiagen, USA) prostredníctvom histidínového chvostíka (6× HisTag). Vzorky odobraté pri expresii sa použili na detekciu analyzovaného proteínu na 12 % SDS-PAGE (dodecyl sulfát sodný - polyakrylamidová gélová elektroforéza). Vizualizácia proteínov pri tejto metóde bola uskutočnená naviazaním Coomassie Briliant Blue G na proteíny, následne bolo možné porovnanie a určenie veľkosti jednotlivých proteínov podľa štandardu molekulových veľkostí proteínov (Blue Protein Standard, New England Biolabs).

Ďalej budú uskutočnené väzbové experimenty, kedy bude sledovaná väzobná aktivita SBD1-GFP. GFP (zelený fluorescenčný proteín) zabezpečuje vizualizáciu väzobnej aktivity proteínu SBD1. Táto aktivita sa bude sledovať fluorescenčnou mikroskopiou na substrátoch pripravených z bunkovej suspenzie ceznočne inkubovaných buniek *Stahylococcus aureus* a *Streptococcus agalactiae.*

Výsledky

Heterogénna expresia proteínu SBD1-GFP prebiehala intracelulárne v expresnom kmeni *E. coli BL21(DE3)* pri rôznych podmienkach: koncentrácia induktora IPTG 0,7 mmol/L, teplota indukcie 18°C a 30°C, čas indukcie 2 h, 4 h a 24 h. Na základe výsledkov analýzy SDS-PAGE za rôznych podmienok indukcie vyplynulo, že pre expresiu fúzneho proteínu SBD1-GFP sú najoptimálnejšie podmienky – koncentrácia induktora (c) IPTG 0,7 mmol/L, teplota indukcie (t_i) 18 °C, čas indukcie (t) 24 h. Pri týchto podmienkach je fúzny proteín SBD1-GFP exprimovaný v najväčšom množstve, v porovnaní s ostatnými odskúšanými podmienkami. V porovnaní s inými prácami sa naše výsledky mierne líšili. Napríklad, Loessner a kol. (2002) použili na indukciu expresie fágových lytických proteínov nasledovné podmienky: c(IPTG) = 1 mmol/L, t = 4 h, t_i = 30 °C. V štúdii Tišáková a kol. (2013) zasa boli použité podmienky, ktoré boli aj v našom prípade najoptimálnejšie.

Záver

Táto práca bola zameraná na heterogénnu expresiu rekombinantného proteínu SBD1-GFP, a to indukciou s IPTG v expresnom kmeni buniek *E. coli BL21(DE3).* Po lýze buniek nasledovala izolácia fúzneho proteínu SBD1-GFP na niklovej kolóne (Ni-NTA Agarose) prostredníctvom histidínového chvostíka (6×HisTag). Prítomnosť proteínu a jeho čistota bola overená metódou SDS-PAGE. Analýzou gélu sme zistili, že k produkcii fúzneho proteínu dochádza pri všetkých stanovených podmienkach expresie, ale v najväčšom množstve je proteín produkovaný pri nasledovných expresných podmienkach: koncentrácia induktora (IPTG) 0,7 mmol/L, čas indukcie 24 h a teplota induckie 18 °C. Exprimovaný fúzny proteín SBD1-GFP je pripravený na väzobné experimenty, ktorými bude zistená jeho väzobná aktivita k baktériám *Staphylococcus aureus* a *Streptococcus agalactiae.*

Poďakovanie

Autori vyjadrujú poďakovanie za grantovú podporu APVV-16-0173.

Literatúra

Borysowski, J., Weber-Dabrowska, B., Gorski, A. 2006. Bacteriophage endolysins as a novel class of antibacterial agents. In *Experimental Biology and Medicine.* ISSN 1535-3702, 2006, p. 366–377.

Fischetti, A.V. 2010. Bacteriophage endolysins: A novel anti-infective to control Gram-positive pathogens. In *International Journal of Medical Microbiology.* ISSN 1438-4221, 2010, vol. 300, no. 6, p. 357-362.

LOESSNER, M. J., a kol. 2002. C-terminal domains of *Listeria monocytogenes* bacteriophage murein hydrolases determine specific recognition and high-affinity binding to bacterial cell wall carbohydrates. In *Molecular Microbiology.* ISSN 1365-2958, 2002, p. 335-349.

Tišáková, L., Vidová, B., Farkašovská, J., Godány, A. 2013. Bacteriophage endolysin Lyt μ1/6: characterization of the C-terminal binding domain. In *Federation of European Microbiological Societies,* Microbiology Letters. ISSN: 1574-6968, p. 1-10.

SLEDOVANIE ZMIEN V METYLÁCII A EXPRESII GÉNOV ASOCIOVANÝCH S APOPTÓZOU V AML BUNKOVÝCH LÍNIÁCH

Kristína Šimoničová[1], Ľuboš Janotka[1,2], Lucia Messingerová[1,2]

[1]Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav biochémie a mikrobiológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
[2]Centrum biovied SAV, Ústav molekulárnej fyziológie a genetiky, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, Slovenská republika

k.simonicova@gmail.com

Úvod

Myelodysplastický syndróm (MDS) je heterogénnou skupinou ochorení charakterizovanou neefektívnou krvotvorbou s rizikom transformácie do akútnej myeloidnej leukémie (AML) [1]. AML je charakterizovaná klonálnou expanziou myeloidných blastov v periférnej krvi, kostnej dreni alebo iných tkanivách. Na liečbu MDS a AML u pacientov, pre ktorých bežná chemoterapeutická liečba nie je vhodná vzhľadom na ich vysoký vek či prítomnosť komorbidít, sa v súčasnosti využívajú okrem iných aj hypometylačné látky 5-azacytidín (AZA) a 5-aza-2'-deoxyazacytidín (DAC) [2]. Ide o analógy cytidínu, ktoré fungujú ako inhibítory DNA metyltrasferázy 1 zodpovednej za metyláciu DNA. Tieto liečivá sú schopné obnoviť expresiu génov umlčaných hypermetyláciou [3]. Hlavným problémom pri liečbe je rozvoj rezistencie prítomnej už pri diagnóze alebo vzniknutej počas terapie. Zlyhanie počiatočnej terapie môže byť pozorované u 40% pacientov s AML a dokonca aj po úspešnej počiatočnej terapii približne 70% pacientov podľahne ochoreniu kvôli agresívnej recidíve pozorovanej v rozmedzí 5-7 rokov [4].

Metodika

V našich experimentoch sme používali bunkovú líniu MOLM-13 pochádzajúcu z periférnej krvi 20-ročného pacienta s AML, ktorej predchádzal MDS. Z tejto bunkovej línie boli v našom laboratóriu dlhodobou kultiváciou buniek v médiu so zvyšujúcou sa koncentráciou AZA resp. DAC pripravené rezistentné bunkové sublínie MOLM/AZA a MOLM/DAC. Spôsob bunkovej smrti sme detegovali prietokovou cytometriou na základe väzby anexínu V (A-V) a propídium jodidu (PI) na bunky. Expresiu génov sme sledovali pomocou RT-PCR a qRT-PCR. Na sledovanie zmien v metylácii génov zapojených do apoptózy sme použili EpiTect Methyl II PCR Array (Qiagen).

Výsledky

Senzitívnu aj rezistentné bunkové línie sme inkubovali v prítomnosti 0; 0,5; 1; 2; 5 μM AZA resp. DAC po dobu 24, 48 a 72h. Následne sme v týchto bunkových modeloch sledovali zmeny v percente viabilných buniek a buniek značených A-V a PI. Pri senzitívnej bunkovej línii sme zaznamenali pokles viability závislý od času a koncentrácie po ovplyvnení buniek liečivom AZA resp. DAC. Naopak, pri oboch rezistentných sublíniách sme po podávaní liečiva, na ktoré bola daná sublínia rezistentná, nezaznamenali zmenu viability ani pri najvyššej použitej koncentrácii po 72 hodinách. Avšak, po pridávaní druhého z hypometylačných liečiv k rezistentným sublíniám sme pozorovali pokles viability porovnateľný s poklesom viability v senzitívnej bunkovej línii. Tieto

výsledky naznačujú, že liečivá AZA a DAC nevykazujú cross-rezistenciu. V našich experimentoch sme sa ďalej orientovali na sledovanie zmien v metylácii a expresii vybraných génov asociovaných s apoptózou. Konkrétne zmeny v metylácii sme sledovali u 22 vybraných génov (*APAF1, BAD, BAX, BCL2L11, BCLAF1, BID, BIK, BIRC2, BNIP3L, CASP3, CASP9, CIDEB, CRADD, DAPK1, DFFA, FADD, GADD45A, HRK, LTBR, TNFRSF21, TNFRSF25, TP53*). Zmeny v metylácii génov medzi jednotlivými kombináciami bunkových línií a liečiv boli zaznamenané u 12 génov. Najzaujímavejšia zmena bola pozorovaná pri géne *TNFRSF25*, kde MOLM/DAC bunková sublínia vykazovala zníženie metylácie tohto génu v porovnaní so senzitívnou bunkovou líniou rovnako ako s AZA rezistentnou sublíniou. Zároveň sme sledovali aj zmeny v expresii tohto génu, korelujúce so zmenou v metylácii.

Záver

Na základe výsledkov našej práce možno predpokladať, že bez rozdielu akým liečivom bola primárna rezistencia vyvolaná, bunkové sublínie MOLM/DAC a MOLM/AZA nevykazujú cross-rezistenciu na druhé liečivo z tej istej skupiny podľa ATC klasifikačného systému. Zmeny zaznamenané v metyláciách a expresiách vybraných génov by mohli naznačovať aktiváciu rozdielnych dráh programovanej smrti buniek.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: APVV-14-0334, APVV-15-0303, VEGA 2/0122/17, VEGA 2/0028/15, VEGA 2/0057/18

Literatúra

[1] 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.; PLoS One, **2011**, 6(8).

[2] O´Donnell, M. R. J. Natl. Compr. Cancer Network **2012**, 10(8), 984-1021.

[3] Stresemann, C.; Lyko, F. Int. J. Cancer **2008**, 123(1), 8-13.

[4] Shaffer, B. C.; Gillet J. P.; Patel, C.; Baer, M. R.; Bates, S. E.; Gottesman, M. M. Drug Resist. Updates **2012**, 15, 62–69.

VÝSKYT REZISTENTNÝCH MIKROORGANIZMOV VOČI ANTIBIOTIKÁM V STUDŇOVÝCH VODÁCH

Petra Olejníková, Barbora Puzderová, Táňa Bezáková, Marta Fujáková

[1]Ústav Biochémie a Mikrobiológie FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

puzderovabarbora@gmail.com

Úvod

Vznik a šírenie rezistentných baktérií je hrozbou pre verejné zdravie a je celosvetovým problémom. Niektoré baktérie sú prirodzene rezistentné voči antimikrobiálnym látkam, avšak vážnejším problémom je získaná rezistencia baktérií, ktorá stúpa so stále sa zvyšujúcim užívaním antibiotík, čo predstavuje vážny medicínsky a ekonomický problém. Pre správnu a účelnú preskripciu antibiotík je nevyhnutné poznať mechanizmy rezistencie baktérií. Podstata rezistencie môže byť rôzna, či už mutáciami v genóme, pri ktorých sa mení štruktúra proteínu bez porušenia funkcie, ktorú antibiotikum nie je schopné blokovať. Ďalšou príčinou rezistencie môže byť produkcia enzýmov, ktoré degradujú antibiotikum. Následne môže dochádzať k rýchlemu šíreniu rezistencie pomocou plazmidov obsahujúcich gény na syntézu týchto enzýmov, ktoré sa môžu kopírovať a prenášať z jednej bunky do druhej rôznymi spôsobmi. V našom projekte sme sa zamerali na stav rezistencie baktérií vyskytujúcich sa vo vodách určených na individuálne zásobovanie. Ako modelové vody sme si vybrali studňové vody z troch rôznych miest Bratislavy.

Experimentálna časť

Na experiment sme využili súkromné studne z troch rôznych častí Bratislavy (vzorky: M1, M2, M3). Pri odbere, sme v prvom kroku nechali odtiecť vodu, približne 15 minút a následne sme naplnili čisté jednorázové 1,5l fľaše. Po odbere vody nasledovalo mikrobiologické vyšetrenie, pri ktorom sme 10 ml vzorky vody z troch rôznych studní prefiltrovali cez 0,45 µm sterilný bakteriologický filter. Filtre sme umiestnili na povrch živného média (EMB, Baird – Parker, Slanec-Bartley) a 1 ml vzorky sme riedili desiatkovým riedením so sterilným fyziologickým roztokom. Následne sme na povrch príslušného živného média pipetovali 500 µl nariedenej suspenzie, ktorú sme sterilnou mikrobiologickou hokejkou rozotreli na povrch živného média. Kultivácia prebiehala pri 37°C resp. 25°C 24 – 48 hodín. Po kultivácii sme stanovili počet vyrastených kolónií vo vzorkách vôd, z čoho sme zistili, že došlo k prekročeniu stanovených limitov podľa nariadenia vlády č. 354/2006 Z.z [1]. V týchto vzorkách vôd sme vyšetrovali prítomnosť rezistentných baktérií voči antimikrobiálnym zlúčeninám, ktoré sme izolovali nasledovne: 100 ml vzorky z jednotlivých vzoriek sme prefiltrovali cez 0,45 µm sterilný bakteriologický filter. Na živné média s obsahom antibiotík (ceftazidím, ciprofloxacín, gentamycín, meropenem a vankomycín) sme umiestnili bakteriologické filtre a inkubovali 48 hodín pri 37°C. Koncetrácia antibiotika v živnom médiu predstavovala hranicu rezistencie podľa EUCAST [2]. Z vyrastených kolónií sme pasážovali vybrané kolónie na živné médium s daným antibiotikom a následne sme 2x pasážovali na MHA médium bez antibiotika. Jednotlivé kolónie sme identifikovali metódou MALDI TOF priamo alebo po extrakcii proteínov. Po identifikácii sme opäť overili rezistenciu daných uzolátov kvapkovou metódou s príslušným antibiotikom. Citlivosti izolátov sme určili podľa komerčných MIC testov (Lachema-Brno MIC test GI, GII; MIC NEFERM, MIC Gplus). Na určenie sekvenčného typu izolátov rodu *Enterobacter* sp. sme využili metódu MLST pre rod *Enterobacter* sp.[4]

Výsledky a diskusia

Zo vzoriek vôd M1, M2, M3 sme izolovali mikroorganizmy a ich mikrobiologickým vyšetrením sme zistili, že ani jedna zo vzoriek nevyhovuje mikrobiologickým ukazovateľom kvality vody podľa nariadenia vlády č. 354/2006 Z. z. Pri sledovaní rezistentných druhov sme sa zamerali na izoláciu gramnegatívnych baktérií, konkrétne z čeľade *Enterobacterioceae*, ktoré sú rezistentné voči karbapenemom, producenti ESBL[3]. Zistili sme, že izoláty boli hlavne zástupcovia rodov *Enterobacter* sp. a *Citrobacter* sp., ktoré sme 2x pasážovali na živné médium bez antibiotika a následne sme izoláty očkovali na živné médiá s antibiotikami. Profil citlivosti/rezistencie sme určili pomocou komerčne dostupných MIC testov. Z vybraných rezistentných izolátov gramnegatívnych baktérií to boli hlavne *Enterobacter* sp., *E. coli, C. freundii*. Pri identifikácii pomocou metódy MALDI – TOF biotyping sa potvrdilo, že všetky rezistentné izoláty rodu *Enterobacter* patrili do *Enterobacter cloace* komplexu. Izoláty *Enterobacter cloace* (M3-V), ktoré sú rezistentné voči CTX resp. CAZ zároveň vykazovali rezistenciu voči AMKL resp. AMPS sú producenti b-laktamáz typu - C, ktoré nie sú citlivé na inhibítory betalaktamáz (kyselina klavulanová, sulbaktam) [4], čo potvrdil výsledok diskovej difúznej metódy, kedy sme do živného média pridali oxacilín (inhibítor AmpC – betalaktamázy). Na celogenómové sekvenovanie sme vybrali izolát GV252a (*E.cloace*) zo vzoriek vody M3. Genóm izolátu má odhadovanú veľkosť 4801985 bp, čo je štandardná veľkosť genómu pre zástupcov čeľade *Enterobacteriace.* Zamerali sme sa na gény rezistencie, kde sa po analýze potvrdila prítomnosť betalaktamázy typu C. Izolát GV252a vykazoval primárne po izolácii rezistenciu voči gentamycínu a ciprofloxacínu. Tento fenotypový prejav však po opakovanom pasážovaní na živné médium bez antimikróbnych zlúčenín nebol viac pozorovaný. Prechodný fenotyp rezistencie bude pravdepodobne súvisieť s mierou experesie efluxných púmp.

Záver

Pri našej práci sme sa zamerali na mikrobiologické vyšetrenie vzoriek vody zo súkromných studní, pri ktorom sme dokázali ich kontamináciu. V týchto vzorkách vody sme pozorovali premnoženie baktérií, najmä z čelade *Enterobacterioceae*, čo súvisí aj s nárastom rezistencie voči antimikrobiálnym zlúčeninám. Takáto kontaminácia môže predstavovať zdravotné riziko pre užívateľov. Majoritným problémom stále zostáva zvýšená koncentrácia toxických zlúčenín, ktoré tvoria selekčný tlak a prispievajú k šíreniu rezistencie baktérií v životnom prostredí.

Poďakovanie
Práca vznikla s podporou grantov APVV-16-071 a VEGA 1/0096/17.

Literatúra
[1] http://www.uvzsr.sk/docs/leg/354_2006.pdf
[2] Giske, CH.: EUCAST guidelines for detection of resistance mechanisms and specific resistances of clinical and/or epidemiological importance, 1-40, 2017.
[3] WHO: Global priority list of antibiotic – resistant bacteria to guide research, discovery and development of new antibiotics. GENEVA, WHO,7, 2017.
[4] Jacoby, G.A.: AmpC β-lactamases. Clinical Microbiological Review 22,161-82, 2009

VÝSKYT REZISTENTNÝCH MIKROORGANIZMOV VOČI ANTIBIOTIKÁM V STUDŇOVÝCH VODÁCH

Petra Olejníková, Marta Fujáková,
Barbora Puzderová, Tatiana Bezáková
Ústav Biochémie a Mikrobiológie FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

bezakova.tatiana@gmail.com

Úvod

Rezistencia mikroorganizmov voči antibiotikám sa postupne stala celosvetovým problémom. Nadmerné a neuvážené používanie antimikrobiálnych látok postupne zasiahlo celý enviroment. Vzhľadom na stále zhoršujúci sa stav sme sa zamerali na výskum rezistencie baktérii, ktoré sa vyskytujú vo vodách zo studní určených pre individuálne zásobovanie. Modelové vody sme odoberali z vidieckych častí Slovenska.

Experimentálna časť

Jednotlivé vzorky sme odoberali do pripravených jednorazových fliaš. Odobraté vzorky sme ako prvé podrobili mikrobiologickému vyšetreniu. Zo skúmaných vzoriek sme odobrali po 10 ml a prefiltrovali sme cez 0,45µm sterilný bakteriologický filter. Filtre sme umiestnili na selekčné živné média (EMB, Baird - Parker, Slanec - Bartley). Následne sme odobrali ešte po 0,5 ml, naniesli na Petriho misku a sterilnou hokejkou rozotreli po živnom médiu (MHA, GKCH) v dvoch paralelných stanoveniach. Kultivovali sme 24 – 48 hodín pri 37 ˚C resp. 25 ˚C a stanovili počet vyrastených kolónii vo vzorkách. Výsledky sme porovnali s hraničnými limitmi, ktoré sú stanovené nariadením vlády č. 354/2006 Z.z [1]. Vzorky, ktoré prekročili tieto limity sme vyšetrili na prítomnosť rezistentných druhov baktérii voči antibiotikám a následne sa zamerali na tie skupiny baktérii, ktoré WHO označuje ako skupinu mikroorganizmov 1. a 2. priority. Čerpali sme z dokumentu, ktorý vydalo WHO 27. februára 2017, kde uvádza zoznam mikroorganizmov, ktorým treba venovať mimoriadnu pozornosť a hľadať voči nim nové antimikrobiálne zlúčeniny [2].

Rezistentné druhy baktérii sme izolovali obdobne ako pri základnom mikrobiologickom vyšetrení použitím 0,45µm sterilného bakteriologického filtra s tým rozdielom, že filtrovaný objem bol 100 ml a filter sme umiestnili živné média s obsahom antibiotík (ceftazidím, ciprofloxacín, gentamycín, meropenem a vankomycín), ktorý predstavuje hranice rezistencie podľa EUCAST [3]. Vybrané kolónie sme pasážovali na živnom médiu s prídavkom príslušného antibiotika, kým sme nezískali čistú kolóniu. Čisté kolónie sme následne identifikovali pomocou metódy MALDI-TOF a pasážovali 2× na živnom médiu bez prídavku antibiotika. Následne sme rezistenciu opäť overovali použití kvapkovej metódy a citlivosť sme určili použitím komerčných MIC testov. Ako doplnkovú metódu sme využívali diskovú difúznu metódu s prídavkom oxacilínu [3]. Mechanizmy rezistencie sme sa snažili naznačiť na základe profilu citlivosti/rezistencie.

Výsledky a diskusia

Analyzované vzorky sme odobrali zo 4 súkromných studní z vidieka Slovenska. Mikrobiologické vyšetrenie preukázalo že ani jedna z vyšetrovaných vzoriek nespĺňa limity podľa nariadenia vlády č. 354/2006 Z.z. Zaznamenali sme prekročenie koliformných baktérii, baktérií kultivovateľných pri 22 ˚C a baktérií kultivovateľných pri 37 ˚C. Zo vzorky M8 - ZM sme izolovali aj enterokoky. Najviac rezistentných mikroorganizmov sme izolovali zo vzorky M5 – ZD (25 KTJ/100 ml). Napriek tomu, že vzorka M8 – ZM bola nadmerne kontaminovaná, sme získali len 5

KTJ/100 ml rezistentných baktérií. Išlo o enterokoky rezistentné voči vankomycínu. *Pseudomonas* sp. a *Acinetobacter* sp. predstavovali dominantné zastúpenie rezistentných baktérií vo vzorkách M4 – VB, M5 – ZD a M7 – ZM. V (Tab.1) sú uvedené všetky izolované rezistentné baktérie voči antibiotikám, ktorých spolu bolo 48.

Tab.1 Izolované baktérie rezistentné voči antimikrobiálne aktívnym zlúčeninám

Odber	**GEN**	**CIP**	**MER**	**CAZ**	**AMKL**	**VAN**	∑
M4 – VB	0	0	0	5	0	0	**5**
M5 – ZD	10	3	0	10	2	0	**25**
M6 – Z	0	3	1	5	4	0	**13**
M7 – ZM	0	0	0	0	0	5	**5**
∑	**10**	**6**	**1**	**20**	**6**	**5**	**48**

Následne sme v práci pokračovali už len s izolátmi, ktoré si zachovali rezistenciu a overili sme ich krížovú rezistenciu kvapkovou metódou. Ďalej sme vybrali izoláty gramnegatívnych baktérií, ktoré mali rezistenciu voči 2 triedam antibiotík a izoláty enterokokov, kde sa potvrdila rezistencia voči vankomycínu (Tab.2). Profil citlivosti/rezistencie sme určili pomocou komerčne dostupných MIC testov.

Tab.2 Profil rezistencie a intermediálnej citlivosti vybraných izolátov

Miesto odberu	Idetifikácia	Označenie	Rezistencia	Intermediálna citlivosť
M5 - ZD	A.baumanii	114/2	CFZ,CXM,GEN,AMK, COL,T/S,CIP,TET	---
M6 - Z	P.fulva	9Mer	PIP,PIT,AZT,CIP	MEM
M7 - ZM	E.fecalis	HY1	VAN, TEC	---
M7 - ZM	E.fecalis	HY2	VAN, TEC	---
M7 - ZM	E.fecalis	HY3	VAN, TEC	---
M7 - ZM	E.fecalis	HY4	VAN, TEC	---

Záver

Prevedený výskum preukázal zhoršený stav pitnej vody pochádzajúcej zo súkromných studní nachádzajúcich sa na vidieku Slovenska. Žiadna z vyšetrovaných vzoriek nespĺňala zákonom určené limity. Takto kontaminovaná voda predstavuje, nie len zvýšene zdravotné riziko a s tým spojené infekčné ochorenia. No so zvýšeným počtom mikroorganizmov v určitom prostredí narastá aj riziko šírenia rezistencie voči antimikrobiálnym zlúčeninám medzi baktériami. Preto je potrebné pristupovať k využívaniu biologicky aktívnym látkam zodpovedne a vážiť si prírodné dedičstvo, ktoré máme.

Literatúra

[1] http://www.uvzsr.sk/docs/leg/354_2006.pdf

[2] WHO: Global priority list of antibiotic – resistant bacteria to guide research, discovery and development of new antibiotics. GENEVA, WHO,7, 2017.

[3] GISKE, CH.: EUCAST guidelines for detection of resistance mechanisms and specific resistances of clinical and/or epidemiological importance, 1-40, 2017 .

Práca vznikla s podporou grantov APVV-16-071 a VEGA 1/0096/17

POZNÁVANIE AKTINOFÁGOV *IN SILICO* NÁSTROJMI: OD INFEKCIE PO LÝZU HOSTITEĽA

Katarína Hribová[1], Zuzana Šramková[1,2]

[1] Katedra biológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Nám. J. Herdu 2, Trnava, 917 01
[2] Ústav molekulárnej biológie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 21, Bratislava, 845 51

hribova.katka@gmail.com

Úvod

V dnešnej dobe opäť vzrastá záujem o vírusy baktérií – bakteriofágy, a to pre ich potenciál využitia pri eliminácii, detekcii či typizácii baktérií, najmä vo farmaceutickom a potravinárskom priemysle. Proteíny kódované fágmi zohrávajú špecifickú úlohu pri životnom cykle fága. Samotná infekcia začína rozpoznaním špecifických receptorov na bakteriálnej bunke, nasledovaná adsorpciou fága, ktorá je sprostredkovaná interakciou medzi receptor viažucimi proteínmi (RBPs) fága a ligandmi (receptormi) na bakteriálnom povrchu. Adsorpcia prebieha v dvoch krokoch – najskôr dochádza k reverzibilnému naviazaniu fága a následne v druhom kroku nastáva ireverzibilné naviazanie, pričom môžu byť rozpoznané aj iné receptory ako v prvom kroku [1]. Po vypustení genetickej informácie do bunky môže fág prejsť do lyzogénneho cyklu, kedy inkorporuje svoju genetickú informáciu do genómu hostiteľa, alebo do lytického cyklu, v ktorom po replikácii a proteosyntéze dochádza k lýze hostiteľa a vypusteniu nových viriónov do prostredia. Lytickú kazetu fága, zodpovednú za lýzu baktérie, tvoria typicky dva gény kódujúce tzv. endolyzín a holín. Endolyzíny patria medzi peptidoglykánové hydrolázy spôsobujúce lýzu baktérií rozrušením štruktúry peptidoglykánu bunkových stien po predchádzajúcej dezintegrácii cytoplazmatickej membrány holínmi [2].

Práca poukazuje na možnosti využitia bioinformatiky pri identifikácii génov v genómoch bakteriofágov a pri predikovaní funkcie nimi kódovaných vybraných proteínov s aplikačným významom – endolyzínov a receptor viažucich proteínov (RBPs). Predmetom záujmu tejto práce je charakterizácia génov kódujúcich uvedené proteíny v genómoch fágov infikujúcich vláknité baktérie rodu *Streptomyces*, kam sa radí mnoho priemyselne významných druhov. Endolyzíny a RBP streptomycétových fágov nie sú doposiaľ v literatúre popísané – experimentálne potvrdený a biochemicky charakterizovaný je iba jeden endolyzín fága µ1/6.

Experimentálna časť

Prvým krokom bioinformatickej analýzy bolo vytvorenie súboru genómov bakteriofágov. Kompletné nukleotidové sekvencie fágov boli importované zo servera NCBI a databázy The Actinobacteriophage Database [3]. Automatickými anotačnými nástrojmi PHAST [4] a PHASTER [5] boli charakterizované otvorené čítacie rámce a aminokyselinové sekvencie jednotlivých proteínov, ku ktorým boli priradené predpokladané funkcie. Proteíny, ktorým automatické anotačné nástroje nepridelili funkciu („hypotetické proteíny“) boli ďalej analyzované nástrojom BLASTp [6] na serveri NCBI, ktorý vyhľadáva regióny lokálnej podobnosti medzi sekvenciami. Na základe priradených funkcií boli proteíny rozdelené do funkčných modulov tvoriacich genóm fága. Anotácia bola zameraná na identifikáciu génov chvostíkového a lytického modulu, aby následne medzi týmito génmi boli vyhľadávané len tie, ktoré kódujú konkrétne RBPs a endolyzíny. Uvedeným spôsobom boli vytvorené dva súbory – súbor aminokyselinových sekvencií proteínov 1) RBPs a 2) endolyzínov. Sekvencie

v jednotlivých súboroch boli podrobené komparatívnej analýze, na ktorú bol použitý nástroj PRALINE [7] vyhodnocujúci konzervovanosť aminokyselinových zvyškov.

Výsledky a diskusia

Z databázy NCBI bolo získaných 24 kompletných genómov aktinofágov infikujúcich rod *Streptomyces*. Anotačnými nástrojmi boli priradené funkcie k jednotlivým proteínom a genómy boli rozdelené na moduly, pričom pozornosť bola venovaná chvostíkovej a lytickej oblasti. Chvostíkové proteíny alebo proteíny tvoriace bazálnu platničku boli lokalizované medzi proteínom určujúcim dĺžku chvostíka a lytickou kazetou. V rámci súboru genómov sa podarilo identifikovať 18 pravdepodobných RBPs, ktoré po zrovnaní aminokyselinových sekvencií vykazovali sekvenčnú identitu 16 %. Endolyzíny boli identifikované vo všetkých genómoch a percento sekvenčnej identity bolo 21 %. Endolyzíny, na rozdiel od RBP vykazujú väčšiu konzervovanosť, ktorá je zapríčinená ich modulárnou organizáciou. Pri charakterizácii endolyzínov je dôležité identifikovať aj ich jednotlivé katalytické a väzobné domény. Následne medzi sekvenciami domén (či už s katalytickou alebo väzobnou funkciou) rovnakého typu je možné pozorovať oveľa väčšiu konzervovanosť, v dôsledku čoho aj značne narastá percento homológie. Na druhej strane, proteíny chvostíkových vláken zodpovedné za rozpoznávanie a úspešnosť infekcie hostiteľa, teda kľúčové proteíny v determinácii fágovej špecificity, sa štruktúrne líšia v závislosti od konkrétneho fága a často je predikcia ich funkcie pomocou metódy vyhľadávania charakterizovaných sekvenčných homológov náročná, prípadne nemožná.

Záver

Bakteriofágy sú mimoriadnym zdrojom proteínov biotechnologického záujmu. Dôležitým krokom predchádzajúcim biochemickú charakterizáciu proteínov je vyhľadávanie génov kódujúcich tieto proteíny. Bioinformatické nástroje predstavujú v tomto smere významné metodiky, ktoré časovo aj materiálne môžu značne zefektívniť cestu od identifikácie génu po experimentálne overenie jeho funkcie. V prípade endolyzínov sa tieto prístupy ukázali ako veľmi nápomocné. Endolyzíny vďaka ich antimikrobiálnemu potenciálu predstavujú veľmi sľubnú oblasť výskumu, pričom ich modulárna štruktúra navyše umožňuje dizajn proteínu s požadovanými antibakteriálnymi vlastnosťami. Pri predikovaní funkcie génov kódujúcich pravdepodobné RBP však *in silico* prístup poskytol výsledky so značnou mierou neistoty, resp. bola predikcia založená na hľadaní sekvenčných homológov neúspešná, a to v dôsledku vysokej variability v primárnej štruktúre týchto proteínov. Nevyhnutná je preto funkčná analýza, ktorá zahŕňa produkciu samotného vytipovaného proteínu a overenie jeho schopnosti interagovať s receptorom hostiteľa, pričom vizualizácia interakcie môže byť umožnená pomocou fúzie RBP so zeleným fluoreskujúcim proteínom.

Poďakovanie

Výskum bol finančne podporený projektami VEGA 2/0099/16 a APVV-16-0173.

Literatúra

[1] Dowah, A. S. A.; Clokie, M. R. J. Biophys. Rev. **2018**, 10, 535-542.
[2] Santos, S. B.; Costa, A. R.; Carvalho, C.; Nóbrega, F. L.; Azeredo, J. Trends. Biotechnol. **2018**, 36, 966-984.
[3] Russell, D. A.; Hatfull, G. F. Bioinformatics. **2017**, 33, 784-786.
[4] Zhou, Y.; Liang, Y.; Lynch, K. H.; Dennis, J. J.; Wishart, D. S. Nucleic Acids Res. **2011**, 39, 347–352.
[5] Arndt, D.; Grant, J.; Marcu, A.; Sajed, T.; Pon, A.; Liang, Y.; Wishart, D. S. Nucleic Acids Res. **2016**, 8:44, 14-21.
[6] Altschul, S. F.; Gish, W.; Miller, W.; Myers, E. W.; Lipman, D. J. J. Mol. Biol. **1990,** 215, 403- 410.
[7] Simossis, V. A.; Heringa, J. Nucleic Acids Res. **2005,** 33, 289-294.

Prítomnosť myrozinázy vo vybraných modeloch rastlín a vláknitých húb: stanovenie aktivity a charakterizácia molekulových vlastností

Mišíková M., Varečka, Ľ., Šimkovič, M.

Ústav biochémie a mikrobiológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava

Abstrakt
Glukozinoláty sú sekundárne metabolity rastlín nachádzajúce sa najmä v dvojklíčnolistových rastlinách. Glukozinoláty nemajú biologickú aktivitu, ale musia sa enzýmovo aktivovať účinkom myrozinázy. Myrozináza je hydrolytický enzým zahrnutý v obrannom systéme rastlín, ktorý ich chráni pred bylinožravcami a účinkom fytopatogénnych organizmov. Katalytickým účinkom myrozinázy sa glukozinoláty štiepia na glukózu a aglykón, ktorý sa v závislosti od podmienok prostredia premieňa na izotiokyanáty (ITC), nitrily, tiokyanáty a rôzne iné zlúčeniny. Štúdium účinkov rastlinných ITC na cicavce sa odhalilo, že tieto látky pôsobia antikancerogénne a strava bohatá na zeleninu s vysokým obsahom glukozinolátov a myrozinázy významne znižuje u cicavcov riziko vzniku rôznych druhov rakoviny.

Práve z týchto dôvodov sa myrozináze a glukozinolátom venuje veľká pozornosť a hľadajú sa nové zdroje týchto látok. Medzi alternatívne zdroje patria aj niektorý druhy mikroskopických vláknitých húb, ktoré sa častokrát vyznačujú vysokou rezistenciou voči účinku ITCs. Cieľom tejto práce bolo uskutočniť pilotné experimenty s využitím substrátu sinigrínu a zistiť aktivity myrozinázy prítomnej v homogenátoch rastlinných klíčkov (žeruchy, tabaku, kelu, kapusty a kalerábu) ako aj v homogenátoch mikroskopických húb získaných izoláciou z pôdy a z mikrobiologickej zbierky a preskúmať jej základné enzymologické charakteristiky.

Biotechnológia

INTERAKCIA FÁG-HOSTITEĽ - FUNDAMENT FÁGOVEJ TERAPIE A DETEKCIE BAKTÉRIÍ ?

Mária Gandičová, Lenka Tišáková

Katedra biológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Nám. J. Herdu 2, Trnava, 917 01

(maria.gandicova@gmail.com)

Úvod

Opätovný záujem vedeckej komunity o interakcie fágov a ich hostiteľských bakteriálnych buniek je podnecovaný vplyvom fágov nielen na biológiu patogénnych baktérií [1], ale aj na aplikácie v oblasti ich detekcie, či kontrole bakteriálnej kontaminácie potravín [2]. Rozpoznanie bakteriálneho receptora fágovými receptor viažucimi proteínmi (RBPs), teda interakcia fág-hostiteľ, predstavuje vo všeobecnosti tiež fundament úspešnej aplikácie fágovej terapie - ako alternatívy už dnes v mnohých prípadoch nedostačujúcej antibiotickej liečby niektorých bakteriálnych infekcií [3]. Výsledkom interakcie, teda potenciálom terapie tohto typu, je predovšetkým adsorpcia fága na povrch hostiteľskej bakteriálnej bunky [4], a v ďalšom prípade samotná rýchla detekcia baktérií.

Predkladaná práca sa zaoberá hlavne *in silico* analýzou vybraných RBPs z fágov z čeľade *Myoviridae* a *Siphoviridae*, špecificky rozpoznávajúcich bakteriálne receptory situované v bunkovej stene baktérie *Staphylococcus aureus* a jej kmeňov.

Experimentálna časť

Z databázy GenBank na serveri NCBI [5] boli získané sekvenčné záznamy genómov fágov infikujúcich rod *Staphylococcus* (111), a taktiež jednotlivých kódovaných RBPs (158) (September, 2018). Práca sumarizuje dostupné informácie o RBPs všetkých stafylokokových fágov, vrátane údajov o ich identifikovaných doménach. Všetky dáta o doménach získané z GenBank boli overené v databáze CDD [6]. Ďalšie analýzy boli zamerané na proteíny kódované *Siphoviridae* fágmi (7) a *Myoviridae* fágmi (6). Proteíny boli vyberané so zreteľom na fágovú čeľaď príslušného fága kódujúceho RBP, lokalizáciu RBP v rámci celého genómu, predikovanú funkciu proteínu, hostiteľské spektrum, sekvenčnú dĺžku proteínu. Následne boli vykonané fylogenetické analýzy vybraných proteínov pre každú fágovú čeľaď samostatne, ktorých výsledkom boli fylogenetické stromy proteínov, zobrazené v programe iTOL [7]. Proteíny boli ďalej študované za účelom porovnania ich sekvenčnej homológie na základe vykonaných, a pre následne vyhodnotenie upravených, zrovnaní sekvenčných záznamov RBPs v programe ClustalOmega na serveri EMBL-EBI [8]. Využitím online serveru Phyre2 [9] boli namodelované terciárne (3D) štruktúry týchto 13 proteínov na základe PDB súborov, nevyhnutných pre zobrazenie 3D modelov v programe WebLebViewerLite.

Na základe uskutočnených *in silico* analýz sú vytypované potenciálne sekvencie RBPs s cieľom návrhu a optimalizácie sekvencie syntetického génu pre RBP pre budúci *in vitro* experiment.

Výsledky a diskusia

Medzi fágmi infikujúcimi rod *Staphylococcus* sa vyskytovali všetky tri fágové čeľade radu *Caudovirales* s konkrétnym percentuálnym zastúpením: 72 % *Siphoviridae* fágov; 16 % *Myoviridae*

fágov; 5 % *Podoviridae* fágov a 7 % neklasifikované. Analýza RBPs s ohľadom na domény poukázala na majoritnú prítomnosť niekoľkých rôznych domén, ako napr. „tail tube protein“, „phage tail protein“, „collagen triple helix“, „tail component“ a množstvo iných. Vyhodnotenie údajov o homológii sekvencií stafylokokových fágových RBPs ukázalo nasledovnú sekvenčnú identitu proteínov v rámci fágov z čeľade *Siphoviridae*: 86 % a z *Myoviridae* - 89 %. Tieto výsledky vypovedajú o skutočnosti, že ide o proteíny jedného typu (funkcie) – RBPs. Vizualizované modely RBPs z fágov tej istej fágovej čeľade boli navzájom veľmi podobné, na čo poukazovala aj vysoká sekvenčná identita, na druhej strane sú dva RBPs kódované fágmi z rôznych fágových čeľadí odlišné. Odlišnosti sú pravdepodobne spôsobené aj rozdielnosťou sekvencií RBPs zo *Siphoviridae* fágov, v porovnaní so sekvenciami RBPs kódovaných *Myoviridae* fágmi, avšak aminokyselinové sekvencie RBPs kódovaných fágmi z tej istej fágovej čeľade sú navzájom veľmi podobné (sekvenčná identita: *Myoviridae* fágy – 88,54%, *Siphoviridae* fágy – 86,16%). Zostrojenie 3D modelov RBPs umožňuje vizuálne hodnotenie a porovnávanie 3D štruktúr RBPs kódovaných fágmi z jednej fágovej čeľade, a taktiež vzájomné porovnanie RBP kódovaného *Siphoviridae* fágom s ďalším RBP z *Myoviridae* fága. Zobrazenie modelov 3D štruktúr RBPs umožňuje čiastočne zhodnotiť stupeň účinku zbalenia („folding“) proteínu na ich konkrétnu biologickú funkciu.

Pre bližšie vedecké závery práve prebiehajú rozsiahlejšie komparatívne a fylogenetické analýzy, ktoré budú viesť k experimentálnemu overeniu väzobnej afinity RBP, kódovaného vytypovaným optimalizovaným génom, a to smerom k príslušným hostiteľským stafylokokovým bunkám.

Záver

Práca bola zacielená na *in silico* identifikáciu a charakterizáciu vybraných RBPs kódovaných fágmi infikujúcimi rôzne kmene druhu *S. aureus*, a to za účelom vytypovania a optimalizácie finálnej sekvencie syntetického génu kódujúceho RBP. Budúci *in vitro* experiment bude následne orientovaný na potvrdenie predpokladanej receptor viažucej funkcie tohto proteínu, čím sa posunie smerovanie výskumu k aplikačným zámerom.

Poďakovanie

Táto práca bola uskutočnená za podpory z grantov APVV-16-0173 a VEGA 2/0099/16.

Literatúra

[1] Lindsay, J. A. J. Med. Microbiol. **2014**, 304, 103-109.

[2] Hagens, S.; Loessner, M. J. Curr. Pharm. Biotechnol. **2010**, 11, 58-68.

[3] Fischetti, V. A.; Nelson, D.; Schuch, R. Nat. Biotechnol. **2006**, 24, 1508-1511.

[4] Chapot-CHartier, M. P. Front. Cell. Infect. Microbiol. **2014**, 5, 1-11.

[5] Geer, L. Y.; Marchler-Bauer, A.; Geer, R. C.; Han, L.; He, J.; Liu, C.; Shi, W.; Bryant, S. H. Nucleic Acids Res. **2010**, 38.

[6] Marchler-Bauer, A.; Bo, Y.; Han, L.; He, J.; Lanczycki, C. J.; Lu, S.; Chitsaz, F.; Derbyshire, M. K.; Geer, R. C.; Gonzales, N. R.; Gwadz, M.; Hurwitz, D. I.; Lu, F.; Marchler, G. H.; Song, J. S.; Thanki, N.; Wang, Z.; Yamashita, R. A.; Zhang, D.; Zheng, C.; Geer, L. Y.; Bryant, S. H. Nucleid Acids Res. **2017**, 45.

[7] Letunic, I.; Bork, P. Nucleic Acids Res. **2016**.

[8] Mcwilliam, H; Li, W.; Ludag, M.; Squizzato, S.; Park, Y. M.; Buso, N.; Cowley, A. P.; Lopez, R. Nucleic Acids Res. **2013**.

[9] Kelley, L. A. a kol. Nat. Protoc. 10. **2015**.

KATALYTICKÁ AKTIVITA GLYKOZIDHYDROLÁZ U VLÁKNITÝCH HÚB RODU *PENICILLIUM* SP.

Bc. Mária Niková, Ing. Ema Pokorná, Ing. Helena Hronská, PhD.

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

maria.nikova.13@gmail.com

Enzýmy spájajúce sa so sacharidmi sú glykozidázy a glykozyltransferázy. Obe tieto podtriedy zohrávajú dôležitú úlohu pri syntéze glykozidov a využívajú sa najmä v regio- a stereoselektívnych glykozylačných reakciách. Glykozidové hydrolázy alebo glykozidázy sú široko rozšírenou skupinou enzýmov, ktoré sú zodpovedné za štiepenie glykozidických väzieb. Naopak, glykozyltransferázy katalyzujú prenos cukrových zvyškov z molekúl aktivovaných donorov na špecifické akceptory, čím sa vytvárajú glykozidické väzby. Práca je bližšie venovaná štúdiu hexózaminidáz, ktoré patria do skupiny GH20 glykozidhydroláz. Tieto enzýmy patria medzi exoglykozidázy katalyzujúce hydrolýzu terminálnych neredukujúcich ß-D-GalNAc a ß-D-GlcNAc jednotiek zo širokej škály glykokonjugátov. Za špecifických podmienok dokážu katalyzovať aj transglykozylačné reakcie, čo otvára potenciál pre syntézu nových typov oligosacharidov. Z praktického hľadiska sa pri syntéze využívajú najmä fungálne extracelulárne enzýmy, keďže ide o enzýmy, ktoré sú extracelulárne indukovateľné enzýmy, čo uľahčuje purifikáciu. Pre ich mnohé biotechnologické aplikácie a spojitosti s ľudskými ochoreniami vzbudzujú záujem o ich katalytický mechanizmus.

Táto práca je zameraná na skríning kmeňov vláknitých húb z rodu *Penicillium*, ktoré sú súčasťou zbierky kultúr mikroorganizmov Ústavu biotechnológie FChPT STU na schopnosť produkcie aktívnych hexózaminidáz.

Poďakovanie
Táto práca vznikla s podporou projektu: APVV-14-0538.

Analýza anti-QS a antibiofilmového účinku tymiánovej silice a jej zložiek u *Staphylococcus epidermidis* a *Vibrio harveyi*

Andrej Minich, Veronika Gajdošová, Mária Mikulášová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra molekulárnej biológie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika;

andrej.ado.minich@gmail.com

Úvod

Vďaka vysokej schopnosti tvoriť biofilm na živých aj neživých povrchoch je *Staphylococcus epidermidis* jednou z hlavných príčin vzniku nozokomiálnych nákaz súvisiacich so zavedením katétrov a iných vnútrotelových medicínskych pomôcok [1]. Keďže prechod medzi jednotlivými fázami tvorby biofilmu je pod kontrolou Quorum sensing (QS) systému, inhibícia tohto regulačného systému je jednou z možností na kontrolu stafylokokových infekcií. Quorum sensing (QS) patrí medzi systémy bunkovej komunikácie založené na produkcii, vylučovaní a detekcii malých signálnych molekúl zvaných autoinduktory.

Hlavným QS systémom u *S.epidermidis* je Agr (accessory gene regulator) systém, ktorý ovplyvňuje produkciu viacerých bunkových povrchových proteínov a faktorov virulencie. Agr systém *S epidermidis* má približne 3,5 kb a pozostáva zo 4 transkribovaných génov *agrA, agrB, agrC* a *agrD* kódujúcich efektorové molekuly systému RNAII a RNAIII. RNAIII taktiež kóduje delta toxín (*hld*) a kontroluje expresiu cieľových génov [2].

Druhým, zatiaľ menej študovaným systémom je LuxS/AI-2 systém, ktorý bol prvý krát popísaný u *Vibrio harveyi.* Gén *luxS*, kódujúci S-ribozylhomocysteinázu (LuxS) zohráva významnú úlohu v QS mechanizme, nakoľko reguluje produkciu autoinduktora typu 2 (AI-2), ktorý sa uplatňuje nielen v medzibunkovej, ale aj v medzidruhovej komunikácií medzi baktériami. U *S. epidermidis* AI-2 reguluje transkripciu mnohých génov, vrátane génov ica operónu podieľajúceho sa na biosyntéze polysacharidov biofilmu [3].

Vzhľadom na dôležitosť QS systému pri regulácii produkcie virulenčných faktorov a tvorby biofilmu sa tento považuje za atraktívny terapeutický cieľ. Zasahovanie do QS alebo jeho úplné zablokovanie môže byť efektívnou metódou na oslabenie virulencie stafylokokových patogénov, zníženie tvorby biofilmu a kontrolu stafylokokovej infekcie.

V práci sme sa zamerali na štúdium potenciálnych antibiofilmových účinkov vybraných látok a ich vplyvu na expresiu génov Agr a LuxS/AI-2 systému kmeňa *S.epidermidis* RP62a. Na štúdium expresie génov signálnej dráhy LuxS/AI-2 systému sme využili modelový organizmus *V. harveyi* BB170.

Experimentálna časť

Vplyv vybraných látok na expresiu kľúčových génov Agr systému u *S.epidermidis* RP62a a LuxS/AI-2 systému u *V harveyi* BB170 sme stanovili pomocou qRT-PCR. Z bakteriálnej kultúry neovplyvnenej aj ovplyvnenej rastlinnými silicami v stanovených koncentráciách, sme vyizolovali RNA. Získané vzorky sme analyzovali pomocou jednokrokového protokolu Real Time PCR QuantiFast SYBR® Green RT-PCR Kit v termocykleri Stratagene Mx 3005P, Agilent Technologies s použitím génu 16S rRNA ako endogénnej kontroly. Tvorbu biofilmu sme stanovili metódou s kryštálovou violeťou podľa Stepanovic, 2007 [4] a mieru zafarbenia sme merali prístrojom Varioskan Flash (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, USA).

Výsledky a diskusia

Stanovili sme výrazný, dávkovo závislý inhibičný účinok tymiánovej silice a jej dvoch zložiek, monoterpénových fenolových derivátov tymolu a karvakrolu na tvorbu biofilmu u kmeňa *S. epidermidis* RP62a a pomocou qRT-PCR sme stanovili ich vplyv na expresiu génov agr operónu. Zistili sme veľmi výrazné zníženie expresie *agrD* génu tymiánovou silicou vo všetkých použitých koncentráciách a dvoj- až deväť násobné zníženie expresie v prípade tymolu a karvakrolu.

Paralelne sme stanovili vplyv sledovaných látok na expresiu génu *luxS* kódujúceho S-ribozylhomocysteinázu, ktorá pôsobí na tvorbu AI-2, uplatňujúceho sa v medzibunkovej komunikácii buniek U kmeňa *S.epidermidis* RP62A tymiánová silica a tymol vo všetkých stanovených koncentráciách znižovali expresiu génu *luxS*, avšak v prípade karvakrolu sme pozorovali mierne zvýšenie expresie.

U stafylokokov nie je zatiaľ známa signálna dráha na prijímanie AI-2 signálu. S cieľom zistiť vplyv sledovaných látok na signálnu dráhu LuxS/AI-2 systému, sme mieru expresie relevantných genetických determinantov analyzovali na modelovom kmeni *V.harveyi* BB170. Nakoľko u *V.harveyi* je známa transdukčná signálna dráha vedúca k ovplyvneniu luciferázového operónu, stanovili sme vplyv látok na vybrané gény tejto dráhy. Všetky skúmané látky znížili expresiu *luxS* génu, tymiánová silica výrazne zvýšila expresiu *luxO* a znížila expresiu *luxR* génu, tymol a karvakrol znížili expresiu obidvoch génov a nejednoznačné výsledky sme stanovili v prípade expresie *qrr*, ktoré pomocou chaperónového proteínu Hfq tvoria Qrr1-5 komplementárne páry báz s *luxR* mRNA blokovaním translácie.

U*V.harveyi* sme zároveň stanovili výrazný (> 80%) antibiofilmový účinok všetkých sledovaných látok a výraznú inhibíciu bioluminiscencie (ktorá je pod kontrolou luxS/AI-2) tymiánovou silicou.

Záver

V práci sme stanovili zníženie expresie *agrD* a *luxS* génov u *S epidermidis* RP62a účinkom troch sledovaných prírodných látok. Výrazná redukcia expresie týchto génov tymiánovou silicou koreluje a teda môže súvisieť s jej výrazným antibiofilmovým účinkom. U *V. harveyi* sme rovnako potvrdili inhibíciu expresie *luxS* a ovplyvnenie signálnej transdukčnej dráhy inhibíciou génu *luxR*. Súčasne sa zvýšila expresia génu *luxO* tymiánovou silicou čo naznačuje že redukcia transkripcie *luxR* nie je dôsledkom indukovanej expresie *luxO*.

Poďakovanie

Tento príspevok je výsledkom realizácie projektu (ITMS 26240120027) podporeného OPVaV financovaného ERDF.

Zoznam použitej literatúry

[1] Aparna MS, Yadav S. Braz. J. Infect. Dis. **(2008)** 12: 526.
[2] Tan L, Li SR, Jiang B, Hu XM, Li S. Front Microbiol. **(2018)** 9: 55.
[3] Dellit TH, Owens RC, McGowan JE, Clin. Infect. Dis. **(2007)** 44: 159.
[4] Stepanovic, S, Vuković D, Hola V, et al. APMIS. **(2007)** 115: 891.

BIOKATALYTICKÁ PRÍPRAVA VYBRANÝCH SYNTETICKÝCH SUBSTRÁTOV

Ing. Ema Pokorná, Ing. Helena Hronská, PhD.

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

ema.pokorna@gmail.com

Glykozidy sú významné bioaktívne zlúčeniny, dôležité nielen z biologického, ale aj technologického a priemyselného hľadiska. V minulosti boli pripravované čisto chemickými syntézami, ale pre ich náročnosť, neefektívnosť a neekonomickosť boli hľadané nové spôsoby ich prípravy a v súčasnosti je snaha pri týchto procesoch využívať enzýmy. Enzymatické postupy riešia doteraz najlepšie problémy týkajúce sa efektívnosti syntéz, ich selektivity a tiež výťažku, a to vďaka skutočnosti, že enzýmy pôsobia špecificky.

Na prípravu glykozidov môžu byť použité enzýmy zo skupiny glykozidhydroláz, glykozidsyntetáz alebo glykotransferáz. Najčastejšie sú využívané glykozidhydrolázy, ktoré katalyzujú vznik glykozidov dvoma spôsobmi, reverznou hydrolýzou alebo tranglykozyláciou. Tieto enzýmy majú širokú substrátovú špecificitu, sú relatívne dobre dostupné a schopné využívať syntetické a modifikované substráty.

V tejto práci sme sa zamerali na možnosti prípravy niektorých chromogénnych a fluorogénnych substrátov – glykozidov. Takéto substráty sa už v súčasnosti využívajú v laboratóriách po celom svete, pretože ich možno použiť na rýchlu identifikáciu a kvantifikáciu enzýmov, ale tiež ich bližšiu charakterizáciu. Pripravujú sa tak, že do prirodzeného substrátu pre určitý enzým sa zakomponuje zložka chromogénna alebo fluorogénna a vznikne tak nový syntetický substrát.

Cieľom tejto práce bol skríning aktivity vybraných glykozidhydroláz u vytipovaných kmeňov vláknitých húb, ktoré sú súčasťou zbierky kultúr mikroorganizmov na Ústave biotechnológie našej fakulty s cieľom ich následného využitia v príprave navrhnutých syntetických substrátov.

Poďakovanie: Táto záverečná práca vznikla s podporou projektu: APVV-16-0314.

EXTENDING THE DIRECTED EVOLUTION OF ENZYMES WITH NON-CANONICAL AMINO ACIDS: New Approach in Enzyme Engineering

Gajdoš, Matúš Bc., Kourist, Robert Univ.-Prof. Dr.rer.nat., Drienovská, Ivana Mgr. PhD.

Institute of Molecular Biotechnology, TU Graz, Petersgasse 14 8010 Graz, Austria

xgajdosm4@stuba.sk

Since 1993, biocatalysis owns a powerful method of directed evolution of enzymes (DE). Over the time, this *Darwinian* approach has developed and provided several different strategies. Together with the *rational design* approach, DE has helped to overcome many drawbacks of enzymes in terms of their application (small substrate scope, insufficient *regio- & stereo-* selectivity, poor stability in solvents, low thermostability, *etc.*) [1]. "Traditionally-discussed" obstacles of DE such as speed versus efficiency of a library, number of mutations per round, codon bias, local minima on the sequence-fitness surface, etc., could be expanded by a limitation of number of amino acids used by nature.

Nature uses only 20 canonical amino acids as building blocks of proteins. This "canonical pool" is relatively limited in means of chemical groups variability. This subsequently limits the work of enzyme engineers. Incorporating the ncAAs that feature unique side chains could greatly expand the possibilities. The subfield of Xenobiology, *genetic reprogramming,* addresses this phenomenon.

Site-specific change of an amino acid in a protein for a ncAA is carried out using *Stop Codon Suppression* (SCS) method. Amber STOP codon (UAG) is reprogrammed to be a ncAA-coding one. As a result, we can work with a pool of 21 amino acids when engineering an enzyme. Where "21st" amino acid can be one of hundreds ncAAs [2].

Up to date few interesting applications of SCS in enzyme engineering have been published [3]. Scientist usually mutated one (sometimes up to three) original amino acids position to ncAA. They obtained some improvements (such as enantioselectivity) of an enzyme. However, the improving effects were not ground-breaking.

The major limitations of ncAA incorporation lie in SCS method efficiency. However, we see another principal incompleteness of state-of-art studies. It had been already said, that single amino acid substitution (in standard DE experiments) is usually not enough to produce biocatalyst with desired fitness [1]. The same applies to the modification of enzymes by introduction of ncAAs. Nothing but a single substitution of one amino acid for ncAA may not lead to a desired biocatalyst.

So, the goal of this project is to generate enzymes carrying ncAA with increased enantioselectivity. Then, increase this effect by rearranging the binding site of an enzyme by means of DE (Figure 1).

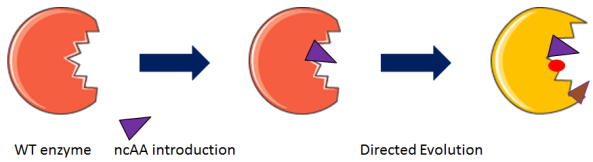


Figure 1 Schematic representation of the project concept.

Enzyme aryl-esterase from *Pseudomonas fluorescens* (PFE) is a model enzyme for our approach. Since it has been already extensively studied, engineered and used as a model enzyme for studies [4,

[5]. DE experiments [5], however, did not produce a PFE variant with useful enantioselectivity improvement (up to E = 80). Hence, we see a potential in our idea, combining ncAA incorporation with DE to develop PFE mutant with considerable enantioselectivity. Four different ncAAs are used: *para*-cyanophenylalanine (CNF), *para*-azidophenylalanine (pAzF), *para*-benzoylphenylalanine (pBF) and naphtylalanine (NapA).

Based on the literature [5] and the 3D model of PFE, ten original amino acid residues were chosen to be changed for ncAAs. So far, we expressed PFE variants carrying pAzF and CNF. We select active ones, using *para*-nitrophenol acetate activity test. Afterwards, we screened selected variants for improved enantioselectivity.

F198 substituted for pAzF slightly increased the enantioselectivity compared to wild-type PFE. CNF or pAzF substituted instead of I224 swapped original preference of ethyl (*R*)-3-phenylbutyrate to (*S*)- enantiomer. Both results go in line with our expectations, that a single substitution for ncAA is not sufficient to produce biocatalyst, which is selective-enough. Hence, those three PFE variants present ideal candidates for a starting point of the enzyme directed evolution, focused on the binding site of the enzyme (CASTing [6]).

Upcoming plan is to express PFE variants carrying two more ncAAs: NapA and pBF and preform the enantioselectivity screening. Finally, carry out focused DE of selected PFE variants. Moreover, mutation of I224 is not documented in literature yet. Substituting it for threonine and/or phenylalanine and observing its effect is of our scientific interest as well.

Acknowledgment

This project is realized with the support of the Erasmus+ programme of the European Union.

References

[1] Reetz, M. T., J. O. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 12480–12496

[2] F. Agostini, J.-S. Völler, B. Koksch, C. G. Acevedo-Rocha, V. Kubyshkin, N. Budisa, Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 9680-9703

[3] Kirk, J., Huber, T., & Jackson, C. J. 2018, In Modern Biocatalysis (pp. 153-177).

[4] Cheeseman, J. D., Tocilj, A., Park, S., Schrag, J. D., & Kazlauskas, R. J., Acta Cryst., 2004, D60, 1237-1243

[5] Jochens, H., & Bornscheuer, U. T. ChemBioChem, 2010, 11, 1861-1866.

[6] Reetz, M. T., Bocola, M., Carballeira, J. D., Zha, D. and Vogel, A., Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 4192-4196

ÚSCHOVA A STABILIZÁCIA OXIDOREDUKČNÝCH ENZÝMOV

Barbora Baligová, Tatiana Petrovičová, Martin Rebroš

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

baligova.b@gmail.com

Biotechnológia má čím ďalej, tým väčšie využitie v rôznych druhoch priemyselných odvetví. Tento rozvoj priamo súvisí aj s použitím enzýmov ako biokalyzátorov pre efektívnejší priebeh biotransformačných reakcií. Z tohto dôvodu je potrebné, aby bol enzým produkovaný v dostatočnom množstve. S pomocou genetických zásahov (rekombinantné technológie) je zabezpečená dostatočná produkcia rekombinantných proteínov. *Escherichia coli* patrí medzi najviac používané produkčné mikroorganizmy, je ľahko dostupná a produkcia enzýmov je niekoľkonásobne efektívnejšia ako v pôvodnom organizme.

Enzýmy sú čoraz viac využívané v organických syntézach na výrobu opticky čistých látok. Z toho vyplýva, že musia znášať častokrát extrémne podmienky syntéz (napr. prídavky rozpúšťadiel). Pre opätovné a dlhodobé pracovanie s enzýmom je dôležité zachovať jeho stabilitu. Kvôli tomu bolo vyvinuté veľké množstvo techník na udržanie aktivity enzýmov.

Jednou z nich je imobilizácia enzýmov a predstavuje proces, pri ktorom je enzým fixovaný na nosič mimo prirodzeného prostredia. Enzým môže byť fixovaný priamo na nosič (fyzikálne, iónmi, kovalentne), začlenením do nosiča (do siete polymérnych matríc) alebo sieťovaním bez nosiča (sieťovanie enzýmových zoskupení pomocou činidla). Najväčšou výhodou je opätovné používanie biokatalyzátora [1]. Ďalším príkladom je lyofilizácia. Tento proces pozostáva z dvoch hlavných krokov a to zmrazenie vzorky s proteínom a sušenie (primárne, sekundárne). Sušenie je veľmi dôležité, pretože v prítomnosti vlhkosti môže byť vzorka podrobená nechceným reakciám. Tieto reakcie by mohli spôsobiť inaktiváciu proteínu [2].

Zaužívaný je prídavok stabilizačných látok do roztoku s enzýmom. Napríklad kryoprotektívne látky, ako glycerol chránia enzým pred kryštálmi vody, ktoré by mohli spôsobiť porušenie štruktúry. V roztoku sa spolu s enzýmom môžu nachádzať aj ióny kovov, ktoré reagujú so zvyškami aminokyselín v enzýme, preto sa do roztoku pridávajú chemické látky (napr. EDTA, DTT), aby tieto ióny kovov odstránili a zabránili prípadnej inaktivácii enzýmu. Významným faktorom je aj nižšia teplota (-20°C, 4°C), pri ktorej sú enzýmy najstabilnejšie a udržiavajú si svoju aktivitu najdlhší čas.

Experimentálna časť bola zameraná na enzým ketoreduktáza, ktorý patrí medzi oxidoredukčné enzýmy. V procese biotransformácie redukuje -keto skupinu na -hydroxy skupinu a pre svoje fungovanie vyžaduje prítomnosť redukovanej formy kofaktora (NADPH). Takto vzniknuté produkty môžu slúžiť ako stavebné bloky vo farmaceutickom priemysle [3]. Pre úspešnú aplikáciu v priemyselnom meradle bolo dôležité ju stabilizovať počas úschovy aj biotransformácií. Preto bolo cieľom otestovať rôzne typy uskladnenia purifikovanej ketoreduktázy pri -20°C a 4°C a sledovaná bola aj aktivita počas biotransformácií s prídavkami rôznych rozpúšťadiel.

Ako najvhodnejší roztok na úschovu enzýmu bol s prídavkom glycerolu, EDTA, DTT a $CaCl_2$. V tomto prípade si enzým zachoval najväčšiu aktivitu zo všetkých daných vzoriek. Najmenej efektívny sa javil roztok s prídavkom síranu amónneho. Aktivita ketoreduktázy v tomto roztoku klesla po piatich mesiacoch takmer na nulu v prípade oboch sledovaných teplôt. V prípade biotransformácií boli použité rozpúšťadlá ako DMSO, DMF, MeOH v rôznych koncentráciách (0, 2,5, 5, 10, 20 % (v/v)) a bol sledovaný ich vplyv na aktivitu enzýmu. Ako najvhodnejšie sa javilo

najmenej toxické rozpúšťadlo DMSO, pri ktorom bola konverzia pri všetkých koncentráciách najvyššia. V prípade DMF a MeOH aktivita ketoreduktázy lineárne klesala so zvyšujúcou sa koncentráciou rozpúšťadiel. Ako najmenej vhodné pre biotransformáciu je rozpúšťadlo DMF. V tomto prípade už pri koncentrácii 5 % (v/v) poklesla aktivita na polovicu z pôvodnej hodnoty. Pri ďalšom zvyšovaní koncentrácie rozpúšťadla konverzia aj aktivita enzýmu klesli takmer na nulu.

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

Zoznam literatúry
[1] NADKISHOR, J. 2006. Imobilization of enzymes and cells, Biology discusion.
[2] WANG, W. 2000. Lyophilization and development of solid protein pharmaceuticals. International Journal of Pharmaceutics, 203(1-2), 1–60.
[3] HUISMAN, W. G., LIANG, J., KREBBER, A. 2009. Practical chiral alcohol manufacture using ketoreductases, Current opinion in chemical biology, vol. 14, 1-8.

PEPTIDOGLYKÁNOVÉ HYDROLÁZY AKTÍVNE VOČI GRAMNEGATÍVNYM BAKTÉRIÁM RODU PSEUDOMONAS

Lucia Šťastná[1], Zuzana Šramková[1,2]

[1]Katedra biológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Nám. J. Herdu 2, Trnava, 91701

[2]Ústav molekulárnej biológie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 21, Bratislava, 845 51

luckastastna0147@gmail.com

Úvod

Peptidoglykánové hydrolázy (PGH) sú enzýmy štiepiace peptidoglykán (PG), základný komponent bakteriálnych bunkových stien. Poznatky o týchto proteínoch umožňujú vývoj látok, ktoré majú potenciál nahradiť používanie antibiotík či už širokospektrálnou alebo špecifickou elimináciou konkrétnych bakteriálnych druhov. Bakteriofágy a ich lytické enzýmy predstavujú alternatívne spôsoby liečby infekcií spôsobených baktériami rezistentnými voči bežným antibiotikám predstavujúcich veľký problém súčasnej medicíny. Spoločnou vlastnosťou endolyzínov (bakteriofágmi kódované peptidoglykánové hydrolázy, ktoré sú syntetizované na konci lytického cyklu fága v infikovanej hostiteľskej bunke) fágov, ktoré infikujú grampozitívne druhy, je modulárna štruktúra pozostávajúca z najmenej dvoch oddelených funkčných domén: N-koncovej katalytickej a C-koncovej väzobnej domény. Naproti tomu, fágové endolyzíny z gramnegatívnych baktérií sú často globulárne enzýmy s jedným modulom [1].

Predmetom práce je analýza genómov bakteriofágov infikujúcich gramnegatívne baktérie rodu *Pseudomonas* zameraná na vyhľadanie génov kódujúcich peptidoglykánové hydrolázy; charakterizácia a organizácia prítomných katalytických, väzobných domén a konzervovaných aminokyselinových zvyškov. Získané poznatky predstavujú podklad pre dizajnovanie proteínov s optimálnou lytickou aktivitou, tzv. enzybiotík, ktoré na poli modernej medicíny predstavujú alternatívny spôsob boja voči multirezistentným pseudomonádam.

Experimentálna časť

Zo servera NCBI boli získané sekvencie genómov bakteriofágov infikujúcich gram-negatívne baktérie patriace do rodu *Pseudomonas.* Pre identifikovanie génov kódujúcich peptidoglykánové hydrolázy (PGH) v týchto genómoch boli sekvencie genómov analyzované programom PHASTER [2], ktorý slúži na rýchlu identifikáciu a anotáciu sekvencií profágov v bakteriálnych genómoch a plazmidoch a zároveň na serveri BASys [3], ktorý vykonáva automatickú hĺbkovú anotáciu bakteriálnych genómových (chromozomálnych a plazmidových) sekvencií. Aminokyselinové sekvencie predikovaných PGH a ich prístupové čísla boli overené v databáze GenBank.

Zhromaždené sekvencie PGH vo FASTA formáte boli následne zrovnané na serveri European Bioinformatics Institute – EBI, v programe ClustalOmega, ktorý slúži na zrovnanie sekvencií medzi tromi a viacerými sekvenciami DNA, RNA a proteínov. V zrovnanom súbore

získaných aminokyselinových sekvencií endolyzínov boli farebne vyznačené identické pozície aminokyselín, ktoré program ClustalOmega označil znakom *.

Zároveň sa pomocou servera Simple Phylogeny v programe Clustal Omega vypočítali fylogenetické vzťahy. Vstupným súborom pre výpočet fylogenetických stromov vizualizujúcich vzťahy medzi študovanými sekvenciami bol súbor zo zrovnania sekvencií PGH popísaný vyššie. Fylogenetické stromy sa otvorili v programe iTOL (Interactive Tree of Life) [4], ktorý slúži na vizualizáciu fylogenetických stromov.

Pre identifikáciu jednotlivých domén s katalytickou resp. väzobnou funkciou v sekvenciách študovaných PGH z bakteriofágov infikujúcich baktérie rodu *Pseudomonas* bola použitá databáza CDD (Conserved Domain Database) na serveri NCBI a InterPro.

Výsledky a diskusia

Z nukleotidovej databázy NCBI bolo spolu získaných 167 fágov infikujúcich baktérie rodu *Pseudomonas,* v ktorých sa predikovalo 47 (28,14 %) sekvencií endolyzínov. V programe Clustal Omega sa s funkciou „Clustal/W with character counts“ vyhľadali funkčne významné aminokyselinové zvyšky a vypočítala sa konsenzuálna dĺžka (CL), sekvenčná podobnosť (SS) a sekvenčná identita (SI). V sekvenciách endolyzínov sa programom CDD a InterPro predikovalo 34 funkčných domén, z ktorých 19 malo funkciu katalytickú, 4 väzobnú a 9 neznámu funkciu.

Záver

Práca predstavuje *in silico* štúdiu PGH, fágových proteínov zapojených do degradácie bunkovej steny, baktérií rodov *Pseudomonas* rozrušovaním štruktúry PG. PGH pochádzajúce z bakteriofágov je možné rozdeliť do dvoch skupín, sú to 1) PGH asociované s viriónom, ktoré degradujú bunkovú stenu pri injekcii DNA fága do bakteriálnej bunky a 2) endolyzíny umožňujúce uvoľnenie zrelých fágových častíc lýzou baktérie na konci lytického cyklu. Endolyzíny sa na základe ich enzymatickej aktivity delia na i) N-acetyl-β-D-muramidázy, ii) lytické transglykozylázy, iii) N-acetylmuramoyl-L-alanínamidázy, iv) glukozaminidázy a endopeptidázy. Detailná charakterizácia týchto enzýmov, poznanie doménového usporiadania a významných sekvenčných regiónov s identifikovaním aminokyselinových zvyškov zapojených do enzýmovej katalýzy a interakcie so substrátom, prispieva k porozumeniu mechanizmu lýzy bakteriálnej bunky a je dôležitá pre dizajn a vývoj proteínov, ktoré majú potenciál uplatniť sa ako enzybiotiká.

Poďakovanie

Výskum bol podporený Agentúrou na podporu výskumu a vývoja projektom APVV-16-0173.

Literatúra

[1] Schmelcher, M.; Donovan, D. M.; Loessner, M. J. Future microbiol. **2012**, 7, 1147-1171.
[2] Arndt, D.; Marcu, A.; Liang, Y.; Wishart, D. S. Brief. bioinform. **2017**, 121, 1-8.
[3] Van Domselaar, G. H.; et al. Nucleic Acids Res. **2005**, 33, 455-459.
[4] Letunic, I.; Bork, P. Nucleic Acids Res. **2016**, 44, 242-245.

AFINITNÁ IMOBILIZÁCIA ENZÝMOV

Lukáš Dzuro, Michal Plž, Martin Rebroš

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

lukas.dzuro@gmail.com, martin.rebros@stuba.sk

Biokatalýza zaznamenala výrazný pokrok vďaka novým molekulárnym nástrojom, zlepšeným expresným systémom pre proteíny a novým technikám imobilizácie enzýmov. Aplikácii týchto techník však niekedy bránia nízka produktivita, ekonomická náročnosť či stabilita systému. Vplyv negatívnych faktorov možno znížiť alebo úplne eliminovať zavedením prietokových reaktorov. Jednou z možností na prípravu prietokových bioreaktorov je afinitná imobilizácia.

Ketoreduktázy patria do skupiny oxidoreduktáz. V reakciách redukujú keto-skupinu (=O) na hydroxy-skupinu (–OH). Produktami reakcií katalyzovaných ketoreduktázami sú opticky aktívne alkoholy, ktoré sa vyznačujú vysokou čistotou. Preto sa veľmi často využívajú vo farmaceutickom priemysle ako prekurzory na prípravu liečiv. Pre správne fungovanie ketoreduktáz je potrebný $NADPH+H^+$ vystupujúci ako kofaktor. Vysoká cena $NADPH+H^+$ však zaťažuje tento proces. Preto sa v bioreaktoroch imobilizuje aj enzým, ktorý je schopný tento kofaktor regenerovať z lacnejšieho $NADP^+$. Takým enzýmom môže byť glukózadehydrogenáza. GDH pri premene D-glukózy na ß-D-glukonolaktón redukuje $NADP^+$ na $NADPH+H^+$. Snahou pri prietokových reaktoroch s použitím $NADP^+$ ako kofaktoru je nájdenie spôsobu, ako znížiť spotrebu $NADP^+$ na minimum pri zachovaní dostatočnej aktivity bioreaktora. Jednou z možností je znížiť koncentráciu kofaktoru v reakčnej zmesi, čo je ale spojené aj s poklesom počiatočnej aktivity prietokového reaktora a znížením celkovej konverzie substrátu. Druhý prístup ako znížiť množstvo potrebného kofaktoru je viacnásobné použitie reakčnej zmesi, pričom z pôvodnej je vyextrahovaný všetok produkt a doplnený nový substrát.

Táto práca bola zameraná na koimobilizáciu enzýmov a to konkrétne ketoreduktázy (KRED S) a glukózadehydrogenázy (GDH). Cieľom práce bolo zníženie spotreby kofaktora $NADP^+$ v prietokovom bioreaktore. V práci bol ďalej skúmaný vplyv koncentrácie $NADP^+$ na aktivitu prietokového reaktora a jeho biotransformačnú účinnosť. Bola tiež určená najnižšia použiteľná koncentrácia $NADP^+$, pri ktorej bola počiatočná aktivita reaktora aj celková konverzia substrátu postačujúca pre praktické využitie.

Ďalším optimalizačným krokom v práci bola regenerácia reakčnej zmesi. Po prebehnutí reakcie bol z reakčnej zmesi extrahovaný produkt pomocou vhodného rozpúšťadla. Po extrakcií produktu bol do reakčnej zmesi doplnený čerstvý substrát a reakčná zmes bola použitá v novej reakcii v prietokovom bioreaktore pri rovnakých podmienkach.

Poďakovanie
Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

DELÉCIA GÉNOV LIPIDICKÉHO METABOLIZMU KVASINKY *YARROWIA LIPOLYTICA*

Veronika Urbaníková, Peter Gajdoš, Milan Čertík

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

verr.urbanikova@gmail.com

Úvod

S rastúcim dôrazom na trvalo udržateľné zdroje energie a riešenie problému globálneho otepľovania boli navrhnuté biopalivá ako možná náhrada fosílnych palív, pripravené z lipidov. Stále atraktívnejšou alternatívou k rastlinnej výrobe sa stáva príprava biopalív z mikrobiálnych olejov, ktorých produkcia nevyžaduje využitie poľnohospodárskej pôdy, je ekonomicky výhodnejšia a má vysokú účinnosť. Mikrobiálne lipidy našli, aj vďaka génovým manipuláciám, svoje využitie aj v potravinárskom, farmaceutickom, kozmetickom a mnohých ďalších priemysloch.

Yarrowia lipolytica je tukotvorná askomycétna kvasinka, ktorá bola už v minulosti využívaná ako geneticky manipulovateľný a biotechnologicky významný mikroorganizmus. Vďaka svojej vlastnosti produkovať a akumulovať lipidy vo veľkom množstve je lákavým zdrojom pre širokú škálu bioproduktov, akými sú napríklad intracelulárne lipidy a rôzne biosurfaktanty [1].

Už dlho je známe, že k akumulácii lipidov v bunkách dochádza po vyčerpaní určitej limitujúcej živiny (napr. dusík alebo fosfor), avšak len za predpokladu, že v médiu stále ostáva dostatočný zdroj uhlíka. *Yarrowia lipolytica* väčšinu syntetizovaných lipidov akumuluje do lipidických partikúl a to najmä vo forme triacylglycerolov (TAG). Avšak v nepriaznivých podmienkach slúžia tieto TAG ako substráty pre intracelulárne lipázy, ktoré z nich uvoľňujú voľné mastné kyseliny (MK) a tie sú následne transportované do peroxizómov [2].

Peroxizómy sú organely bunky kvasinky, v ktorých MK podliehajú oxidácii. Za biogenézu týchto organel zodpovedá skupina *PEX* génov, ktoré kódujú peroxíny (peroxizomálne membránové proteíny). Gén *PEX10* u kvasiniek kóduje integrálny membránový proteín a ukázalo sa, že jeho stratou dochádza k poruchám peroxizomálnej biogenézy. *PEX10*-deficientné mutanty teda neobsahujú žiadne štruktúry podobné peroxizómom [3].

Experimentálna časť

Na amplifikáciu DNA pomocou PCR sme použili termocyklér Applied Biosystems. Reakčná zmes obsahovala master mix s DNA polymerázou, primery (Tab. 1), templátovú DNA a vodu zbavenú nukleáz. Prítomnosť žiadaných PCR produktov sme analyzovali pomocou gélovej elektroforézy. Používali sme 0,8% agarózový gél v 1xTAE tlmivom roztoku a analýza prebiehala 45 minút pri napätí 90 V. Ligácia syntetizovaných DNA fragmentov do vektorovej DNA prebiehala vďaka enzýmu T4 ligáza. Pomocou chloridu rubídneho sme pripravili kompetentné bunky *E. coli* DH5α.

Výsledky a diskusia

Našim cieľom bola konštrukcia delečných kaziet. Prvým krokom bolo zostrojenie promótor-terminátorovej (PT) kazety. Táto sekvencia sa skladala z promótorovej a terminátorovej časti DNA génu *PEX10*. PT kazetu sme získali v dvoch polymerázových reťazových reakciách (PCR). V prvej

PCR prebehla syntéza promótora a terminátora tak, aby obe tieto časti obsahovali krátke prečnievajúce oligonukleotidové sekvencie, ktoré nám neskôr do PT kazety zanesú reštrikčné miesto pre endonukleázu I-SceI. PT kazeta vznikla v druhej PCR spájaním promótora a terminátora práve pomocou ich prečnievajúcich sekvencií. Túto kazetu sme ligovali do replikatívneho plazmidu pGEM-T easy. Vzniknutou vektorovou DNA sme transformovali kompetentné bunky *E. coli* DH5α. Po inkubácii transformovaných buniek sme uskutočnili skríning narastených kolónií. Prítomnosť PT kazety sme overili v dvoch kolóniách, ktoré sme označili ako kmene EC15 a EC16 a uskladnili sme ich na -80 °C.

V ďalšom kroku sme nami zostrojené plazmidy, izolované z kmeňa EC16, štiepili v reštrikčnom mieste PT kazety enzýmom I-SceI. Do tohto miesta sme následne vkladali paralelne dva pripravené selekčné markery, a to gén *URA3* pre syntézu uracilu a gén *LEU2* pre syntézu leucínu. Získali sme dve ligačné zmesi, pričom jedna mala obsahovať plazmidy nesúce finálnu deličnú promótor-uracil-terminátorovú (PUT) a druhá promótor-leucín-terminátorovú (PLT) kazetu. Týmito zmesami sme opäť transformovali *E. coli* DH5α. Po niekoľkonásobnom skríningu single kolónií sme úspešne izolovali *E. coli* obsahujúcu PUT kazetu.

Záver

Úspešne skonštruovanú deličnú PUT kazetu sme uschovali v *E. coli* v hlbokomraziacom boxe na budúce použitia. Cieľom konštrukcie deličnej kazety bolo deletovať gén *PEX10* v kmeňoch *Y. lipolytica* Q4 a Po1d, ktoré sa v našom laboratóriu používajú pri konštrukcii nových mutantov na širokú škálu produkcií a génových manipulácií.

Prílohy

Tab. 1: Sekvencie primerov, použitých pri PCR reakciách a ich teploty topenia. Primery PG14 a PG19 slúžili na prípravu promótorového fragmentu a PG17 v kombinácií s PG20 na prípravu terminátora. PG19 a PG20 sú primery nesúce sekvencie pre reštrikčné miesto endonukleázy I-SceI.

Názov primeru		Sekvencia	Teplota topenia
PG14	ylΔpex10-P1	5´- AATCAAGGCTATCATCAAGG – 3´	52 °C
PG17	ylΔpex10-T2	5´- ACGTCATCTACGTCATCAAC – 3´	54 °C
PG19	ylΔpex10-P2	5´- GCATTACCCTGTTATCCCTAGCTGTCAGATCAGATTCACCAG – 3´	52 °C
PG20	ylΔpex10-T1	5´- GCTAGGGATAACAGGGTAATGCAGCAGAACTTGTTGCCTATC – 3´	51 °C

Literatúra

[1] Gonçalves F.A.G., Colen G., Takahashi J.A. 2014. *Yarrowia lipolytica* and Its Multiple Applications inthe Biotechnological Industry. The Scientific World Journal, doi: 10.1155/2014/476207

[2] Ledesma-Amaro R., Nicaud J.M. 2016. *Yarrowia lipolytica* as a biotechnological chassis to produce usual and unusual fatty acids. Progress in Lipid Research, 61, 40 – 50

[3] Schumann U., Wanner G., Veenhuis M., Schmid M., Gietl C. 2003. AthPEX10, a nuclear gene essential for peroxisome and storage organelle formation during Arabidopsis embryogenesis. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 100(16), 9626 – 9631

Ekonomika a manažment

PRIESKUM TRHU AKO VÝCHODISKO ODBYTOVEJ STRATÉGIE

Miriam Uličná

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

miriam.ulicna@gmail.com

Úvod

Produkt ako hlavý cieľ dvoch strán záujmu a to predávajúcich ako aj kupujúcich strháva na seba všetku pozornosť v denno-dennom živote. Samotný produkt je označovaný v základnej definícii k uspokojovaniu potrieb a prianí spotrebiteľov. Je však možné vyhovieť jedným produktom všetkým? Odpoveď na túto otázku je už dávno zodpovedaná. Trend v dnešnom svete ponúka širokú škálu produktov, čo v konečnom dôsledku nemá len svoje výhody, ale aj nevýhody. Z pohľadu predávajúceho sú otvorené možnosti, prichádzať na trh vždy s niečím novým a tak očariť nielen spotrebiteľa, ale zmiesť pod koberec hlavne svoju konkurenciu. Z pohľadu spotrebiteľa je kľúčová otázka konformity pri výbere a kúpe produktu.

Jedným z východísk pre predaj produktov je prieskum trhu. Analýza výsledkov a zvolenie správnej stratégie je zložitý proces v ktorom je potrebné správne využitie medzier na trhu vo svoj prospech na predaj ponúkaných produktov.

Experimentálna časť

Práca v prvej časti poukazuje na správanie ľudí pri výbere produktu. Na to akú váhu má konformita v spoločnosti obzvlášť v dobe plných anonymných recenzií na webových portáloch. Druhá časť sa venujem prieskume trhu a o využití najnovších foriem firemných propagácií.

Výsledky a diskusia

V roku 1951 profesor psychológie Solomon Asch uskutočnil experiment konkrétne na svojich študentoch Harvardovej univerzity v Amerike. Výsledky sú testom konformity v nás, ľuďoch, spotrebiteľoch. V priebehu šiestich kôl s jednoduchou úlohou, na ktorú študenti za predpokladu, že sú univerzitní študenti odpovedať vedeli, iba štvrtina z testovaných bola so správnou odpoveďou nezávislá a ani raz nepodľahla tlaku skupiny. Viac ako tretina študentov odpovedala chybne, rovnako chybne, ako zvyšok skupiny, hoci správnu odpoveď vedeli a bola jednoznačná. Ako spotrebitelia sme neustále ovplyvňovaní nielen reklamou daného produktu, ale vo veľkej miere spoločnosťou a naše správanie je tomu podriadené, bez toho aby sme výsledok, čo i len na malú chvíľu spochybnili. Rovnaké zistenia potvrdzujú aj prieskumy trhu, kde výsledky hodnotené na základe diskusného fóra, podliehajú v značnej miere konformizmu.

Záver

To či si daný produkt spotrebiteľ kúpy alebo nie, nie je podmienené len konformizmom. Produktová politika sa zaoberá štyrmi základnými typmi rozhodovaní a to rozhodovanie o značení a balení, rozhodovanie o výrobnom mixe, rozhodovanie o výrobkových radoch a rozhodovanie o značke. Preto je na predajcoch aby prieskum trhu a následná stratégia predaja pôsobila na kupujúceho v pozitívnej miere a tým priniesla želaný efekt na oboch zainteresovaných stranách.

Literatúra

[1] KOTLER P. – WONG V. 2005. Principles of Marketing, 4.vyd. Anglicko: British Library Cataloguing-in-Publication Data, 2005. 989 s. ISBN-13: 978-0-273-68456-5

[2] CIALDINI B. R. 2014. Vplyv- Psychológia presviedčania, 1.vyd. Bratislava: Eastone Books, 2014. 266s. ISBN 978-8-081-09259-6

[3] CIBÀKOVÀ V. - BARTÀKOVÀ G. 2007. Základy marketingu, 1.vyd. Bratislava: Wolters Kluwer, 2007. 224s. ISBN 978-8-080-78156-9

[4] 7 najčastejších chýb pri prieskume trhu. [online] [citované dňa 12.10.2018]. Dostupné na: https://www.mbbm.sk/rady-pre-vas/7-najcastejsich-chyb-pri-prieskume-trhu/

[5] Využívajte najnovšie trendy firemnej propagácie. [online] [citované dňa 13.10.2018]. Dostupné na: https://podnikam.sk/vyuzivajte-najnovsie-trendy-firemnej-propagacie/

[6] Saul McLeod: Asch Experiment. [online] [citované dňa 13.10.2018]. Dostupné na: https://www.simplypsychology.org/asch-conformity.html

[7] Produkt a produktová politika. [online] [citované dňa 13.10.2018]. Dostupné na: https://www.euroekonom.sk/marketing/produkt-a-produktova-politika/

VÝZNAM NÁKLADNEJ DORAVY V LOGISTICKOM REŤAZCI

Bc. Kornélia Šabová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

korneliasabova@gmail.com

Úvod

V rozvinutej trhovej ekonomike nejestvuje podnikateľský subjekt v konkurencii, ktorý nie je schopný uspokojiť zákazníka dodaním správneho výrobku, v správnej kvalite, v správnom množstve, na správne miesto, v správnom čase, za správnu cenu a v správnom obale. Najhlavnejším cieľom logistiky je zvýšenie alebo optimalizácia výkonnosti podnikov, čo spôsobuje odraz v kvalite a cene produktu, a dodávateľskom servise. Z tohto všetkého vyplýva, že hlavnou úlohou logistiky je skracovanie času dodávok, znižovanie nákladov a zvyšovanie kvality logistických služieb.

Nákladná doprava je súhrn úkonov, ktorými sa uskutočňuje preprava nákladu. Je to činnosť spojená s cieľavedomým premiestňovaním hmotných predmetov v najrôznejších objemových, časových a priestorových súvislostiach za použitia rôznych dopravných prostriedkov a technológií.

Doprava je z logistického hľadiska dôležitým prvkom logistického systému. Úlohou dopravy je správna voľba dopravného prostriedku a najvhodnejšieho procesu prepravy, pri ktorých sa riešia rôzne prepravné problémy. Cieľom je vytvorenie optimálneho prepravného reťazca formou priamej alebo kombinovanej dopravy. Voľba správneho dopravného prostriedku je založená na kritériách ako sú prepravné náklady, flexibilita, rýchlosť dopravy, spoľahlivosť dodržania času. Každý dopravný prostriedok je charakterizovaný výhodami a nevýhodami, ktoré uľahčujú rozhodnutie, ktorý dopravný prostriedok je najlepší.

Experimentálna časť

Dopravný systém sa skladá z pozemnej, leteckej a vodnej dopravy. Pri analýze jednotlivých typov dopravy sme porovnali ich výhody a nevýhody. Kombinovaná doprava spolupracuje s rôznymi druhmi dopravy a to s cestnou, leteckou, železničnou a vodnou nákladnou dopravou v jednom dopravnom reťazci.

Táto časť sa venuje nasledovným problematikám:

I. Analýza a porovnanie typov dopravy
II. Sumarizácia výhod a nevýhod jednotlivých typov dopravy
III. Popis kontajnerizácie a jej použitie v nákladnej doprave

IV. Trendy v nákladnej doprave

Po analýze sme zistili, že pri kombinovanej nákladnej doprave sa používa preprava pomocou kontajnerov. Uloženie nákladu v kontajneri sa musí uskutočniť tak, aby sa čo najviac využil jeho priestor a zabezpečiť upevnenie jednotlivého tovaru, ktoré sa v ňom nachádza. Preprava kontajnerov sa uskutočňuje najmä na automobilových návesoch.

Tovar, ktorý sa prepravuje kombinovanou dopravou musí zodpovedať podmienkam, ktoré si vyžadujú použitie prepravných jednotiek vzhľadom na ich užitočnú hmotnosť, objem a spôsob prekládky. Cena za prepravu je najdôležitejším kritériom pri rozhodovaní o najefektívnejšej preprave avšak dôležitými vplyvmi sú aj druh, kvalita , rozmery a užitočná hmotnosť prepravovaného tovaru, objem, čas a bezpečnosť prepravy.

V súčasnosti je trendom používať kontajnerizáciu, čo znamená že s tovarom vo vnútri sa môže manipulovať ako s jednotkou, ktorú netreba vykladať, prekladať, ale celá sa presunie na kamión, vlak alebo loď.

Záver

Analýzou a porovnaním dopravného systému nákladnej dopravy sme zistili výhody a nevýhody jednotlivých typov dopravy. Pri preprave veľkého objemu tovaru je v súčasnosti trendom využívať kontajnerizáciu. Jej hlavnou výhodou je, že kontajnery sa dajú premiestňovať pomocou žeriavov, čo spôsobuje skrátenie doby nakladacích a vykladacích operácií, kontajner je uzavretý a chránený pred krádežou, poveternostnými podmienkami a na krátky čas sa dá využiť ako prenosný sklad.

Zdroje

[1] KUPEROVÁ, M.: Základy logistiky. Bratislava: Vydavateľstvo ©KARTPRINT, 2015. 203s. ISBN 978-80-89553-30-3

[2] ČERVEŇAN, Š. A KOL.: Logistika v praxi manažéra. Trnava: Tripsoft, 2003. ISBN 80-968734-1-5.

[3] KRÁLOVENSKÝ, J. – GNAP, J. – MAJERČÁK, J. – ŠULGAN, M.: Postavenie dopravy v logistike. 2. prepracované vydanie. Žilina: EDIS - vydavateľstvo Žilinskej univerzity, 2008. 238s. ISBN 978-80-8070-7842.

[4] ČAMBÁL, M. - CIBULKA, V.: Logistika výrobného podniku, Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2008, ISBN 978-80-227-2904-8.

[5] DRAHOTSKÝ, I. - ŘEZNÍČEK, B.: *Logistika - procesy a jejich řízení*. Brno: Computer Press a.s., 2003. 334 s. ISBN 80-7226-521-0.

[6] KUBASÁKOVÁ, I.: *Logistika pre zasielateľstvo a cestnú dopravu.* Vydavateľstvo: EDIS, 2103, 294s. ISBN 978-80-554-0740-1.

Zadlženosť obyvateľstva Slovenskej republiky

Bc. Zuzana Černá, Bc. Mária Mičíková

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

zuzanaa.cerna@gmail.com, maria.micikova1@gmail.com

Úvod

Slovenská ekonomika vykazuje vzhľadom na priemer EU nadpriemerné výsledky. Nezamestnanosť na Slovensku neustále klesá, čo sa prejavuje aj na vyššej spotrebe domácnosti a rastúcom investovaní firiem. V poslednom období bol však aj zaznamenaný výraznejší rast úverov, teda môžeme hovoriť o zvyšujúcej sa zadlženosti. Táto nadmerná zadlženosť súkromného sektora v našej ekonomike môže však v budúcnosti spôsobiť problémy. Práve kvôli týmto budúcim problémom sme sa rozhodli podrobnejšie preskúmať a zistiť ako sa vyvíjal objem čerpania úverov na Slovensku.

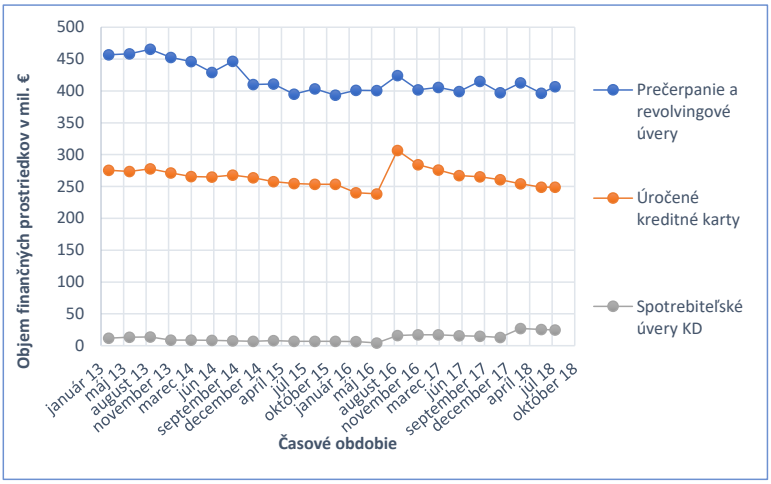
Experimentálna časť

Cieľom práce bolo analyzovať zadlženosť obyvateľstva voči obchodným bankám pôsobiacim na slovenskom trhu. Konkrétne sledovať čerpanie jednotlivých foriem úverov v sledovanom období (2013-2018). Taktiež sme skúmali rozloženie celkovej zadlženosti obyvateľstva v jednotlivých krajoch SR. Pri spracovaní danej problematiky sme využili viaceré vedecké metódy a postupy. Použili sme literárnu rešerš, aby sme si vytvorili ucelený prehľad v danej téme. Na spracovanie sme použili dostupné údaje z Národnej banky Slovenska a ako metódy skúmania boli použité najmä analýza, syntéza a porovnávanie.

Výsledky a diskusia

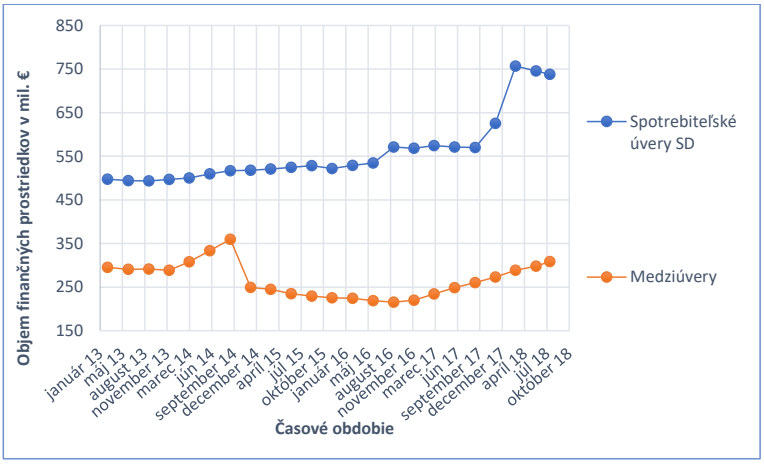
Z dostupných informácii sme vytvorili prehľad vývojov pohľadávok bánk v SR z úverov v sektorovom členení za obdobie posledných päť rokov. Analýza bola zameraná na subsektor obyvateľstvo, ktorý zahŕňa skupiny zamestnancov a príjemcov dôchodkov z vlastníctva a transferových dôchodkov. Osobitne sme sledovali vývoj zadlženosti spomínaných skupín z časového hľadiska.

Čerpanie krátkodobých úverov je zobrazené na grafe č. 1, kde sú názorne vyobrazené spotrebiteľské úvery, úročené kreditné karty i prečerpanie a revolvingové úvery. Ako môžeme vidieť obyvateľstvo najviac využívalo prečerpanie a revolvingové úvery. Najmenšie objemy finančných prostriedkov bolo čerpaných formou spotrebiteľských úverov za sledované obdobie.



Graf 1 Krátkodobé úvery
Zdroj: Vlastné spracovanie podľa NBS

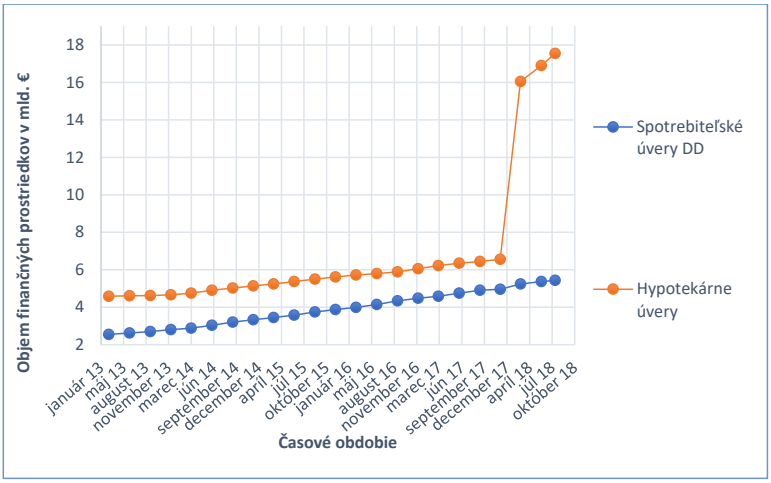
Na grafe č. 2 je sledovaný vývoj dvoch foriem strednodobých úverov, a to medziúverov a spotrebiteľských úverov. Najvyššie čerpanie medziúverov predstavovalo objem viac ako 350 mil. € v septembri roku 2013. Odvtedy došlo k poklesu čerpania až do konca roku 2016, po tomto období je zaznamenaný mierny nárast. Naopak spotrebiteľské úvery sa využívali vo vyšších objemoch. Najvýraznejšia skoková zmena bola na prelome roku 2017 a 2018, kedy objem pohľadávok bánk bol na hodnote viac ako 750 mil. €.



Graf 2 Strednodobé úvery
Zdroj: Vlastné spracovanie podľa NBS

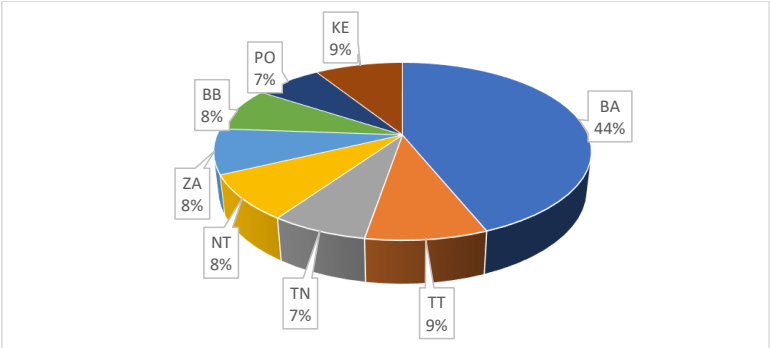
Z hľadiska dlhodobých úverov sme sa venovali hypotekárnym a spotrebiteľským úverom. Zatiaľ čo objem požičaných finančných prostriedkov cez spotrebiteľské úvery rastie lineárne

počas celého sledovaného obdobia, pri hypotekárnych úveroch vidíme výraznú zmenu koncom roka 2017. Vtedy stúpli pohľadávky banky voči domácnostiam až na 16 mld . €.



Graf 3 Dlhodobé úvery
Zdroj: Vlastné spracovanie podľa NBS

Ďalším čiastkovým cieľom bolo analyzovať rozloženie čerpania úverov v jednotlivých krajoch. Na grafickom znázornení graf č. 4 jasne vidíme zreteľné rozdiely v čerpaní úverov v Bratislavskom kraji až a zvyšných krajoch Slovenska. Konkrétne sme zistili, že celkovo za rok 2017 bol poskytnutý najväčší objem úverov v Bratislavskom kraji a to až 5,5 krát viac ako bol priemer v ostatných krajoch. Konkrétny podiel zastúpenia pre Bratislavský kraj je 44% z celkových čerpaných úverov v celej krajine. Najmenší podiel čerpania úverov v tomto roku bol v Prešovskom a Trenčianskom kraji, ktorých zastúpenie je na úrovni 7%.



Graf 4 Rozloženie čerpania úverov v SR za rok 2017
Zdroj: Vlastné spracovanie podľa NBS

Záver

Analyzovaním vývoja čerpania úverov obyvateľstvom sme zistili, že počas sledovaného obdobia pozorujeme neustály rast. To znamená, že ľudia si čoraz viac požičiavajú. Najviac využívané sú dlhodobé úvery, ktorých čerpanie sa pohybuje v miliardách eur. Ako príčinu takéhoto správania vidíme nízke úrokové sadzby, ktoré sú pre obyvateľstvo výhodné. Rovnaký priebeh vývoja bol aj pri krátkodobých a strednodobých úverov. A teda obyvateľstvo sa neustále zadlžuje a to veľmi rýchlym tempom. Celkovú zadlženosť sme porovnali aj medzi jednotlivými krajmi Slovenska. Objem poskytnutých úverov je v Bratislavskom kraji neporovnateľne vyšší. Konkrétne v roku 2017 sa v bratislavskom kraji čerpalo takmer o 5,5 krát viac úverov ako bol priemer v ostatných krajoch. Jedným z dôvodov je, že v tejto oblasti žije najviac obyvateľov. Sústreďuje sa tu väčšina obchodov a investícií a obyvatelia majú aj vyššie životné náklady.

Literatúra

Úvery v sektorovom členení za rok 2013-2017. Bratislava: Národná banka Slovenska, [online]. [cit. 2018-16-10], Dostupné na internete: <https://www.nbs.sk/sk/statisticke-udaje/financne-institucie/banky/statisticke-udaje-penaznych-financnych-institucii/uvery>.

Nesplácate svoj úver? Skôr či neskôr sa vám ozve externá správcovská spoločnosť, [online]. [cit. 2018-16-10], Dostupné na internete: <https://www.investujeme.sk/clanky/nesplacate-svoj-uver-skor-ci-neskor-sa-vam-ozve-externa-spravcovska-spolocnost/>.

Peter Apolen, Slovenské domácnosti sa zadlžujú najrýchlejšie v eurozóne, [online]. [cit. 2018-16-10], Dostupné na internete: <https://www.investujeme.sk/clanky/domacnosti-sa-zadlzuju-najrychlejsie-v-eurozone/>.

Dražba nehnuteľností, [online]. [cit. 2018-16-10], Dostupné na internete: <http://www.pravny-poradca.sk/drazba/>.

VZŤAH SYSTÉMU ODMEŇOVANIA V ORGANIZÁCII K JEJ VÝKONNOSTI

Bc. Lucia Miháliková

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

lmihalikova.10@mail.com

Úvod

Jedným z hlavných cieľov každého personalistu je vybrať pre svoju firmu kvalitných zamestnancov, motivovať ich k vysokému pracovnému nasadeniu a udržať ich lojalitu a motiváciu dlhodobo. Zamestnávateľ môže namiesto mzdy poskytnúť v určitej výške zamestnancovi zamestnaneckú výhodu. Zamestnanci väčšinou vnímajú mzdu a zamestnanecké výhody ako rozdielnu súčasť svojho platu. Peniaze sú do určitej miery samozrejmosťou a môžeme ich brať za neosobné, ale určitá miera starostlivosti firmy o stravovanie zamestnanca, jeho voľný čas či zdravie je vnímaná intenzívnejšie.

Experimentálna časť

V prvej časti práce si priblížime informácie o minimálnej mzde na Slovensku. Poukážeme na minimálnu mzdu v roku 2018 a porovnáme rast miezd za posledné roky. Taktiež si priblížime problematiku zamestnaneckých benefitov a porovnáme benefity krajín Európskej únie a to Slovensko a Francúzsko. V každej krajine pristupujú zamestnávatelia k svojim zamestnancom inak. Taktiež sa to odzrkadľuje na jednotlivých benefitoch ktoré firmy poskytujú zamestnancom.

Výsledky a diskusia

Veľké množstvo slovenských podnikov má malý sortiment poskytovaných benefitov. Väčšinou nedávajú možnosť svojim pracovníkom si vybrať z ponuky zamestnaneckých výhod alebo majú na výber výhody, o ktoré zamestnanci nemajú záujem. Paradoxné je, že oveľa väčší výber zamestnaneckých výhod v súkromnej aj štátnej sfére ponúkajú na Slovensku zahraničné a nie domáce podniky.

Záver

V práci som spracovala poznatky a skúsenosti súvisiace so zamestnaneckými benefitmi na Slovensku a vo Francúzsku. V obidvoch krajinách majú zamestnanci prirodzený záujem o ich získanie. Samozrejme rozdiel je v prístupe manažmentu u nás a v zahraničí.

Literatúra

[1] < https://www.platy.sk//> [online];
[citované dňa 17.10.2018]
[2] < http://firma.profesia.sk//>[online];
[citované dňa 17.10.2018]
[3] < https://www.euroekonom.sk/ >[online];
[citované dňa 17.10.2018]
[4] < https://www1.pluska.sk//>[online];
[citované dňa 17.10.2018]

[5] < https://www.minimalnamzda.sk//>[online];
[citované dňa 17.10.2018]

VPLYV PRIAMYCH ZAHRANIČNÝCH INVESTÍCIÍ NA EKONOMICKÝ ROZVOJ KRAJINY

Bc. Zuzana Putzová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

zuzana.putzova@gmail.com

Úvod

Súčasťou zahraničného kapitálu, ktorý podporuje ekonomický a hospodársky rast krajiny sú aj priame zahraničné investície (PZI), ktoré do krajiny prinášajú mnohé výhody, ako sú technologické inovácie, nové pracovné miesta a prístup na zahraničné trhy. Každá krajina sa snaží produkovať nielen na hranici svojich možností, ale aj produkovať stále viac. Keďže finančné zdroje krajiny sú obmedzené, aj produkcia výrobkov je obmedzená. Ak sa však získajú finančné zdroje, ktoré prichádzajú do krajiny zvonka – t.j. zo zahraničia, dovoľujú zväčšiť ekonomický rast a posúvajú krivku produkčných možností pozitívnym smerom.

Každý investor pred vstupom do krajiny musí zvážiť určité faktory ako sú dopravná infraštruktúra, kvalifikovaná pracovná sila, daňové podmienky, politická a ekonomická stabilita krajiny a jej geografická poloha.

V jednotlivých krajoch SR je ekonomická úroveň výrazne odlišná. Preto je dôležité, aby štát prostredníctvom hospodárskej politiky vytváral také podnikateľské podmienky, ktoré by zahraničných investorov prilákali aj do menej rozvinutých regiónov a rozhodli sa v nich investovať, čím by sa tieto ekonomické disparity znížili.

Experimentálna časť

Cieľom práce je zhodnotiť tendencie vývoja PZI v SR v sledovanom období a analyzovať vývoj slovenskej ekonomiky prostredníctvom makroekonomických ukazovateľov ako sú hrubý domáci produkt (HDP) a miera nezamestnanosti. Ďalej graficky poukázať na stav PZI v jednotlivých krajoch a ekonomických sektoroch SR, porovnať zahraničných investorov podľa výšky stavov PZI v sledovanom období. Na príklade spoločnosti VOLKSWAGEN SLOVAKIA, a.s. v SR uviesť výhody PZI pre SR.

Záver

Pre zahraničných investorov je SR zaujímavá krajina. Z analýzy stavov PZI podľa štatistických údajov zverejnených NBS vyplýva, že najviac PZI smerujú práve do Bratislavského kraja, ktorý je pre zahraničných investorov zaujímavý kvôli dobrej geografickej polohe, vybudovanej dopravnej infraštruktúre a statusu hlavného mesta, do ktorého prichádza väčšina obyvateľov Slovenska za prácou či štúdiom. Najmenej PZI prichádza do Prešovského a Banskobystrického kraja.

Najviac PZI do SR prichádza z Nemecka, Holandska a Rakúska. Najviac PZI smeruje do priemyselnej výroby, najmä do automobilového priemyslu, čoho dôkazom je aj prosperujúci nemecký podnik VOLKSWAGEN SLOVAKIA, a.s. Spoločnosť má v SR 4 závody v západoslovenskom, východoslovenskom a stredoslovenskom kraji, vďaka ktorým sú tieto regióny posilnené o stovky až tisícky pracovných pozícií. Druhým ekonomickým sektorom, do ktorého putuje najviac PZI sú finančné a poisťovacie činnosti. Za rok 2015 až 33% z celkových PZI smerovalo do priemyselnej výroby a 25% do sektoru finančných a poisťovacích činností.

Stav PZI mal od roku 1997 rastúcu tendeciu, pričom s rastúcim stavom PZI sa kontinuálne zvyšoval aj HDP a miera nezamestnanosti v posledných rokoch už len klesala.

Literatúra:

DUDÁŠ, T. 2010. *Priame zahraničné investície v slovenskej ekonomike*. Bratislava : Ekonóm 2010. ISBN 978-80-225-3084-2.

HRABOVSKÁ, Z. VAĽOVSKÁ, Z. 2015. *Regionálna ekonomika a rozvoj II. (vybrané kapitoly).* Košice : Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach 2015. ISBN 978-80-8152-224-6.

LISÝ, Ján a kol. 2016. *Ekonómia.* Bratislava : Wolters Kluwer 2016. ISBN 978-80-7552-275-7.

Elektronické zdroje:

FINSTAT. [online]. [cit. 2018-10-10]. Dostupné na internete: https://finstat.sk/

MINISTERSTVO HOSPODÁRSTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY. [online]. [cit. 2018-10-10]. Dostupné na internete: http://www.economy.gov.sk/

NÁRODNÁ BANKA SLOVENSKA. [online]. [cit. 2018-10-13]. Dostupné na internete: https://www.nbs.sk/sk/statisticke-udaje/statistika-platobnej-bilancie/priame-zahranicne-investicie

ŠTATISTICKÝ ÚRAD SLOVENSKEJ REPUBLIKY. [online]. [cit. 2018-10-13]. Dostupné na internete:

https://slovak.statistics.sk/wps/portal/ext/themes/!ut/p/z1/jZBNb4JAEIZ_Sw9cmeFLl94GWgFDqmJNcS8GGwoogmFX-PuuHzdb07nN5Hne5B3gkAJvsr4qMlm1TVarfc1Hm8lybpJrB_5bMptg9OmbbBmPTEQDvq7AYhwxzzMI2UfyrgCaB8nUNtB2gP_HfwJcfPxjCJXPr4gfUGiPY0QWBw5GFK4Sd2FZSNYdeJIxBV7U7fZWl5qtxQrgXf6Td3mnnzp1LqU8vmqo4TAMupDqO0JW30IXew1_k8pWSEgfYDgeVinunLqP6eUMG4gj9w!!/dz/d5/L2dBISEvZ0FBIS9nQSEh/

DETI A REKLAMA

Bc. Andrea Csóka, Bc. Viktória Gregušová

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

andicsoka@gmail.com, viki.gregus@gmail.com

Úvod: Reklamy, kto by ich nepoznal? Reklamy sa úplne dostali do nášho života, každodenné sa s nimi stretneme na ulici, kamkoľvek sa otočíme, vidíme ich v časopisoch, v televízii, v rádiu a na internete. Ako keby nám hovorili, vyber si nás. Priznajme sa, častokrát ani mi dospelí, si sotva vieme odolať zavádzaniu, nehovoriac o deťoch. Kvôli tomu sme si vybrali túto tému, lebo si myslíme že v súčasnosti tento problém sa stal ešte aktuálnejším. Žijeme v takej dobe, kde deti čoraz skoršie sa stretnú s komunikačnými prostriedkami a tvorcovia reklám to aj využívajú. Využívajú, že deti sú tvrdohlavé a otravné, vedia že vo väčšine prípadov rodičia požiadavky svojich detí splnia. Vybrali sme túto tému lebo reklamy ovplyvňujú deti a tým aj ich budúcnosť, a tieto reklamy veľakrát podporujú nezdravý životný štýl.

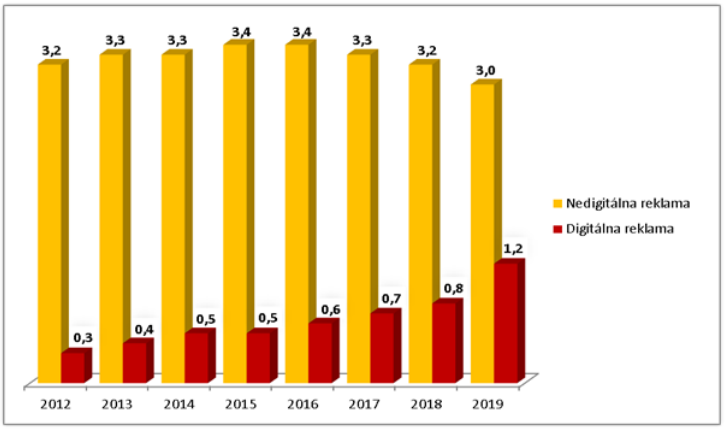
Teoretická časť: Marketingový mix je súbor taktických marketingových nástrojov, ktoré firma používa na úpravu ponuky podľa cieľových trhov. Marketingový mix zahrňuje všetko, čo firma môže urobiť, aby ovplyvnila dopyt po svojom produkte. Možné spôsoby sa delia do štyroch skupín, známych ako 4 P.

Marketingová komunikácia je veľmi významný a najviditeľnejší nástroj marketingového mixu. Moderní marketing vyžaduje viac než len prípravu dobrého produktu, určenú atraktívnou cenou a prispôsobené cieľovým zákazníkom. Firmy musia komunikovať so svojimi súčasnými a budúcimi zákazníkmi.

Reklama je neosobná forma komunikácie, kedy rôzne subjekty prostredníctvom rôznych médií oslovujú svojho súčasného a potenciálneho zákazníka s cieľom informovať, a presvedčiť ich o užitočnosti svojich výrobkov, služieb a myšlienok. V súčasnej dobe žije na svete 152 miliónov detí do 12 rokov. Tak sa nemôžeme čudovať, že práve oni sa stali cieľovou skupinou výrobcom a obchodníkov, ktorí sa snažia tento obrovský počet zákazníkov osloviť a získať ich za každú cenu. Deti sú zvláštnou skupinou z hľadiska pôsobenia hlavne preto, lebo sú citlivé na podnety, nemajú dostatok skúseností a môžu zameniť fikciu s realitou. Tvorcovia reklám sú si vedomí, že deti sú ľahko manipulovateľné a rodičia ľahko podliehajú nátlaku svojich detí a ochotne kupujú, čo si deti želajú. Deti sú neustále priamo bombardované všetkými dostupnými médiami.

Združenie obchodných spoločností skúmalo tzv. fenomén otravovania – NAG faktor. Zisťovali, ktoré sú najlepšie fungujúce postupy a výsledky. Firmy pozorujú deti, čo všetko kúpia v obchode, čo ich zaujíma. Otravovanie sa zvyčajne považuje za negatívne správanie. Nagging popisuje interakciu medzi rodičom a deťmi, keď deti požadujú produkt alebo službu pre vlastnú potrebu. Deti často opakujú tú istú otázku, čím je počet opakovaných otázok väčší, tým je faktor otravovaní účinnejší. Bolo dokázané že v podnikoch zamerané na deti sa zvýšili tržby o 46% kvôli naggingu.

V USA Federálna obchodná komisia nemá dohľad nad reklamami. Oproti tomu veľa štátov sa snaží zabrániť vplyvu marketingu prijímaním špeciálnych zákonných úprav, ktoré majú minimalizovať vplyv reklamy na deti. Napríklad švédsky zákon neumožňuje prerušovať relácie určené deťom do 12 rokov reklamou. Taktiež je zakázané vysielať reklamu tesne pred a po takýchto reláciách. V Nórsku je zakázaná reklama primárne mierená na deti, tým sa rozumie propagácia produktu, ktorý je zvlášť zaujímavé pre deti, prvky animácie alebo aj samotné účinkovanie detí mladších ako 13 rokov v reklame je zakázané. Na Slovensku je zákonom dané, že reklama nesmie zneužiť dôveru maloletých osôb a sú vymedzené predpisy ktorými sa má reklama riadiť.



Obrázok 1 Vynaložené peniaze na reklamu pre deti v biliónoch [6]

Firmy na celom svete v roku 2017 investovali do reklamy pre deti 4 biliard dolárov. Z toho 3,3 biliard dolárov išlo na nedigitálnu a 0,7 biliard dolárov na digitálnu reklamu. Z grafu je vidno, že množstvo vynaložených peňazí na digitálnu reklamu rastie, ďalej sa očakáva, že do roku 2019 dosiahne 1,2 biliard dolárov, čo v porovnaní s rokom 2012 znamená štvornásobný nárast. Táto zmena môže byť vysvetlená skutočnosťou, že zvyky detí sa v posledných rokoch výrazne zmenili a trávia už menej času pozeraním televízie ako predtým, ale čoraz viac času trávia na internete.

Záver: Treba si uvedomiť, že nákupné správanie detí neovplyvňujú len reklamy, ale aj rodičia majú v tom značnú úlohu. Je dôležitý, aby rodičia stanovili základné pravidlá. Keď idú nakupovať s deťmi, treba sa s nimi porozprávať o tom, aké správanie od nich očakávajú. Treba dieťa pochváliť za slušné správanie. Napr. som veľmi hrdý na teba a ďakujem, že si mi pomohol pri nákupe a neprosil si veci, ktoré si nemôžeme dovoliť. Môžu ich odmeniť aj rôznymi malými zážitkami. Keďže reklamy sú navrhnuté tak, aby vyvolávali pocit nedostatku, treba sa snažiť minimalizovať množstvo reklám, ktorými sa deti stretnú v televízii, na internete, v letákoch, lebo ak nim nie sú vystavené, je menej pravdepodobné, že budú siahnuť po zbytočných výrobkoch.

Literatúra

[1] Děti a reklama. [online].[cit. 2018-10-15]. Dostupné na internete: <http://www.detiamedia.cz/art/1450/deti-a-reklama.htm>

[2] Konzumní děti aneb Komercionalizace dětství [online].[cit. 2018-10-15]. Dostupné na internete: <https://www.youtube.com/watch?v=57lj2galvOU>

[3] KOTLER, P.; WONG V.; SAUNDERS J.; ARMSTRONG G. 2007 *Moderní marketing*; 1. vydanie, Praha, Grada Publishing, 2007. 1041s. ISBN: 978-80-247-1545-2

[4] MORALES, E. 2000. *The nag factor: Measuring children´s influence*, [online]. [cit. 2018-10-17]. Dostupné na internete: <https://www.warc.com/content/article/the_nag_factor_measuring_childrens_influence/13620>

[5] PŘYKRILOVA, J.; JAHODOVA, J. 2010. *Moderní marketingová komunikace*; 1.vydanie, Praha, Grada Publishing, 2010. 320s. ISBN: 978-80-247-3622-8

[6] Vynaložené peniaze na reklamu pre deti v biliónoch [online].[cit. 2018-10-19]. Dostupné na internet: <http://criancaeconsumo.org.br/wp-content/uploads/2017/09/PwC_Kids_Digital_Advertising_Report_2017-1.pdf?fbclid=IwAR1ANgPt-6qyzUxbxENiPyJLEfj2xVdKCgBCYwABhXidIVSRHBobie7JEso>

[7] VYSEKALOVA, J.; MIKEŠ, J. 2018. *Reklama (Jak dělat reklamu*); 4.vydanie, Praha, Grada Publishing, 2018. 232s. ISBN: 978-80-247-5865-7

[8] Zbierka zákonov č. 147/2001 o reklame a o zmene a doplnení niektorých zákonov

MARKETINGOVÁ STRATÉGIA SPOLOČNOSTI CURADEN SLOVAKIA S.R.O

Bc. Klaudia Miklušáková

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Radlinského 9, Bratislava, 912 37

miklusakova.k@gmail.com

Úvod

Starostlivosť o zdravý chrup sme už od malička brali ako súčasť základných hygienických návykov. Je známe, že už v minulosti naši predchodcovia chápali úzke prepojenie medzi zdravým telom a chrupom. Dôkazom sú nálezy, ktoré nachádzame a svedčia o rôznych spôsoboch ústnej hygieny. Korene rastlín, husacie pierka či triesky z dreva boli alternatívna náhrada súčasnej zubnej alebo medzizubnej kefky. Mať krásny a zdravý chrup dnes už nie je otázka len zdravia a správne vykonanej ústnej hygieny ale stáva sa neoddeliteľnou súčasťou starostlivosti o náš zovňajšok. Avšak zo strany bežných užívateľov je tejto oblasti venovaná ešte stále pomerne malá pozornosť spôsobená nedostatkom času alebo nedostatočnými informáciami v oblasti vzdelávania starostlivosti o chrup. Zvýšená starostlivosť o ústnu hygienu má vysoký potenciál na základe existujúcich kvalitných výrobkov, ktoré sa snažia ísť dopopredia a potlačiť hromadnú výrobu.

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce je stručné oboznámenie sa so Švajčiarskou spoločnosťou známou pod značkou Curaprox, ktorá sa zaoberá ústnou hygienou a následné vyhodnotenie súčasného stavu. Ako prvý krok bol vytvorený teoretický základ, ktorým sa autorka snažila charakterizovať danú spoločnosť a priblížiť ju. Následne bol vyhodnotený súčasný stav marketingovej stratégie na Slovenskom trhu pomocou SWOT analýzy, ktorej podstatou je identifikovať silné a slabé stránky spoločnosti a zároveň jej hrozby a príležitosti a na záver práce sú navrhnuté riešenia (doporučenia) pre efektívnejšie zhodnotenie potenciálu spoločnosti a využitie jej príležitostí.

Záver

Práca skúmala marketingovú stratégiu jednej z najväčších a najznámejších značiek na Slovensku zaoberajúcich sa ústnou hygienou. Značka Curaprox bola vybraná na základe svojej odlišnosti v stratégii pričom na trhu pôsobí množstvo iných značiek a napriek tomu je úspešná už niekoľko rokov. Na základe získaných informácií medzi hlavné aspekty odlišnosti produktu patrí jednoduchý dizajn, ktorý bol navrhnutý podľa žiadosti odborníkov pre čo najúčinnejšie čistenie a čo najväčší a najlepší efekt pre oko zákazníka. V súčasnosti tak ako aj v minulostu cieľom komunikačnej stratégie nie sú médiá (napr. televízia) ale sociálne siete, kde môžeme vidieť výrazne väčšiu efektivitu na druhej strane pomerne veľký dôraz kladie spoločnosť na spoluprácu so stomatológiou a s dentálnymi hygienikmi. Taktiež kladie veľký dôraz na edukáciu, čím sa úplne odlišujú od akejkoľvek značky zaoberajúcou sa ústnou hygienov. Pretože neponúkajú len samotný produkt, ale aj službu ako pridanú hodnotu. Zaujímavú stratégiu zvolili opäť pri umiesňovaní svojich stánkov

(smile shopov), ktoré sú vždy na prvom podlaží respektíve prízemí nákupného centra aby boli čo najčastejšie v kontakte s potenciálnymi zákazníkmi. Na záver, aj keď značka Curaprox je jednoznačne lídrom na trhu v oblasti ústnej hygieny vždy je čo zlepšovať a aj pri tak silnej značke sa odhalilo zopár nedostatkov. Z prieskumu trhu sa zistilo, že za nedostatok môžeme považovať nevýraznosť produktu v určitých oblastiach (napr. supermarkety) a taktiež nižšú znalosť značky v oblasti vyššej vekovej kategórii. Avšak jeden z najdôležitejších nedostatkov je ešte stále pomerne nízky predaj medzizubných kefiek, ktoré by mali ísť ruka v ruke spolu so zubnou kefkou. Riešením tejto problematiky by bola nasledovne vytvorená kampaň aj pre vyššiu cieľovú skupinu a ďalej kladený väčší dôraz na problematiku medzizubných priestorov príkladnou kampaňou balenia kefka vrátane medzizubnej.

Poďakovanie
Chcela by som poďakovať všetkým pedagógom na oddelení manažmentu chemických a potravinárskych technológií STU fakulty chemickej a potravinárskej technológie za ich odborné rady. .

Literatúra

[1] SLÁVIK, Š.:Strategický manažment. Bratislava: Sprint dva, 2009. 403 s. ISBN 978-80-89393-08-4.

[2] SLÁVIK, Š.:Strategický manažment: Prípadové štúdie. Bratislava: Ekonóm, 2001. 208 s. ISBN 80-225-1438-1.

[3] Curaprox [online]. 2018 [cit. 2018-10-20]. Dostupné z: http://www.curaprox.com/

DAŇOVÉ RAJE AKO RIZIKÁ PRE EKONOMIKU ŠTÁTU

Klára Hozlárová, Anna Hazuchová

Slovenská technická univerzita,
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Radlinského 9, 812 43 Bratislava

klara.hozlarovaa@gmail.com, anka.hazuchova99@gmail.com

Vznik daňových rajov súvisel už s obdobím vzniku samotných daní. Jedna z prvých zachovaných zmienok o daňových rajoch popisuje bezcolnú zónu, ktorá sa rozprestierala na území východnej oblasti Stredozemného mora.

Daňové raje v uplynulých rokoch získali od politických činiteľov čoraz väčšiu pozornosť a kontrolu, ako to dokazuje iniciatíva Organizácie pre hospodársku spoluprácu a rozvoj (OECD) v boji proti "škodlivým" daňovým praktikám. Záujem o daňové raje odráža ich neprimeranú úlohu vo svetovom hospodárstve, najmä vo vzťahu k medzinárodným kapitálovým tokom.

Napriek tomu, že daňové raje v uplynulých rokoch pritiahli rozsiahly záujem (a značné množstvo znevažovania), neexistuje štandardná definícia toho, čo tento pojem znamená. Termín sa obyčajne uplatňuje na krajiny a územia, ktoré poskytujú výhodný daňový režim pre zahraničných investorov. Medzi prvky týchto priaznivých režimov patrí v prvom rade nízka alebo nulová sadzba dane z príjmov právnických osôb. Existuje množstvo iných prvkov, ktoré sú spoločné pre daňové raje, napríklad nízke alebo nulové sadzby zrážkovej dane pre zahraničných investorov. Zákony o bankovom tajomstve (ďalšia spoločná črta) priťahujú veľkú pozornosť, aj keď sa zdá, že majú klesajúci význam v dôsledku rastúceho medzinárodného úsilia o podporu zdieľania informácií medzi daňovými orgánmi rôznych krajín.

Štatút daňového raja je prínosom pre hostiteľskú krajinu, ako aj pre spoločnosti a jednotlivcov, ktorí v nich vedú účty. Krajiny daňového raja profitujú tým, že čerpajú kapitál do svojich bánk a finančných inštitúcií, čo môže tvoriť základ prosperujúceho finančného sektora. Jednotlivci a korporácie profitujú z daňových úspor vyplývajúcich zo sadzieb od nuly až po nízke jednorazové čísla v porovnaní s vyššími daňami v štáte ich občianstva alebo bydliska. Od dvadsiatych rokov minulého storočia sa začínajú tvoriť daňové raje, ako ich poznáme dnes. Krajiny ako Švajčiarsko, Bahamy a Luxembursko upravujú svoje právne prostredie, aby umožňovalo uloženie kapitálu v ich krajine a vyhnutiu sa zdanenia v krajine domácej. Zoznam krajín, ktoré sú daňovými rajami, zahŕňa Andorru, Bahamy, Belize, Bermudy, Britské Panenské ostrovy, Kajmanské ostrovy, Normanské ostrovy, Cookove ostrovy, Hongkong, Ostrov Man, Maurícius, Lichtenštajnsko, Monako, Panama Svätý Krištof a ďalšie.

Spoločným kritériom výberu pre daňové subjekty z oboch skupín (fyzické a právnické osoby) bude určite politická stabilita, typ zmeny, dopravné spojenie, systém bankového tajomstva, neexistencia daní, prístup k získaniu štatútu daňového rezidenta a zložitosť súvisiacej legislatívy. Pri zohľadnení všetkých požiadaviek sa podľa medzinárodných skúseností vyprofilovali niektoré typické daňové raje výhodné len pre fyzické osoby a iné, naopak, len pre obchodné spoločnosti zakladané najmä právnickými, ale aj fyzickými osobami. Najpríťažlivejšie pre fyzické osoby sú napríklad Andorra, Bahamy, Bermudy, Kajmanské ostrovy, Írsko (najmä pre umelcov "na voľnej nohe", ako sú napríklad skladatelia a spisovatelia), Monako a Polynézia. V týchto krajinách nie sú zavedené dane z príjmov, z majetku, z pridanej hodnoty, darov, podielov, úrokov a dividend. Priame získanie trvalého pobytu a občianstva je v nich síce veľmi náročné, ale štatút daňového rezidenta sa za určitých podmienok získať dá.

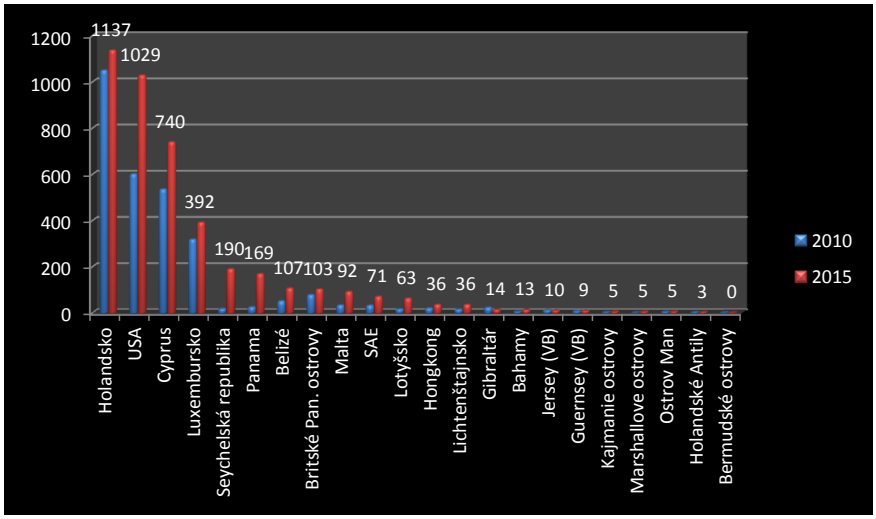
Problémom by mohlo byť vnímanie daňových rajov ako niečo, čo nie je žiaduce alebo dokonca legálne. Vo svete sa stala veľmi rozšírenou práve metóda prania špinavých peňazí prostredníctvom

daňových rajov, kde platia veľmi priaznivé daňové predpisy, resp. daňové podmienky a vo väčšine prípadov aj veľmi výhodné predpisy pre činnosť bánk. Často krát sú to krajiny, kde je striktne dodržiavané bankové tajomstvo.

Štát prichádza vďaka odchodu firiem o príjmy do štátneho rozpočtu. O koľko sa prišlo tým, že niekoľko tisíc firiem sídli v daňových rajoch, nemožno vyčísliť. Celosvetovo sa predpokladá, že vyspelým ekonomikám mizne v daňových rajoch ročne 250 miliárd dolárov na daniach. V rámci európskej dvadsať sedmičky sa odhaduje, že v daňovo veľmi prívetivých krajinách sa stratí na odvodoch okolo sto miliárd eur.

Hlavnými motívmi presunu do daňových rajov okrem daňových úľav a daňovej optimalizácie sú aj ochrana aktív, majetku a súkromia, zníženie transakčných nákladov, výber štátu a právna istota.

Podľa poradenskej spoločnosti Bisnode, ktorá sa zaoberá pohybom slovenských firiem v daňových rajoch, aktuálny počet slovenských spoločností sídliacich v oázach je 4752**.** V roku 2017 tu bol zaznamenaný historicky najvyšší počet slovenských firiem, a to 4796.



Graf 1 Počet spoločností so slovenským vlastníkom v jednot. daňových rajoch v r. 2010 a 2015

Nie je žiadnym tajomstvom, že Európska únia bojuje proti daňovým rajom, pretože prichádza o príjmy do štátnej pokladnice. Či už je to formou daní, poisťovne prichádzajú o poistné odvody, zamestnanci o prácu a celá hospodárska činnosť podniku presídľuje do zahraničia. Zisky sa tak utrácajú v zahraničí a na domáci trh sa nedostanú. Preto Európska únia tlačí na tieto destinácie, aby budovali register skutočných vlastníkov firiem, zverejnili bankové tajomstvá a zrušili tak anonymitu účtov. Daňové raje prestávajú byť pre niektoré podniky atraktívne, keď ich destinácia prijíma podobné opatrenia ako ich domáca krajina. Masový odliv to však v tejto chvíli nie je. Oázy sú stále lákadlom s vidinou väčších ziskov. Najviac firiem podniká v oblastiach veľkoobchodu, maloobchodu a opráv motorových vozidiel (1012), druhé miesto patrí sektoru nehnuteľností (637) a tretia priečka administratíve (460).

Počet firiem, ktoré neplatia dane na území domáceho štátu vieme len z dostupných informácií, ale koľko ich existuje v reťazcoch spoločností sídliacich v rôznych krajinách sa v štatistikách nikdy neobjavia. Dôležitým faktom je, že využívanie daňových rajov má hospodársky dopad nielen na užívateľa, čiže daňového poplatníka, ale aj na krajinu, z ktorej pochádza kapitál.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Alstadsæter, A. Johannesen,N. Zucman, G. 2018. Journal of Public Economics: Who owns the wealth in tax havens? Macro evidence and implications for global inequality, Volume 162, Pages 89-100. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpubeco.2018.01.008>
Beckett, Paul: Tax Havens and International Human Rights, ISBN: 978-138-66887-4 Pages: 62
STIERANKA, J. 1997. Pranie špinavých peňazí a boj proti nemu. Bratislava: Ing. Miroslav Mračko, 1997. 240 s. ISBN 80-8057-004-3
DVOŘÁČEK, J.; Tyll, L. 2010. Outsourcing a offshoring podnikateľských činností. 1.vyd. Praha: C.H.Beck, 2010, 183s. ISBN 978-80-7400-010-2
ŽÍDEK, K.; KLEIN, Š. 2002. Mezinárodní daňové plánování, Praha: GRADA Publishing 2002, s. 65. ISBN 80-2470-563-2

INTERNETOVÉ ZDROJE:
Daňový raj [cit. 16.10.2018]. DOI: <https://www.investopedia.com/terms/t/taxhaven.asp>
Daňové raje sú pre fyzické a právnické osoby sú stále zaujímavé. [cit.16.10.2018]. DOI: https://www.etrend.sk/trend-archiv/rok-/cislo-Marec/danove-raje-pre-fyzicke-a-pravnicke-osoby-su-stale-zaujimave.html
Slováci opúšťajú daňové raje. Pozrite si veľký prehľad.[cit.16.10.2018]. DOI: <https://finweb.hnonline.sk/financie-a-burzy/520820-slovaci-opustaju-danove-raje-pozrite-si-velky-prehlad>
Odliv slovenských firiem z daňových rajov. Prečo je to tak? [cit.16.10.2018]. DOI: <http://blog.onlinepriznanie.sk/zaujimavosti/z-danovych-rajov-odchadza-coraz-viac-firiem-preco-je-to-tak/ >

VYUŽITIE BCG MATICE AKO JEDNEJ Z METÓD PORTFÓLIOVEJ ANALÝZY

Attila Múčka

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

mucsix1992@gmail.com

Táto práca sa venuje portfóliovým maticovým analýzam so zameraním na využitie BCG matice. Cieľom práce je zostrojenie a následná analýza matice BCG pre vybraný podnikateľský subjekt a na základe získaných údajov navrhnúť vhodnú stratégiu.

Portfóliové analýzy sú rozšírené techniky slúžiace na tvorbu a hodnotenie vhodného typu podnikovej stratégie. Riadiť portfólio znamená identifikovať pozície jednotlivých strategických podnikových jednotiek, analyzovať vzťahy medzi nimi, rozhodovať o ich podpore alebo útlme a navrhovať stratégie vstupu alebo odchodu z odvetví. Cieľom je zvýšenie konkurencieschopnosti podniku ako celku. (Sakál-Podskľan, 2004, str. 128)

Na vytváranie vhodného portfólia slúžia portfóliové maticové analýzy. Takáto maticová analýza je dvojrozmerný obrazec, v ktorom sú znázornené pozície každého podnikania. Možno použiť viacero dvojíc ukazovateľov strategickej pozície, pričom jeden ukazovateľ charakterizuje kvalitu odvetvového prostredia a druhý vypovedá o sile podnikateľskej jednotky. Najčastejšie portfóliové matice sú BCG matica, GE matica, matica životného cyklu výrobku a matica Shell, pričom práca je zameraná na BCG maticu. (Slávik, 2009, str. 287)

Prácu je možné rozdeliť do dvoch častí. Prvá časť opisuje teoretické poznatky potrebné na zostrojenie a analýzu portfóliovej matice, jednotlivé políčka BGC matice a vhodné stratégie pre dané skupiny. Praktická časť je venovaná vytvoreniu BCG matice pre vybraný podnik. Na základe určitých kritérií bola ohodnotená miera rastu odvetvia a relatívny podiel vybraných výrobkov na trhu. Získané údaje boli graficky znázornené. Nakoľko pôvodná matica BCG zachytáva len súčasný stav a je príliš statická, bola vytvorená aj matica BCG s faktorom času, kde je možné sledovať vplyv času na dané produkty, matica BCG so 6 políčkami a inovovaná matica BCG. Na základe údajov boli zvolené vhodné stratégie pre vybraný podnik a boli opísané prednosti a nedostatky BCG analýzy.

Literatúra

Sakál, P. – Podskľan, A. *Strategický manažment.* Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2004. ISBN 80-227-2153-0.

Slávik, Š. *Strategický manažment.* Vyd. 2. Bratislava: Sprint dva, 2009. ISBN 978-80-89393-08-4.

Environmentálne inžinierstvo

ÚČINNOSŤ SORPCIE A BIODEGRADÁCIE V PROCESE ČISTENIA ODPADOVÝCH VÔD

Bc. Dóra Varjúová, prof. Ing. Igor Bodík, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Radlinského 9, 812 27 Bratislava

varjuovadora@gmail.com

Úvod

Voda je nevyhnutnou zložkou pre život nielen pre človeka, ale pre všetky rastliny a živočíchy. V posledných rokoch sa začali monitorovať koncentrácie mikropolutantov v odpadových vodách na prítoku, po mechanickom čistení aj na odtoku z ČOV. To nám umožňuje vyhodnotiť účinnosti jednotlivých procesov čistenia, ktoré prebiehajú na ČOV. Medzi najintenzívnejšie pozorovanými látkami sú znečisťujúce látky hlavne organického pôvodu ako sú lieky, liečivá a drogy, ktoré sa do vôd dostanú po požití človekom, zvieraťom, pri ich výrobe alebo nesprávnym likvidovaním [1].

Cieľom tejto práce bolo zistiť podiel sorpcie a biodegradácie na čistení mikropolutantov.

Experimentálna časť

Táto časť spočívala vo spracovaní dostupných údajov o koncentráciách jednotlivých liečiv a drog z Trnavskej ČOV pri Zelenči. Následne sa vypočítali hodnoty účinnosti sorpcie a biodegradácie v procese čistenia OV.

Analyzované vzorky boli odobraté pracovníkmi TAVOS a.s. Piešťany v 15 minútových intervaloch počas 24 hodín do vzorkovníc (plastových alebo sklených). Analýzy boli realizované na Fakulte rybárstva a ochrany vôd Juhočeskej univerzity v Českých Budějoviciach. Koncentrácie sa stanovili v ng/l [2].

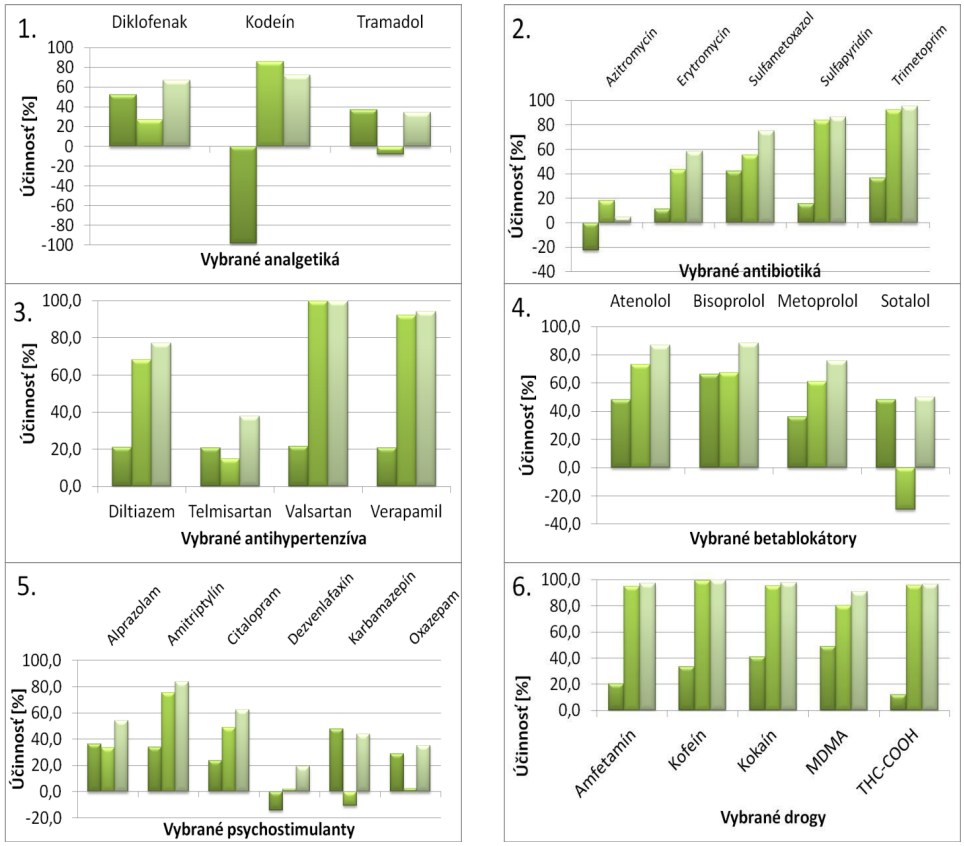
Výsledky a diskusia

Dokopy sa vyhodnotilo dvadsaťsedem látok. Vybrali sme rôzne liečivá z rôznych terapeutických skupín a drogy.

Na grafoch sú znázornené účinnosti sorpcie, biodegradácie a celkové účinnosti odstránenia látok v percentách (hodnoty na grafoch sú zoradené v tomto poradí: účinnosť sorpcie / účinnosť biodegradácie / celková účinnosť).

Drogy boli najlepšie odstránené v procese biodegradácie a boli celkovo odstránené nad 90%. Vybrané liečivá zo skupín analgetík, antibiotík, antihypertenzív, betablokátorov a psychostimulantov boli odstránené s rôznou účinnosťou, pričom túto skutočnosť vidíme aj na grafoch. Najhoršie zo všetkých liečiv sa odstránil azitromycín zo skupiny antibiotík.

Každá látka sa správa inak v procese čistenia, teda každá z nich je odstránená v inom procese a s inou efektivitou. Niektoré látky, ako napr. kodeín, azitromycín, sotalol, dezvenlafaxín a karbamazepín vykazujú zápornú hodnotu účinnosti, čo znamená, že sa ich koncentrácie zvýšili oproti koncentráciám na prítoku do ČOV, čo môže byť spôsobené desorpciou zlúčeniny alebo aj tým, že metabolity danej zlúčeniny sa premenili na pôvodnú materskú zlúčeninu.



Grafy 1.,2.,3.,4.,5.,6.: Priemerné hodnoty účinnosti sorpcie a biodegradácie a celkové účinnosti odstraňovania vybraných látok na ČOV Trnava – Zeleneč

Záver

Zo všetkých vyhodnotených látok boli drogy odstránené s najvyššou celkovou účinnosťou. Najhoršie sa odstránili látky zo psychostimulantov. Procesy ako biodegradácia a sorpcia sa podieľajú na čistení OV v rôznom pomere, avšak tieto procesy stále nestačia na značné zníženie koncentrácie všetkých liečiv a drog v OV. Je teda zrejmé, že dnešné čistiarenské technológie nestačia na úplné odstránenie týchto kontaminantov z vôd. Efektivita čistenia by sa možno zvýšila použitím a zaradením pokročilých procesov, ktorými sú adsorpcia na aktívne uhlie, ozonizácia a AOP, membránové procesy a procesy MBR.

Literatúra

[1] Varjúová, D., Bodík, I.: *Odstraňujú dnešné čistiarenské technológie liečivá a drogy s dostatočnou účinnosťou?*. Bakalárska práca, **2018**

[2] Bodík, I. et.al – *Skúsenosti z prevádzok ČOV v pôsobnosti TAVOS, a.s. po ich rekonštrukciách*, **2014**. Zborník konferencie Prevádzka ČOV, Moravská Trebová 2014, s. 55-62

VPLYV PH NA KINETIKU SORPCIE SELENIČITANU NA GOETHIT

Michaela Matulová, Martin Urík, Marek Bujdoš

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Ilkovičova 6, Bratislava, 842 15, Slovenská republika

matulova22@uniba.sk

Úvod

^{79}Se je dlhožijúci štiepny produkt uránu a spolu s ^{129}I, ^{99}Tc, ^{135}Cs, ^{126}Sn, ^{93}Zr a ^{107}Pd patrí medzi frakciu okamžitého uvoľnenia (IRF - Instant Release Fraction), ktorú tvorí časť z inventára, ktorá sa uvoľní rapídne rýchlo do životného prostredia z hlbinného geologického úložiska vyhoretého jadrového paliva v prípade, ak je kanister poškodení a nastáva prienik vody [1]. ^{79}Se má neurčitú dobu polpremeny a vyznačuje sa veľkou mobilitou v životnom prostredí, čím predstavuje veľké riziko kontaminácie [2]. Z tohto dôvodu je dôležité poznať sorpčné správanie dominantných špecií seleničitanu a selénanu pri migrácii cez umelo vytvorené a prírodné bariéry hlbinného geologického úložiska vyhoretého jadrového paliva. V našej práci sme sa venovali kinetike sorpcie seleničitanu na goethit. Goethit patrí medzi oxohydroxidy železa, ktoré sú v životnom prostredí veľmi rozšírené a majú veľký vplyv na migráciu mnohých nuklidov anionického charakteru [3]. Vďaka svojej veľkej sorpčnej kapacite by sa oxohydroxidy železa mohli používať ako bariéra v geologickom hlbinnom úložisku vyhoretého jadrového paliva.

Experimentálna časť

V experimentoch sme použili syntetický goethit pripravený metódou podľa Böhma [4]. Zmiešali sme 100 ml 1 mol·l^{-1} roztoku ($Fe(NO_3)_3$·9 H_2O a 180 ml 5 mol·l^{-1} roztoku KOH v 2 l PE fľaši. Zmes sme doplnili do 2 l s redestilovanou vodou a temperovali pri 70 °C po dobu 5 dní. Zmes sa premiešavala 1 – krát denne. Následne bola suspenzia opakovane premývaná redestilovanou vodou. Zrazenina goethitu bola oddeľovaná centrifugáciou a filtráciou, až kým hodnota pH neklesla pod 5,0 a koncentrácia iónov draslíka pod 0,1 mg·l^{-1}. Nakoniec bol goethit vysušený pri laboratórnej teplote a homogenizovaný v achátovom mlyne.

Pre stanovenie kinetiky sorpcie sme použili počiatočnú koncentráciu seleničitanu c=10^{-2} mol·l^{-1}. Do sklenenej kadičky s objemom 1 l sme pridali 50 ml 1 mol·l^{-1} KNO_3, destilovanú vodu doplnenú do objemu 495 ml a 250 mg goethitu. Sústava bola homogenizovaná na ultrazvuku po dobu 4 minút. Nasledovala úprava pH sústavy, použitím 1 mol·l^{-1} HNO_3 a 1 mol·l^{-1} KOH a následne miešanie pri laboratórnej teplote. Pridali sme 5 ml roztoku seleničitanu, ktorému sme najskôr upravili pH na rovnakú hodnotu ako mala sústava použitím 1 mol·l^{-1} HNO_3 a 1 mol·l^{-1} KOH. Vo vybraných časoch sme odoberali vzorky, ktoré boli následne podtlakovo filtrované cez filter s veľkosťou pórou 0,45 µm. Experimenty boli robené pri rôznych pH v rozmedzí pH (3-9).

Všetky vzorky boli merané metódou AAS s plameňovou atomizáciou (F AAS, Perkin Elmer 1100).

Výsledky a diskusia

Aby sme získali prehľad o kinetike sorpcie seleničitanu na goethit, boli v sorpčných experimentoch použité dva kinetické modely: model pseudo-prvého poriadku a model pseudo-druhého poriadku. Na základe Akaikeho váhy, môžeme povedať, že kinetiku sorpcie seleničitanu na goethit lepšie opisuje model pseudo-druhého poriadku pri celej zvolenej škále pH (obrázok 1). Pri štúdii kinetiky sorpcie seleničitanu na goethit sme zistili, že pH má na kinetiku veľký vplyv. Zaznamenali sme relatívne rýchly priebeh sorpcie pri rôznych hodnotách pH roztokov, z čoho vyplýva, že goethit má vysokú afinitu voči iónom seleničitanu a zároveň je rovnováha dosiahnutá veľmi rýchlo. Rýchlostná konštanta k_2 potvrdzuje najrýchlejšiu kinetiku sorpcie pri hodnotách pH (3-4.5), následne sa však kinetika spomalí a pri pH 5 je kinetika výrazne pomalšia. Môže to mať za následok menšie zastúpenie elektrostatických interakcii (outer-sphere complexation) so zvyšujúcim sa pH a tvorbu kovalentných väzieb (inner-sphere complexation). Sorpčná kapacita je približne rovnaká v celom rozsahu pH, najvyššiu zaznamenávame pri pH=5.

pH	**Pseudo-prvý poriadok**			**Pseudo-druhý poriadok**		
	S_{eq} [mg·g^{-1}]	k_1 [min^{-1}]	Akaikeho váha	S_{eq} [mg·g^{-1}]	k_2 [g·mg^{-1}·min^{-1}]	Akaikeho váha
3	5.14	3.30	$2.36 \cdot 10^{-3}$	5.27	1.3	0.998
4	5.02	1.97	$9.77 \cdot 10^{-5}$	5.23	0.67	0.999
4.5	5.11	3.37	$3.69 \cdot 10^{-2}$	5.38	0.54	0.963
5	5.43	0.37	$1.36 \cdot 10^{-4}$	5.83	0.1	0.999
5.5	4.75	0.56	$2.0 \cdot 10^{-3}$	5.21	0.15	0.998
6	4.44	0.58	$5.23 \cdot 10^{-4}$	4.78	0.19	0.999
7	3.71	0.59	$1.96 \cdot 10^{-3}$	4.08	0.2	0.998
8	2.68	0.17	$1.92 \cdot 10^{-3}$	2.96	0.07	0.998

Obrázok 1 Parametre kinetiky sorpcie seleničitanu na goethit

Záver

Kinetika sorpcie seleničitanu na goethit je rýchla a je vo veľkej miere závislá od pH. Goethit má voči seleničitanu vysokú afinitu. Vzhľadom na vysokú afinitu a ustálenú sorpčnú kapacitu v závislosti od pH by syntetický goethit mohol byť pridávaný do konštrukčných bariér hlbinných geologických úložísk vyhoretého jadrového paliva.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA 1/0164/17 a UK/143/2018.

Literatúra

[1] Poinssot, C.; Cavedon, J.M.; Cowper, M.; Grambow, B.; McMenamin, T. The sixth international conference on the management and disposal of radioactive waste - Euradwaste '04, Luxemburg, **2004**, 173-183

[2] Lofredo, N.; Mouner, S. J. Environ. Radioact. **2011**, 102, 843 – 851.

[3] Blume, H. P.; Brümmer, G.W. ; Horn, R. ; Kandeler, E. ; Kögel-Knabner, I. ; Kretzschmar, R. ; Schad, P. ; Stahr, K.; Wilke, B.-M. Soil Science (16th ed.), **2016**, ISBN: 978-3-642-30942-7

[4] Schwertmann U.; Cornell R. M. The Iron Oxides. Wiley-VCH Verlag GmbH, **2007**, 69

VLIV POUŽITÉHO KOVU NA REDUKTIVNÍ DEGRADACI BROMOVANÝCH FENOLŮ

Kamenická Barbora, Weidlich Tomáš

Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2

barbora.kamenicka@student.upce.cz

Úvod

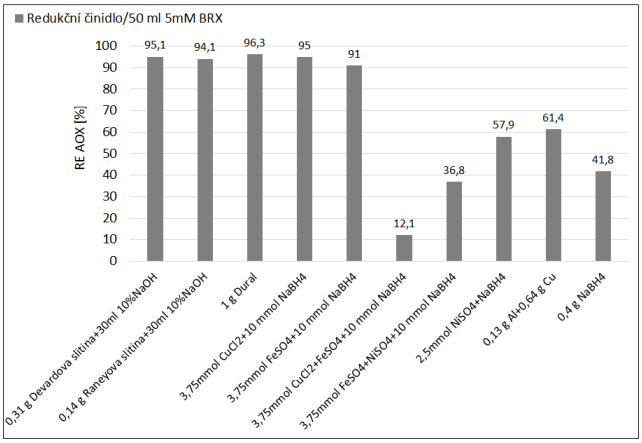
Bromované aromatické sloučeniny jsou využívány jako rozpouštědla v oblasti výroby organických chemických specialit. Tyto sloučeniny jsou v ŽP velmi těžko odbouratelné a v odpadních vodách způsobují nárůst parametru AOX (adsorbovatelné organické halogeny) [1]. Mezi takové látky lze zařadit herbicid Bromoxynil, zpomalovač hoření Tetrabrombisfenol A či barvivo Bromfenolová modř [1-4]. Ekonomickým řešením pro odstranění těchto látek z vod je využití reduktivní hydrodebromace založené na redukci slitinami hliníku s hydrogenačním katalyzátorem (např. slitiny: Raneyova – Al-Ni, Devardova – Al-Cu-Zn) [4,5].

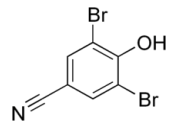
Experimentální část

Byly použity vodné roztoky: 5mM Bromoxynil (1,41 g v 1 litru 0,1M vodného NaOH), 1mM Bromfenolová modř (1,16 g v 1 litru 0,5M vodného NaOH), 2,5mM Tetrabrombisfenol A (1,36 g 1 litru 0,1M vodného NaOH). Byla testována tato činidla: práškový Al, $NiSO_4.7H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $NaBH_4$, prášková Cu, dural, Raneyova slitina Al-Ni, Devardova slitina, Al folie. Účinnost odstranění bromovaných sloučenin byla hodnocena na základě stanovení AOX (na jehož základě byla vypočítána RE – removal efficiency, účinnost odstranění) a na základě spektrofotometrického měření úbytku absorbance v oblasti A_{max} barviva Bromfenolová modř (DE – decolorization efficiency).

Výsledky a diskuse

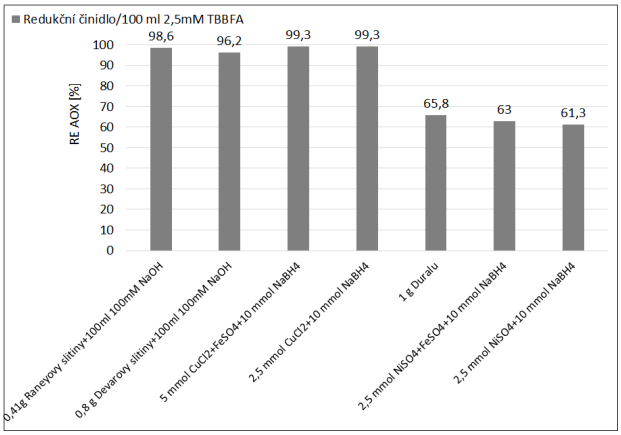
Účinnost hydrodebromace Bromoxynilu, Tetrabrombisphenolu A a Bromfenolové modři pomocí slitin (Devardova, Al-Ni, dural), směsi práškové Cu a Al a in-situ redukovanými kovy vznikajícími redukcí ve vodě rozpustných kovových solí pomocí $NaBH_4$ uvádí Obr. 1-3.

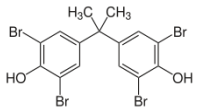




Bromoxynil (BRX)

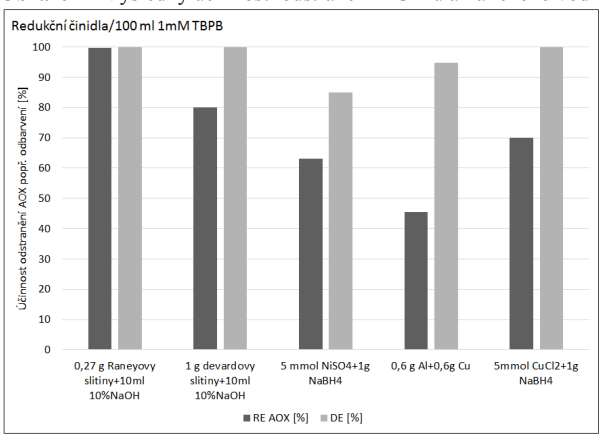
Obrázek 1 Výsledky účinnosti odstranění AOX u alkalického vodného roztoku Bromoxynilu

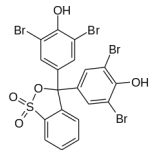




Tetrabrombisfenol A
(TBBFA)

Obrázek 2 Výsledky účinnosti odstranění AOX u alkalického vodného roztoku Tetrabrombisfenolu A





Bromfenolová modř,
Tetrabromphenol Blue (TBPB)

Obrázek 3 Srovnání výsledků účinnosti odstranění AOX a účinnosti rozkladu Bromfenolové modři

Závěr

Pro hydrodebromace všech tří studovaných sloučenin se vedle Raneyovy Al-Ni slitiny osvědčila i Devardova slitina Al-Cu-Zn, která se jeví jako výhodnější z důvodu nižší toxicity Cu oproti Ni a dále $NaBH_4$ za spolupůsobení mikročástic mědi produkované in-situ redukcí z vodného roztoku $CuCl_2$ přebytkem $NaBH_4$. Experimenty přitom prokázaly, že samotný $NaBH_4$ bez přídavku mědi není účinným hydrodebromačním činidlem. Při reduktivním odbourávání Bromfenolové modři se prokázalo, že účinnost odbarvení roztoků tohoto barviva nekoresponduje s účinností odstranění AOX (štěpení vazeb C_{aryl}-Br), při redukci pravděpodobně dochází ke štěpení C-C vazeb za vzniku nebarevných bromovaných fenolů, až následně dochází k pomalejší redukci C_{aryl}-Br vazeb.

Poděkování za finanční podporu projektu TA ČR TG02010058 GAMA01/007.

Literatura

[1] Weidlich, T.; Lacina, P. Inov. Sanač. Tech. XVII, 2015, Hustopeče, 117-121.
[2] David B.; Allan J. Env. Heal. Pers. 2007, roč. 115, čís. 8, s. 1183–1191.
[3] Shaw, S.; Blum, A.U; Weber, R. Rev. on Env. Heal. 2010, 25 (4): 261–305.
[4] Pérko, J.; Kamenická B.; Weidlich, T. Monats. fur Chem., 2018.
[5] Weidlich T.; Krejčová A.; Prokeš L. Monats. fuer Chem., 2013, 144, 155-162.

NÁVRH ANAERÓBO-AERÓBNEJ ČISTIARNE ODPADOVÝCH VÔD V ŠKROBÁRENSKOM PODNIKU

Bc. Barbora Jankovičová, prof. Ing. Miroslav Hutňan, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
bora.jankovicova@gmail.com

Úvod

Škrob je veľmi dôležitým polysacharidom, ktorý má široké zameranie v potravinárstve, papiernictve, stavebníctve a taktiež v ostatných odvetviach. Získava sa mechanicky najmä zo zemiakov, kukurice, manioku a iných plodín v škrobárenských podnikoch. Pri priemyselných výrobách sa kladie veľký dôraz na energetické náklady, ekonomickú efektivitu výroby ale je veľmi dôležité venovať náležitú pozornosť aj otázke životného prostredia. Práve škrobárenské podniky patria medzi podniky produkujúce odpadové vody s vysokým organickým znečistením. Majú vysoké hodnoty parametrov ako CHSK, BSK_5, RL. Zároveň patria medzi nutrične deficitné vody, a preto je vo väčšine prípadov nutné pre optimálny priebeh čistiarenských procesov nutrienty ako fosfor a dusík do týchto vôd pridávať. V tejto práci sa budeme venovať návrhu čistenia týchto odpadových vôd s čo najefektívnejším nakladaním s nimi. Táto práca pozostáva z návrhu aeróbneho predčistenia, anaeróbneho predčistenia a úplného anaeróbo-aeróbneho vyčistenia týchto škrobárenských odpadových vôd.

Experimentálna časť

Všetky navrhované alternatívy spracovania odpadových vôd sme riešili na základe zadaného množstva a kvality odpadových vôd. Prietok odpadových vôd bol 4114 m^3/d a parametre CHSK 3000 mg/l, BSK 1500 mg/l, NL 554 mg/l, RL 8335 mg/l, N_{celk} 8,3 mg/l, P_{celk} 16,4 mg/l.

Pri aeróbnom predčistení sme navrhli objem dosadzovacej nádrže 525 m^3 s polomerom 7,6 m a so zaťažením plochy dosadzovacej nádrže nerozpustnými látkami 6,4 $kg/(m^2h)$. Objem navrhovanej aktivačnej nádrže je 3518 m^3, množstvo prebytočného kalu 3518 kg/d, zdržná doba 0,86 d a potrebné množstvo vzduchu na aeráciu 5921 m^3/h. Potrebné množstvo dodávanej 25% amoniakovej vody na dodávanie potrebného množstva dusíka pre optimálny priebeh čistiarenských procesov je 1,38 m^3/d. Navrhovaná stabilizačná nádrž má objem 2955 m^3 a potrebné množstvo vzduchu na stabilizáciu je 4291 m^3/h. Za stabilizačnou nádržou sa nachádza uskladňovacia nádrž s objemom 2814 m^3. Odhadovaná kvalita aeróbne predčistených vôd: CHSK 450 mg/l, BSK 150 mg/l, NL <50 mg/l, RL <5000 mg/l, N_{celk} <1 mg/l, P_{celk} <1 mg/l.

Pri anaeróbnom predčistení sme navrhli použitie UASB reaktora s objemom 823 m^3, s plochou 78,5 m^2 a s celkovou výškou 12 m. Potrebné množstvo dodávanej 25% amoniakovej vody na dodávanie potrebného množstva dusíka pre optimálny priebeh čistiarenských procesov je 1,29 m^3/d. Množstvo prebytočného kalu je 987 kg/d a množstvo vyprodukovaného bioplynu 6483 m^3/d. Anaeróbne predčistené vody sa považujú za stabilizované, preto nie je potrebné navrhovať

stabilizačnú a uskladňovaciu nádrž. Odhadovaná kvalita anaeróbne predčistených vôd: CHSK 600 mg/l, BSK 225 mg/l, NL 200 mg/l, RL <5000 mg/l, N_{celk} <1 mg/l, P_{celk} 6,5 mg/l.

Pri návrhu úplného anaeróbo-aeróbneho čistenia, sú parametre anaeróbneho predčistenia ako v predchádzajúcej časti. Pri aeróbnom dočistení sme navrhli objem dosadzovacej nádrže 525 m^3 s polomerom 7,6 m a so zaťažením plochy dosadzovacej nádrže nerozpustnými látkami 6,4 kg/(m^2h). Objem navrhovanej aktivačnej nádrže je 816 m^3, množstvo prebytočného kalu 816 kg/d, zdržná doba 0,2 d a potrebné množstvo vzduchu na aeráciu 888 m^3/h. Potrebné množstvo dodávanej 25% amoniakovej vody na dodávanie potrebného množstva dusíka pre optimálny priebeh čistiarenských procesov je 1,5 m^3/d. Navrhovaná stabilizačná nádrž má objem 687 m^3 a potrebné množstvo vzduchu na stabilizáciu je 644 m^3/h. Za stabilizačnou nádržou sa nachádza uskladňovacia nádrž s objemom 655 m^3. Odhadovaná kvalita aeróbne dočistených vôd: CHSK 60 mg/l, BSK 25 mg/l, NL 40 mg/l, RL 5000 mg/l, N_{celk} 10 mg/l, P_{celk} 2 mg/l.

Záver

Z porovnania výsledkov anaeróbneho a aeróbneho čistenia vidíme, že medzi výhody anaeróbnych procesov patrí nižšia spotreba energie, nakoľko tu nie je energia vynakladaná na aeráciu a práveže sa produkuje energeticky výhodný bioplyn. Ďalšími výhodami anaeróbneho procesu je nižšia produkcia prebytočného kalu, nižšie požiadavky na nutrienty a možnosť udržiavať vyššiu koncentráciu biomasy v reaktore. Medzi nevýhody anaeróbneho čistenia patrí vyššia zvyšková koncentrácia organických látok v odtoku a teda je nutné dočistenie odpadovej vody v aeróbnom stupni.

Poďakovanie

Článok vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] DRTIL, M. – HUTŇAN, M. Technologický projekt. Vydavateľstvo FCHPT STU, Bratislava, 2013. ISBN 978-80-89597-11-6.

[2] BODÍK, I. – HLAVAČKA, V. – MACKUĽAK, T. 2013.Procesy a technológie čistenia priemyselných odpadových vôd. Vydavateľstvo FCHPT STU, Bratislava, 2013. ISBN 978-8089597-13-0.

[3] MALÝ, J. – HLAVÍNEK, P. 2000. Čistení průmyslových odpadních vod. Vyd: NOEL 2000 s.r.o., 1996. ISBN:80-86020-05-3.

VYUŽITÍ CIHELNÝCH RECYKLÁTŮ PRO ZADRŽOVÁNÍ VODY V PŮDÁCH

Bc. Barbora Šmírová

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

xcsmirova@fch.vutbr.cz

Úvod

Stavebnictví a poptávka po pálených cihlách každým rokem roste o několik procent, tím dochází k maximalizaci v cihlářských výrobách. Současně roste i podíl cihel znehodnocených přímo při výrobě, či materiálu vzniklého na stavbách jako úlomky a odřezky při formování zdiva. Dalším sekundárním produktem, jehož objem roste, je cihelný obrus, který vzniká při formování cihel ve výrobě. Lze si tedy položit otázku, co s těmito sekundárními produkty. Vzhledem ke stále se rozvíjející společnosti, je nezbytné zacházet se všemi materiály, jež vznikají jako druhotné suroviny a které lze jakkoli využít tak, aby byly opravdu využity. Je to jednou ze základních podmínek trvale udržitelného rozvoje. Proto je třeba včas řešit možnosti a využití recyklace cihelných produktů.

V dnešní době je jedno z nejčastějších využití těchto produktů jako antuka na úpravu ploch či hřišť, v malé míře pak jako pucolán pro speciální stavební hmoty a anorganická pojiva většinou na bázi portlandského cementu.

Zde se nabízí možnost využít tento inertní materiál i v jiných užitečných aplikacích. Vzhledem k vysoké porozitě a výborné smáčivosti se nabízí možnost využití cihelného recyklátu např. v zemědělství k zadržování vody v půdách, což je v dnešní době, kdy se mění klima a krajina začíná vysychat velice aktuální téma. Navíc cihla je přírodní, ekologicky nezávadný materiál.

Experimentální část

Nejprve byly analyzovány vstupní suroviny, a to především cihelný recyklát, kde byla pozorována struktura na rastrovacím elektronovém mikroskopu s energiově disperzní analýzou (SEM – EDS). Cihelné recykláty byly nejprve podrobeny sítové analýze na soustavě 4 sít o velikosti ok 2 mm, 0,8 mm, 0,63 mm a 0,2 mm. Pro stanovení velikosti částic v podsítných frakcích byl použit laserový analyzátor. Nasákavost byla zjištěna postupným nořením a zatopením pórovité látky kapalinou.

Získané poznatky byly následně ověřovány růstovým experimentem na rostlinách raného hlávkového salátu (Lactuca sativa L. var.capitata L.). Na experiment, který trval 58 dnů, byl použit substrát s jemnou a hrubou zrnitostí. V substrátu byly stanovené přístupné živiny podle Mehlicha III a obsah dusíku. Každá frakce byla namíchána v podílu 5, 10 a 20 % hmot. s cihelným recyklátem ve čtyřech shodných opakováních. Po vysetí byly rostliny zalévány stejným množstvím vody, a umístěny ve shodných laboratorních podmínkách ve skleníku.

Zálivka byla rostlinám dodávána podle vývoje počasí. Pro všechny květináče vždy, ve stejnou dobu a ve stejném množství. Pro zálivku byla využívána voda z vodovodního řadu. Díky tomu byla známa i její kvalita. Při růstovém experimentu byla hodnocena výtěžnost získané fytomasy salátu a po ukončení zálivky i to, jak rychle budou rostliny uvadat.

Výsledky a diskuze

Pro každou frakci cihelného recyklátu byla zjištěna a laboratorně ověřena schopnost zadržovat vodu. Následně byla testována i schopnost ji uvolňovat zpět do okolního prostředí, tj. půdy. Nejprve byly provedeny experimenty s jemným křemenným pískem, který byl považován za standard s velice nízkou schopností zadržovat vodu. Poté se v experimentech pokračovalo s dvěma různými reálnými půdami, ve kterých byly provedeny i růstové experimenty.

Experimentálně byla zjištěna maximální hodnota nasákavosti jednotlivých frakcí, bylo stanoveno, kolik vody může vzorek maximálně pojmout. Bylo zjištěno, že nejlepších hodnot dosahovaly frakce ze středového intervalu distribuční křivky (0,2-1 mm). Nasákavost u těchto frakcí se pohybovala v rozmezí 65-80 %.

Následně byly provedeny experimenty s reálnými vzorky půdy a bylo zjištěno, že směs těžké půdy s cihelným recyklátem, frakcí 1-2 mm byla vyhodnocena jako ideální podpora závlahy, a to již v přídavku 5 %, i u ostatních přídavků byla tato frakce také hodnocena jako nejlepší. Vzhledem k ekonomické stránce věci je však možné konstatovat, že pro použitý typ těžké půdy je ideální přídavek 5 % hmot. frakce 1-2 mm. U lehké půdy bylo experimentálně stanoveno, že ideálním přídavkem je opět 5 % hmot. přidaného cihelného recyklátu o frakci pod 1 mm, u větších frakcí aplikovaných do lehké půdy, bylo efektu zádrže vody dosaženo až při výrazně vyšších přídavcích, okolo 20 % hmot.

Z hlediska dosažení vyšších výtěžností fytomasy bylo prokázáno, že pro těžké půdy je vhodný menší přídavek (5 % hmot.) jemných frakcí pod 0,2 mm. Naopak pro půdy lehké jsou vhodné přídavky 5-10 % hmot frakcí ze středových hodnot distribuční křivky (0,2-1 mm).

Po ukončení zálivky nejdéle přežívaly (relativně vitální) rostliny, které byly pěstovány v půdě s přídavkem 5-10 % hmot. frakce (0,63-1 mm) přidaného cihelného recyklátu, a to u obou testovaných půd.

Závěr

Celkově můžeme říci, že přídavek cihelného recyklátu napomáhá zadržování vody v půdách a jeho účinnost je modifikovatelná přidávaným množstvím cihelného recyklátu a jeho velikostí částic. Pro každou půdu je však nutné experimentálně stanovit množství i typ přidávaného cihelného aditiva. Výzkum bude pokračovat a do budoucna by se měl zabývat i možnostmi aditivace půd pomocí pórů a mikropórů v cihelném recyklátu.

Literatura

[1] HANYKÝŘ, Vladimír. *Technologie keramiky*. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900-8606-3.

[2] Ahmad, S., Iqbal, Y., and Ghani, F. (2008). "Phase and Microstructure of Brick-Clay Soil and Fired Clay-Bricks From Some Areas in Peshawar Pakistan." Journal of The Pakistan Materials Society, 2(1), 33-39.

[3] ZBÍRAL, Jiří. *Analýza půd : jednotné pracovní postupy.* Vyd. 3., rozš. a přeprac. Brno: Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, 2011. 230 s. ISBN 9788074010408.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu FV10022 „Efektivní využití cihelného recyklátu“, v programu TRIO (Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR).

POTENCIÁL LARIEV *ZOPHOBAS MORIO* V BOJI PROTI POLYSTYRÉNOVÉMU ODPADU

Jakub Paškevič[1], Dmitrij Bondarev[2], Angela Kleinová[2], Tomáš Mackuľak[1]

[1]Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9 812 37 Bratislava Slovenská republika
[2]Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9 Bratislava, 845 41

jkb.paskevic@gmail.com

Úvod

V 21. storočí sa stal jedným z najväčších ekologických problémov plastový odpad. Plast je označovaný ako nebiodegradovateľný materiál a preto je kumulovaný v prostredí. V oceánoch je pozorovaný výskyt viacerých ostrovov tvorených z plastového odpadu. No problém plastového odpadu nekončí pri kumulácii v prostredí, no pôsobením vonkajších faktorov ako slnečné žiarenie alebo mechanické namáhanie dochádza k tvorbe menších kúskov plastu, tzv. mikroplastov. Ich veľkosť je definovaná do 5 mm a ich detekcia je problematická. Preto je komplikované presné popísanie ich výskytu a správania sa v prostredí. No mikroplasty majú schopnosť sorbovať na svoj povrch rôzne látky vrátane ťažkých kovov, čo zvyšuje akútnosť daného problému. Vo viacerých štúdiách bola skúmaná schopnosť niektorých druhov hmyzu konzumovať plasty. My sme si v tejto štúdii vybrali druh *Zophobas Morio*, ktorý vykazoval schopnosť hrýzť polystyrén. Boli vytvorené simulácie ich prostredia s pridaným polystyrénom, a pozorovaný proces ich pojedania tohto plastu. Taktiež bola skúmaná schopnosť degradácie polyméru v ich tráviacom trakte. Cieľom tejto štúdie je čo najpresnejšie popísanie celého procesu konzumácie a degradácie polystyrénu larvami *Zophobas Morio* a pokus o aplikáciu zistených poznatkov do technológie odstraňovania plastového odpadu.

Experimentálna časť

Boli zostavené 3 akváriá, pričom do každého z nich bolo vložených 10 lariev *Zophobas Morio* približne rovnakej veľkosti. V prvom boli larvy len s ich potravou (ovsené vločky, múka a kus ovocia). V druhom bolo k rovnakému zloženiu pridaný kus polystyrénu (0,680g) a do tretieho taktiež (0,6169g) no toto bolo ožarované UV svetlom. V akváriách vždy mali dostatok potravy a čerstvé ovocie ako zdroj vody. Celý experiment prebiehal pri izbovej teplote a vlhkosti a vlnová dĺžka UV svetla bola 365 nm (bol sledovaný možný vplyv UV žiarenia na schopnosť pojedať PS).

Následne sa robilo pozorovanie povrchu tela lariev pomocou elektrónového mikroskopu. Potom bol obhryzený polystyrén sledovaný pomocou fluorescenčného mikroskopu a výsledky porovnané so štandardom. Ďalšou analýzou bola infračervená spektroskopia. Ňou sa analyzovali exktrementy lariev a možná prítomnosť polystyrénu v nich. Taktiež bola vykonaná HPLC analýza exkrementov lariev, ktoré konzumovali PS a taktiež tých ktoré ho nekonzumovali. Vzorka bola extrahovaná v 5 ml metanolu a potom prefiltrovaná. Extrakt sa následne analyzoval pomocou HPLC s PDA detektorom.

Výsledky a diskusia

Larvy vykazovali jasnú tendenciu pojedať PS, s ktorým prišli do styku. Aj napriek tomu, že im bola poskytnutá ich prirodzená potrava, stále vyhľadávali PS a okrem toho, že ho konzumovali, ostávali v ňom zaryté. Po ich konzumácii ostávajú 2 produkty, ktoré sú kľúčové pre ďalšie pozorovania. Prvým sú zbytky PS po hryzení do veľkosti 1 mm a tak môžeme povedať, že mikroplasty. Druhým produktom sú ich exkrementy. Práve tieto nám poskytovali dôležitú

informáciu a to, že či polystyrén, ktorý skonzumujú sa nachádza v exkrementoch v nezmenenej forme alebo dochádza v ich tráviacom trakte k jeho degradácii.

Pomocou IR spektroskopie sme analyzovali aj ohryzky PS a taktiež exkrementy. V prípade ohryzkov nedochádzalo k štrukturálnej zmene a tak môžeme konštatovať, že ide len o drobenie PS na mikroplasty. No v prípade exkrementov sme pozorovali štrukturálne odlišnosti.

Následne sme HPLC analýzou pozorovali vzniknuté nízkomolekulové zlúčeniny, ktoré vznikli degradáciou polymérneho reťazca PS. V exkrementoch boli pozorované látky ako kyselina šťavelová a aldehydy. Pre porovnanie bola robená analýza aj exkrementov červov, ktoré nežili v styku s PS. V tomto prípade sme nedetekovali žiadne zlúčeniny, ktoré by obsahovali vo svojej štruktúre benzénové jadro.

Toto nás podnecuje k našim ďalším cieľom výskumu, a to presnému zadefinovaniu degradačnej schémy a produktov. Druhým cieľom je stanovenie faktoru, ktorý spôsobuje degradáciu polystyrénu (baktérie, enzýmy,..) a pokus o jeho následnú izoláciu a návrh technickej využiteľnosti tejto metódy.

Záver

Tak závažný problém, akým je v súčasnosti plastový odpad, vyžaduje čo najefektívnejšie riešenie. Ako jedna z možných metód sa javí využitie schopnosti určitých lariev hmyzu konzumovať plasty. V tejto štúdii sme sa venovali druhu *Zophobas Morio,* u ktorého sme dokázali schopnosť konzumovať polystyrén. No okrem toho sme dokázali taktiež, že v ich tráviacom trakte dochádza k degradácii polymérneho reťazca na produkty s nižšou molekulárnou hmotnosťou. Problémom však je, že pri procese konzumácie vznikajú zvyšky po hryzení-mikroplasty. A tak je potrebné ďalší výskum venovať faktoru, ktorý spôsobuje degradáciu v tráviacom trakte daných lariev.

Poďakovanie

Príspevok vznikol v rámci riešenia projektu VEGA 1/0772/16 s podporou Vedeckej grantovej agentúry SROV.

Článok vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] AUTA, H.S., EMENIKE, C.U., FAUZIAH, S.H. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potencial solutions. Environment International., 102, 2017, s. 165-176

[2] MACKUĽAK, T., CZÖLDEROVÁ, M., BRANDEBUROVÁ, P. et al. Atmosféra a jej polutanty. 1. Vyd. Bratislava Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave 2017. S. 176 ISBN 978-80-89597-82-6

[3] YANG, S.S., BRANDON, A.M., FLANAGAN, J.CH.A. et al. Biodegradation of polystyrene wastes in yellow mealworms (larvae of *Tenebrio molitor* Linnaeus): Factors affecting biodegradation rates and the ability of polystyrene-fed larvae to complete their life cycle. Chemosphere., 191, 2018, s. 979-989

[4] YANG, Y., YANG, J., WU, W.M. et al. Biodegradation and Mineralization of Polystyrene by Plastic-Eating Mealworms: Part 2. Role of Gut Microorganisms. Environ. Sci. Technol., 49, 2015, s. 12087-12093

ZÁKLADNÝ VÝPOČET BIOLOGICKÉHO STUPŇA ČOV S ODSTRAŇOVANÍM NUTRIENTOV – AKTIVÁCIA SO SIMULTÁNNOU NITRIFIKÁCIOU A DENITRIFIKÁCIOU

Bc. Alexandra Petrová, Bc. Zuzana Bienská, prof. Ing. Miloslav Drtil, PhD.

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

alexandra.petrova66@gmail.com

Zámerom tejto práce bolo navrhnúť a spracovať výpočet čistiarne pre mestá s kapacitou obyvateľov nad 10 000, t.j. s odstraňovaním organického znečistenia a nutrientov. Výpočet predpokladá minimálny (zanedbateľný) podiel priemyselných odpadových vôd.

Táto práca bola zameraná na návrhový výpočet čistiarne odpadových vôd a z tohto dôvodu sa nerobili laboratórne experimenty. Špecifikáciou tohto výpočtu je zaradenie aktivácie so simultánnou nitrifikáciou a denitrifikáciou a odstraňovaním fosforu.

Zrealizovaný bol matematický výpočet čistiarne odpadových vôd s odstraňovaním dusíka a fosforu. Výpočet bol spracovaný v programe Excel a výsledkom sú hlavné parametre jednotlivých objektov vodnej linky. Jedná sa o rozhodujúce prietoky, koncentrácie a množstvá ukazovateľov znečistenia (BSK_5, NL, $N_{celk.}$, $P_{celk.}$), veľkosti usadzovacích nádrží, aktivačných nádrží a dosadzovacích nádrží, produkcie kalov, spotreby chemikálií, recirkulačné pomery a spotreby kyslíka a vzduchu. Výpočet bol urobený v programe Excel v 2 verziách: jedna podľa parametrov odporúčaných v technických normách a druhá s voliteľnými parametrami (ale nie ľubovoľne, ale v odporúčaných rozsahoch).

Rozhodujúci voliteľný parameter je počet obyvateľov napojených na ČOV. Tento výpočet umožňuje získať okamžitú informáciu o hlavných parametroch čistiarne (konkrétne vodnej linky).

Poďakovanie

Článok vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Vodný zákon: Zákon č. 364/2004 Z.z. (2004) o vodách a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov

[2] Nariadenie vlády 269/210 Z.z., Nariadenie vlády Slovenskej republiky, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd

[3] PITTER, P. 2009. Hydrochémie. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009. ISBN-978-80-7080-7019

[4] Technická norma STN 756401 (1999) Čistiarne odpadových vôd pre viac ako 500 ekvivalentných obyvateľov

[5] DRTIL, M. – HUTŇAN, M., 2013. Technologický projekt. Bratislava: Elektronické vydavateľstvo SCHK, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, 2013. ISBN -97880-89597-11-6

[6] CHUDOBA, J. – DOHÁNYOS, M. – WANNER, J. 1989. Biologické čistení odpadních vod. Praha: SNTL Praha, 1989. ISBN-80-03-00611-2

VYUŽITIE ADSORPCIE NA ODSTRAŇOVANIE ARZÉNU Z PITNÝCH VÔD

Andrea Dudková, Ján Derco, Ronald Zakhar

Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xdudkova@stuba.sk

Úvod

Prítomnosť ťažkých kovov v pitných vodách sa stáva čoraz aktuálnejším problémom. Typickým príkladom je arzén (As), ktorý má toxické a karcinogénne účinky, čím je jeho odstraňovanie z pitných vôd celosvetovou environmentálnou otázkou. Arzén sa vo vode najčastejšie vyskytuje v dvoch rozpustných formách, a to ako As(III) (arzenitan) a As(V) (arzeničnan). Jeho formy závisia od oxidačno-redukčného potenciálu a pH vody. Všeobecne sa uvádza, že forma As(III) je toxickejšia ako As(V). Toxicita As(III) formy je takmer 70-krát vyššia ako organickej As formy a 10-krát vyššia ako As(V) formy. Predkladaná práca je zameraná na odstraňovanie jednotlivých foriem As z pitných vôd s využitím procesu adsorpcie. Ako adsorpčný materiál bol použitý granulovaný oxid železitý (GOŽ), pričom sa stanovil čas potrebný na dosiahnutie adsorpčnej rovnováhy. Zároveň sa zistil priebeh adsorpčnej izotermy a overila sa vhodnosť použitia Freundlichovej, Langmuirovej resp. Dubinin- Radushkevichovej izotermy [1,2].

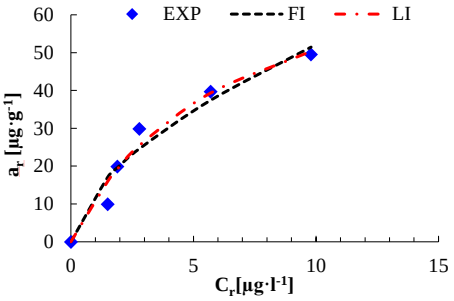
Experimentálna časť

V experimentálnej časti sa skúmala vhodnosť použitia GOŽ na odstraňovanie arzénu z pitných vôd. Časovo závislé správanie adsorpcie arzénu bolo študované zmenou doby kontaktu medzi adsorbátom (As) a adsorbentom (GOŽ) v rozmedzí 0 až 200 minút. Následne sa stanovil rovnovážny adsorpčný čas As v oxidačných stupňoch III a V na GOŽ, vypočítali sa adsorpčné mohutnosti a na základe týchto zistených údajov sa zostrojili adsorpčné izotermy. Následne proces adsorpcie As(V) sa opísal pomocou Langmuirovej (LI) a Freundlichovej (FI) izotermy a proces adsorpcie As(III) pomocou Dubinin-Radushkevichovej (D-RI) izotermy. Účinnosť odstraňovania As pomocou GOŽ bola sledovaná aj vo vzorke reálnej podzemnej vody.

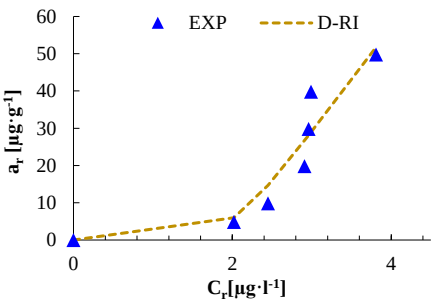
Výsledky a diskusia

Obr. 1 a 2 znázorňuje priebeh LI, FI a D-RI pre experimentálne zistené závislosti rovnovážnej adsorpčnej mohutnosti a_r adsorbenta od rovnovážnej koncentrácie c_r jednotlivých foriem As. Z hodnôt korelačných koeficientov FI (r_{xy} = 0,949) a LI (r_{xy} = 0,967) je evidentné, že priebeh adsorpčnej izotermy As(V) matematicky lepšie popisuje LI. Z LI ďalej vyplýva, že maximálna adsorpčná kapacita a_{max} dosiahla hodnotu 82,44 $\mu g \cdot g^{-1}$ a rovnovážna konštanta K_L hodnotu 0,16 $l \cdot \mu g^{-1}$. Zároveň platí, že hodnoty rovnovážneho parametra R_L sú väčšie ako nula a menšie ako jedna pre všetky počiatočné koncentrácie As(V), čo naznačuje jeho priaznivú adsorpciu na GOŽ. Freundlichova konštanta K_F rovná 13,44 $\mu g \cdot g^{-1}$ určuje adsorpčnú kapacitu adsorbenta, zatiaľ, čo 1/n je funkciou sily adsorpcie v adsorpčnom procese. Hodnota n (= 1,70) určená z FI leží medzi 1 a 10, čo naznačuje priaznivý sorpčný proces As(V) na GOŽ. Z Dubinin-Radushkevichovej (D-RI) izotermy vyplýva, že maximálna adsorpčná mohutnosť a_{max} pre As(III) je rovná 154 $\mu g \cdot g^{-1}$ a hodnota

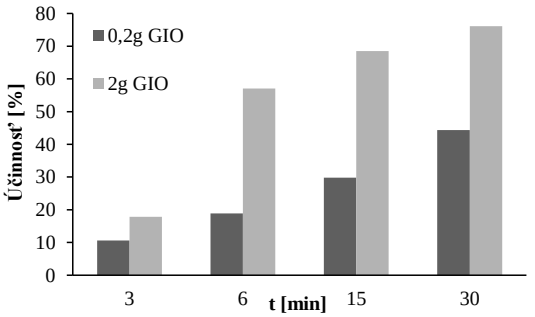
adsorpčnej energie E dosiahla 0,385 kJ·mol^{-1}. Všeobecne platí, že hodnota E nižšia ako 8 kJ·mol^{-1} naznačuje, že sa uplatňuje fyzikálna adsorpcia pri danom sorpčnom procese. Obr. 3 ilustruje účinnosť odstraňovania arzénu pomocou GOŽ z reálnej vzorky vody. Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že vyššia účinnosť odstránenia arzénu z tejto vzorky bola dosiahnutá pri väčšom množstve GOŽ.



Obr.1: Priebeh FI a LI pre As(V)



Obr. 2: Priebeh D-RI pre As(III)



Obr.3: Účinnosť odstraňovania arzénu zo vzorky reálnej vody pri rôznych reakčných časoch, t = 15,3 °C, pH= 6,93.

Záver

Z výsledkov práce vyplýva, že GOŽ bol úspešne použitý ako adsorbent na kvantitatívne odstránenie As zo vzoriek vôd. Ďalej je možné konštatovať, že izotermický model Langmuir matematicky lepšie opisuje rovnovážnu adsorpciu As(V) na GOŽ v porovnaní s Freundlichovým modelom. Na opis rovnovážnej adsorpcie As(III) sa zvolila Dubinin-Radushkevichova adsorpčná izoterma. V reálnej vzorke vody bola preukázaná nižšia účinnosť adsorpcie As, čo môžu mať za následok prítomné konkurenčné ióny. Tie majú tendenciu zapĺňať adsorpčné miesta na danom adsorbente.

Literatúra

[1] SMEDLEY, P.L. ; Kinniburgh, D.G. Appl. Geochem. **2001**, 17, 517-568.
[2] PITTER,P. Hydrochemie. **2009**, vydavateľstvo VŠCHT, Praha. ISBN 978-80-7080-701-9

MOŽNOSTI SEPARACE SLOUČENIN FOSFORU Z ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

Bc. Valeriia Iliushchenko

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

xciliushchenko@fch.vutbr.cz

Úvod

Daná práce se vztahuje k problematice neobnovitelného přírodního zdroje – fosforu. Fosfor nachází své uplatnění zejména v podobě solí svých sloučenin. Využití sloučenin fosforu je velice pestré od pojiv pro žáromateriály přes čistící prostředky, hnojiva až k potravinám. Protože je relativně velké množství lidské činnosti spojeno s fosforem a jeho sloučeninami, lze předpokládat, že v časové ose se bude množství zásob fosforu, potažmo jeho sloučenin snižovat a s tím poroste i jejich cena. Vzhledem k širokému použití těchto látek lze předpokládat, že by se mohly koncentrovat např. v čistírenských kalech. Z toho důvodu, jsou objektem zkoumaní v této práci čistírenské kaly. V rámci výzkumu jsou hledány metody, jak separovat sloučeniny fosforu právě z tohoto produktu. Cílem této práce je ověřit, zda je možno použít čistírenské kaly jako alternativní zdroj fosforu.

Experimentální část

V první části práci byl surový čistírenský kal nejdříve vysušen a poté byla část kalu vyžíhaná v muflové peci. Následovaly analýzy prvkového a fázového složení vysušeného a vyžíhaného čistírenského kalu, hlavní pozornost byla věnována obsahu a formě fosforu. Prvkové složení bylo stanoveno metodou rentgenové fluorescence (XRF) a fázové složení pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD). Pomocí metody SEM-EDS byla stanovena morfologie a obsahy přítomných prvků ve vzorcích kalu. Dále byla změřena velikost částic metodou laserové difrakce na suché cestě. Pro lepší pochopení procesů během žíhání vysušených kalů byla provedena TGA-DTA analýzy.

Druhá část práce byla věnovaná extrakci fosforečných podílů z vysušeného a vyžíhaného čistírenského kalu. K extrakci byly použity kyselina sírová a kyselina fosforečná v různých koncentracích. Extrakce probíhaly za různých podmínek, teplota a doba extrakce. Vzniklé roztoky po extrakci byly podrobeny analýze ICP-OES.

Výsledky a diskuze

Pomocí metodě XRD bylo zjištěno, že se fosfor ve vysušeném a vyžíhaném kalu nachází převážně ve formě fosforečnanů. Avšak zde je potřeba uvažovat i o množství amorfního podílu, ve kterém byl fosfor rovněž přítomen.

Pomocí metody SEM-EDS bylo zjištěno, že ve vysušeném kalu jsou jednotlivé kompaktní částice. V kalu po žíhání, byly pozorované sdružené jemné částice. Prvkové mapy u obou vzorků ukazují, že přítomný fosfor je rozptýlen téměř po celé ploše, lze však konstatovat

že převážně se bude fosfor vyskytovat společně s vápníkem, hořčíkem a železem, což by odpovídalo příslušným minerálům, detekovaným metodou XRD: ve vysušeném kalu – vivianit, ve vyžíhaném – whitlockit.

Co se týká velikosti částic, tak v případě vyžíhaného čistírenského kalu se hodnota D_{50} pohybovala okolo hodnoty 1,7 μm, u kalu pouze vysušeného to bylo mnohonásobně více, a to až 70 μm. Tyto hodnoty ukazují, že vyžíhaný čistírenský kal obsahuje pouze jemné částice, jejichž velikost nepřesahuje 15 μm.

Po prvotních testech, byla kyselina sírová pro nízkou účinnost vyloučena z dalších experimentů, dále bylo experimentováno pouze s kyselinou fosforečnou. Cílem práce bylo otestovat kolik fosforu lze získat loužením popela z čistírenských kalů. Po vyhodnocení experimentů lze konstatovat, že pro maximální výtěžky fosforu stačí spíše kratší doba extrakce. Lze tedy říci, že vhodná doba pro separaci fosforu z čistírenských kalů by neměla přesáhnout 60 minut. Dále můžeme konstatovat, že ideální koncentrací kyseliny fosforečné pro loužení a opět pro všechny testované teploty je 20 % hmot. Při hodnocení teploty, bylo nejlepších výsledků dosaženo při teplotách 20 °C a 40 °C.

Závěr

Využití čistírenských kalů jako zdroje fosforu není nereálné, pomineme-li potřebu čistírenské kaly spálit a získat tak popel, kde jsou fosforečné podíly ve vyšší koncentraci. Následná extrakce probíhá relativně krátkou dobu, při pokojové teplotě. Energii na spálení kalů by bylo možné částečně získávat přímo v čistírnách odpadních vod z bioplynu, z vyhnívacích nádrží. Získávání fosforu z čistírenských kalů se jeví jako perspektivní a při možném budoucím, lze předpokládat, že budou vznikat i jiné produkty, např. nižší alifatické uhlovodíky. V budoucnu doporučuji ve výzkumu možností zhodnocení tohoto perspektivního materiálu pokračovat.

Literatura

[1] FIJALKOWSKI, Krzysztof, Agnieszka RORAT, Anna GROBELAK a Malgorzata J. KACPRZAK. The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation. *Journal of Environmental Management*. 2017, **2017**(203), 1126-1136. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.05.068. ISBN 10.1016/j.jenvman.2017.05.068. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479717305418

[2] ADAM, C., B. PEPLINSKI, M. MICHAELIS, G. KLEY a F.-G. SIMON. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Management*. 2009, **29**(3), 1122-1128. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.09.011. ISSN 0956053X. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X08003310

MONITORING ROZSAHU A MIERY ZNEČISTENIA PODZEMNÝCH VÔD VYBRANÝMI ORGANICKÝMI LÁTKAMI V MESTSKOM PROSTREDÍ, LOKALITA NOVÉ ZÁMKY

Bence Farkas[1], Michal Jankulár[2]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4
farkas62@uniba.sk
[2]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava
michal.jankular@geology.sk

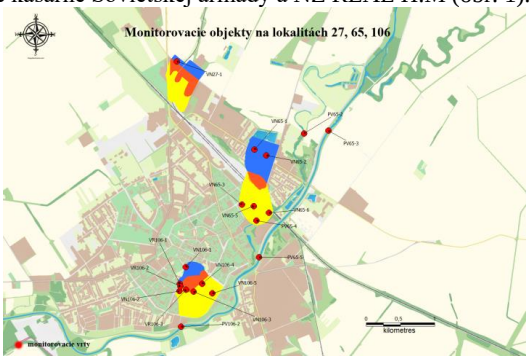
Úvod

Znečistenie životného prostredia organickými kontaminantmi predstavuje v súčasnosti veľký problém. Širokospektrálne používanie organických látok v rôznych odvetviach priemyslu a poľnohospodárstva spôsobili celosvetovú distribúciu týchto zlúčenín. To napomohlo k vzniku perzistencie, čiže dlhoročného zotrvávania zlúčeniny v životnom prostredí.

Tetrachlóretén (PCE), trichlóretén (TCE), vinylchlorid (VC), 1,2 *cis*-dichlóretén (DCE) a ďalšie chlórované organické rozpúšťadlá sú rozsiahle znečisťujúce látky podzemnej vody. Vytvárajú hustú kvapalinovú fázu, nerozpustnú vo vode, migrujúcu priepustnými podzemnými vrstvami až po nepriepustné podložie. Najväčší podiel znečistenia týmito látkami má priemyselná činnosť, keďže majú rozsiahle využitie pri výrobe chemikálií, odmasťovaní kovov a chemickom čistení. Tieto látky sú v životnom prostredí perzistentné, teda odolné voči chemickej, fotolytickej a biologickej degradácii a mnohé z nich predstavujú vážne zdravotné riziko kvôli ich toxickým a karcinogénnym účinkom [1,2].

Experimentálna časť

Monitorovacie a terénne práce sa konali v júni 2017 a nadväzovali na predošlé monitorovacie obdobia vykonávané na lokalite Nové Zámky od roku 2013 (predjarný, letný a jesenný cyklus). Terénne merania zahŕňali odber podzemných vôd z existujúcej siete monitorovacích vrtov: NZ rušňové depo, NZ bývalé kasárne Sovietskej armády a NZ REAL H.M (obr. 1).



Obr. 1 Schéma monitorovacích objektov

Terénne práce pozostávali z *in situ* meraní fyzikálno-chemických ukazovateľov ako hladina podzemnej vody, EC – elektrolytická vodivosť, Eh – oxidačno-redukčný potenciál, teplota vody, pH, obsah rozpusteného O_2. Čerpanie podzemnej vody prebiehalo v hĺbke v závislosti od výšky vodného stĺpca, ale prevažne v strede až v spodnej časti vodného stĺpca vo vrte.

Monitorovaciu sieť tvorilo spolu 19 objektov, ktoré zahŕňali povrchové toky (5 objektov) a hydrogeologické vrty (14 objektov). Z nich boli odoberané vzorky vôd podľa koncepcie: nad zdrojom znečistenia (referenčná oblasť), v zdroji znečistenia alebo v jeho blízkosti (zdrojová oblasť) a pod zdrojom znečistenia (indikačná oblasť).

Chemickú analýzu vzoriek vôd vykonali Geoanalytické laboratóriá ŠGÚDŠ, ktoré realizovali základný fyzikálno-chemický rozbor. Rozšírený súbor organických analýz predstavoval analýzy aromatických látok (PrAU), prchavých alifatických chlórovaných látok (chlórovaných rozpúšťadiel PrAlU), nepolárnych extrahovateľných látok (uhľovodíkový index NEL_{ui}) a polyaromatických uhľovodíkov (PAU).

Výsledky a diskusia

Najvyššie obsahy sledovaných kontaminantov v podzemnej vode na vybranej lokalite boli v roku 2017 pre DCE 263 $\mu g.l^{-1}$, TCE 30,7 $\mu g.l^{-1}$, VC 58,1 $\mu g.l^{-1}$ a PCE 34,7 $\mu g.l^{-1}$. Okrem TCE, všetky uvedené koncentrácie kontaminantov presiahli hodnotu intervenčného kritéria daného podľa Ministerstva životného prostredia SR č. 1/2015-7. Napriek tomu došlo pri porovnávaní koncentrácií kontaminantov z predchádzajúcich rokov k významnému poklesu kontaminácie až na jeden prípad odberu, kde koncentrácia DCE vzrástla. Nárast koncentrácie DCE pravdepodobne pochádza z rozpadu kontaminantov PCE a TCE.

Na pokles znečistenia majú vplyv najmä procesy distribúcie a disperzie kontaminantov v smere prúdenia podzemnej vody. K poklesu v najväčšom podiele prispieva skutočnosť, že sa na hodnotených lokalitách už nerealizuje technologická činnosť, ktorá by bola pôvodcom znečistenia.

Záver

Výsledky získané monitoringom v roku 2017 potvrdili významné znečistenie na študovaných lokalitách environmentálnej záťaže v meste Nové Zámky vybranými prchavými alifatickými uhľovodíkmi (DCE, PCE, TCE a VC). Celkovo možno povedať, že v mestskej časti Nových Zámkov však badať v podzemných vodách v porovnaní s predchádzajúcimi rokmi postupné znižovanie koncentrácie sledovaných kontaminantov.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu geologických úloh s názvom „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“ a „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – časť 1“.

Literatúra

[1] MATTEUCCI, F., ERCOLE, C., DEL GALLO, M.: *A study of chlorinated solvent contamination of the aquifers of an industrial area in central Italy: a possibility of bioremediation.* Frontiers in Microbiology, č. 6, **2015**. 924 s.

[2] HENSCHLER D.: *Toxicity of chlorinated organic compounds: effects of the introduction of chlorine in organic molecules*. Angewandte Chemie, č. 33, **1994**. 1920-1935 s.

VYUŽITÍ PASIVNÍHO VZORKOVÁNÍ PŘI MONITORINGU LÉČIV V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Ing. Pavlína Landová, prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Purkyňova 464/118, Brno 612 00, Česká republika

xclandova@fch.vut.cz

Neustále se zvyšující trend ve spotřebě léčiv a často nízká účinnost jejich odstranění na čistírnách odpadních vod, které jsou považovány za hlavní bodové zdroje emisí léčiv do životního prostředí, s sebou nese zvýšené riziko jejich výskytu v různých složkách životního prostředí, a to především ve vodě. S tímto faktem je pak spojeno riziko toxického působení těchto látek na necílové organismy. I když jsou akutní toxické efekty léčiv většinou pozorovány na hladinách v mg/L, a léčiva se v životním prostředí obvykle vyskytují na daleko nižších hladinách (většinou v řádech ng/L), je třeba vzít v úvahu potenciální adiční nebo synergické působení rozmanité směsi polutantů vyskytujících se v životním prostředí; navíc se z dlouhodobého hlediska mohou i na nízkých koncentračních hladinách projevit chronické toxické efekty. Léčiva mohou kontaminovat i zdroje pitných vod a při jejich nedostatečné úpravě pak dochází k jejich výskytu ve vodách pitných, což může představovat přímá zdravotní rizika pro lidi [1] [2].

Běžnou praxí při monitoringu těchto látek ve vodách je používání aktivního vzorkování, dosti často za pomocí pouze prostých bodových vzorků s malou frekvencí vzorkování, což může způsobit falešně pozitivní nebo falešně negativní výsledky za dané vzorkované období. Navíc léčiva se v povrchových vodách vyskytují často na velice nízkých koncentračních hladinách, které mnohdy ani za použití velkoobjemových extrakcí tuhou fází s citlivými analytickými technikami nelze detekovat. Tyto nedostatky aktivního vzorkování může vyřešit vzorkování pasivní, které je schopno poskytnout časově vážené průměrné koncentrace za celé vzorkovací období, rovněž je v některých případech možno detekovat léčiva na velice nízkých koncentračních hladinách [3].

V naší práci jsme se zaměřili na využití polárních organických chemických integrativních vzorkovačů (POCIS), které byly navrženy a použity pro monitoring několika významných léčiv v povrchových vodách.

Poděkování:
Práce vznikla za finančního přispění projektů specifického výzkumu MŠMT č. FCH-S-18-5331: Znečištění životního prostředí a možnosti eliminace kontaminujících látek; a č. FCH/FSI-J-18-5342: Zhodnocení znečištění vodního ekosystému léčivy nejčastěji aplikovanými v České republice.

Literatura:

[1] Tiwari, B.; Sellamuthu, B.; Ouarda, Y.; Drogui, P.; Tyagi, R. D.; Buelna, G. Bioresour. Technol. **2017**, 224, 1–12.

[2] Giebułtowicz, J.; Nałecz-Jawecki, G. Ecotoxicol. Environ. Saf. **2014**, 104 (1), 103–109.

[3] Vrana, B.; Allan, I. J.; Greenwood, R.; Mills, G. A.; Dominiak, E.; Svensson, K.; Knutsson, J.; Morrison, G. Trends Anal. Chem. **2005**, 24 (10), 845–868.

ODSTRAŇOVANIE VYSOKÝCH KONCENTRÁCIÍ DUSÍKA Z ODPADOVÝCH VÔD – NÁBEH NITRITAČNÉHO REAKTORA

Bc. Nikola Bergelová, Ing. Stanislava Kecskésová, prof. Ing. Miloslav Drtil, PhD.

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

bergelova.nikola@gmail.com

Úvod

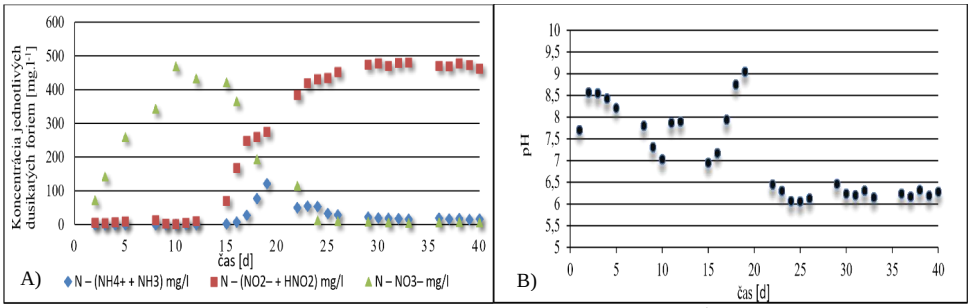
Posledné dve dekády sa v oblasti čistenia odpadových vôd, okrem iného, venujeme hlavne odstraňovaniu nutrientov, tj. dusíka a fosforu. V posledných rokoch sa čoraz častejšie diskutuje o nových procesoch, ktoré je potrebné overiť, či by boli využiteľné aj v praxi. Jedným z týchto procesov je aj skrátená nitrifikácia (nitritácia). Tento proces je riadený tak, aby prebiehala v reaktore iba oxidácia amoniakálneho dusíka na dusitany pomocou AOB baktérií – nitritácia a následná oxidácia dusitanov na dusičnany (potrebné NOB baktérie) bola inhibovaná - nitratácia. Pretože tento proces nie je v prírode bežný, je nutné jeho skúmanie, overenie a nastavenie vhodných podmienok a ich regulácia pri použití na ČOV.

Experimentálna časť

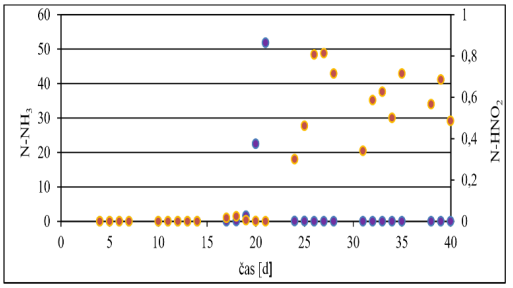
Experimentálna časť práce bola zameraná na nábeh nitritačného reaktora. Našou snahou bolo zabezpečiť inhibíciu nitratačných baktérií NOB, bez toho aby sa negatívne ovplyvnila činnosť nitritačných AOB baktérií. Nitritácia bola testovaná v semikontinuálnom SBR („Sequencing Batch Reactor“), do ktorého bola dávkovaná syntetická kalová odpadová voda. Každý cyklus SBR pozostával z miešania a prevzdušňovania, sedimentácie, čerpania upravených odpadových vôd a dávkovania syntetickej odpadovej vody – externého substrátu. Odpadová voda obsahovala 500 $mg.l^{-1}$ N – ($NH_4^+ + NH_3$), 250 $mg.l^{-1}$ CHSK a molárne pomery HCO_3^-: N-($NH_4^+ + NH_3$) boli v rozmedzí 1,3 - 1,7 (v závislosti od pH).

Výsledky a diskusia

Obrázok 1 ukazuje, že aktivovaný kal bol prispôsobený vysokej koncentrácii N – ($NH_4^+ + NH_3$) už od začiatku experimentu. Počas prvých dvoch týždňov koncentrácie N – ($NH_4^+ + NH_3$) na odtoku nepresiahli 2 $mg.l^{-1}$, koncentrácia N – ($NO_2^- + HNO_2$) bola nižšia ako 15 $mg.l^{-1}$ a pH odtoku bolo v rozmedzí od 7,0 do 8,5. Takže účinnosť nitritácie bola 98 - 99% a účinnosť nitratácie bola viac ako 90%. Počas tretieho týždňa sa pH na odtoku zvýšilo na 9,05, čo viedlo k zvýšeniu koncentrácie nedisociovaného amoniaku N-NH_3. V tomto období sa na odtoku zvýšili koncentrácie N – ($NH_4^+ + NH_3$) a N – ($NO_2^- + HNO_2$). Účinnosť nitritácie sa znížila na 80%, ale účinnosť nitratácie klesla až na 30%. Následne došlo k akumulácii N – ($NO_2^- + HNO_2$). Reguláciu pH sme dosiahli zmenou molárneho pomeru HCO_3^- : N – ($NH_4^+ + NH_3$) na 1,3 na konci tohto týždňa. Takéto vyregulovanie pH zlepšilo iba aktivitu AOB baktérií (účinnosť nitritácie až 90%), pričom NOB baktérie zostali inhibované a účinnosť nitrácie sa znížila až pod 20%. Po znížení pH na hodnotu pod 6,5 sme molárny pomer HCO_3^-: N – ($NH_4^+ + NH_3$) vrátili na hodnotu 1,7. Hodnota pH na odtoku sa ustálila na 6 - 6,5 a ostala v tomto rozmedzí nasledujúce tri týždne. Koncentrácia N – ($NH_4^+ + NH_3$) klesla pod 25 $mg.l^{-1}$, koncentrácia N – ($NO_2^- + HNO_2$) bola viac ako 400 $mg.l^{-1}$ a koncentrácia N – (NO_3^-) bola menšia ako 25 $mg.l^{-1}$. Prevádzka nitritačného reaktora bola stabilná aj počas víkendových odstávok dávkovania substrátu.



Obr. 1: A) Závislosť koncentrácie amoniakálneho dusíka (N – (NH_4^++ NH_3)), dusitanov (N – (NO_2^- + HNO_2)) a dusičnanov (N – NO_3^-) v odtoku počas experimentu, B) hodnoty pH v reaktore počas experimentu



Obr. 2: Priebeh koncentrácie nedisociovaného N-NH_3 a nedisociovanej N-HNO_2 v odtoku počas experimentu

Obrázok 2 ukazuje koncentrácie nedisociovaných foriem N – NH_3 a N – HNO_2. Intenzívna akumulácia N – (NO_2^- + HNO_2) a inhibícia NOB sa začali až počas dní s vysokou koncentráciou nedisociovaného N – NH_3 (20 - 50 $mg.l^{-1}$ N – NH_3, a zodpovedajúce pH bolo približne 9,0). Neskôr prítomnosť N – HNO_2 (v rozmedzí 0,3 - 0,85 $mg.l^{-1}$ N – HNO_2) bez významnej prítomnosti N – NH_3 udržala inhibíciu NOB stabilnú. Pri zaťažení 0,16 kg N – (NH_4^+ + NH_3).m^{-3}.d^{-1} sa dosiahla viac ako 95% účinnosť nitritácie a trvalá inhibícia NOB. Nábeh SBR nitritačného reaktora trval približne jeden mesiac. Nedisociovaný N – NH_3 bol potvrdený ako primárny inhibítor NOB. Nedisociovaná N – HNO_2 bola inhibítorom, ktorý udržiaval NOB neaktívne, bez vplyvu na účinnosť AOB.

Poďakovanie
Článok vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a vďaka projektu Mladý výskumník: „Možnosti odstraňovania a nakladania s nutrientmi z odpadových vôd“.

Literatúra
[1] PITTER, P. 2009. Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT, Praha, ISBN-978-80-7080-701-9
DRTIL, M. 2014. Odstraňovanie dusíka z odpadových vôd - plány, realita a technológie. In: Vodohospodársky spravodajca. ISSN 0322-886X, roč. 57, č. 3 - 4, s. 28 – 32
[2] DRTIL, M. - HUTŇAN, M., 2013. Technologický projekt. Elektronické vydavateľstvo SCHK, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, ISBN-978-80-89597-11-6

Fermentačné technológie

MULTIDETEKČNÍ POSTUPY PRO HODNOCENÍ CHEMICKÉ BEZPEČNOSTI VÍNA

Bc. Pavlína Vágenknechtová, Ing. Dana Schusterová, 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 jsou látky používané na ochranu rostlin. Zahrnují velké množství sloučenin s různými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Výskyt zbytkových množství (reziduí) pesticidů může vykazovat toxické účinky nejen proti škodlivým činitelům, ale může mít negativní dopad i na necílové organismy. Pesticidy jsou tedy potenciálně toxické pro člověka, zvířata a životní prostředí.[1] Ochrana spotřebitelů před expozicí nepřijatelným množstvím pesticidů z potravin je stanovena Evropskou komisí pro jednotlivé pesticidy a komodity tzv. maximálními limity reziduí (MLR).[2]

Po aplikaci pesticidů lze v důsledku degradačních procesů či metabolismu živých organismů sledovat paralelně přítomnost mateřské látky a jejich metabolitů. Sledování těchto transformačních produktů je významné, neboť mohou vykazovat persistenci a toxicitu srovnatelnou nebo dokonce vyšší než původní sloučenina. Hlavním cílem analýzy metabolitů pesticidů je poskytnout důkaz o použití přípravků na ochranu rostlin např. v ekologickém zemědělství.[3-4]

Na vinicích po celém světě jsou používány pesticidy s cílem chránit révu vinnou před chorobami způsobenými převážně houbami a hmyzem, neboť chuť vína silně závisí na kvalitě hroznů použitých na fermentační proces. Nicméně i nadměrné používání pesticidů může mít negativní vliv na kvalitu vína, a především na zdraví spotřebitelů.[5]

Experimentální část

Tato práce byla zaměřena na stanovení reziduí pesticidů a jejich metabolitů ve vzorcích révy vinné. Mezi analyzované vzorky patřily vzorky listů, hroznů, moštů, vín a vedlejších produktů révy vinné dvou odrůd: Ryzlink rýnský a Cabernet Sauvignon. Uvedené vzorky byly získány v rámci spolupráce s Ústředním kontrolním a zkušebním ústavem zemědělským v Brně (ÚKZÚZ). Odběr vzorků probíhal od května 2017 do července 2018.

V rámci cílové analýzy bylo podle postřikového plánu sledováno devět různých pesticidů. Analytická metoda zahrnovala extrakci vzorku metodou QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe – rychlá, jednoduchá, levná, efektivní, robustní a bezpečná). Separace, identifikace a kvantifikace reziduí pesticidů byla provedena pomocí kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (LC-MS/MS).

Cílový screening byl zaměřen na detekci metabolitů účinných látek, pro jejichž detekci byla použita technika kapalinové chromatografie ve spojení s vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií (LC-HRMS).

Výsledky a diskuze

Z výsledků měření listů bylo patrné, že docházelo k velmi rychlé degradaci jednotlivých reziduí pesticidů. Nejlépe byl pokles pozorován mezi prvním a druhým odběrem vzorku na vinici po aplikaci pesticidního přípravku. Během sledovaného intervalu došlo téměř u všech reziduí k poklesu o více než 80 %. U obou odrůd révy vinné byla také míra poklesu koncentrace přibližně srovnatelná. Čtyři pesticidy (iprovalicarb, difenoconazole, dimethomorph a meptyldinocap) byly aplikovány na vinici opakovaně. Byl tedy sledován zvýšený nález po druhé či třetí aplikaci u těchto pesticidů. Nálezy reziduí pesticidů ve vzorcích hroznů byly v porovnání s nálezy v listech vzorkovaných ve stejný den výrazně nižší.

Dále byly k dispozici i vzorky třapin, matoliny a kalů (vedlejších produktů po odkalení moštu). Bylo dokumentováno, že proces odkalování při výrobě vína má vliv na pokles hladin reziduí pesticidů v moštech. Tento pokles je pravděpodobně způsoben vyšší afinitou reziduí pesticidů k pevným částicím v hroznové šťávě. Naproti tomu, proces kvašení a zrání vína nemá na obsah reziduí pesticidů významný vliv. Ve víně, jakožto finálním produktu, bylo z devíti sledovaných pesticidů nad limitem kvantifikace pět reziduí, pesticid spiroxamine byl nad limitem kvantifikace pouze u odrůdy Cabernet Sauvignon.

Cílovým screeningem byly identifikovány metabolity pesticidů, mezi které patřily zejména produkty hydroxylace a glykosylace.

Závěr

Ve vzorcích listů, hroznů, moštů, vín a vedlejších produktů při výrobě vína byly sledovány hladiny reziduí pesticidů použitých při ošetření révy vinné. V rámci cílové analýzy byla ve vzorcích detekována a kvantifikována rezidua devíti pesticidů. S využitím kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií bylo vyšetřeno celkem 104 vzorků révy vinné.

V průběhu celé produkce vína byly sledovány změny obsahu reziduí aplikovaných pesticidů a zároveň byl monitorován vznik transformačních produktů (metabolitů) těchto pesticidů. Mezi nejčastější metabolity identifikované v rámci cílového screeningu patřily zejména produkty hydroxylace a glykosylace.

Následující práce bude zahrnovat experimenty zaměřené na studium metabolitů dalších účinných látek, které mohou být použity při ošetření révy vinné a různých druhů ovoce.

Literatura

1. Velíšek, J.; Hajšlová, J., *Chemie potravin II.* 3rd ed.; OSSIS: Tábor, 2009.
2. 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/EHS Text s významem pro EHP.
3. Bauer, A.; Luetjohann, J.; Rohn, S.; Jantzen, E.; Kuballa, J., Development of a Suspect Screening Strategy for Pesticide Metabolites in Fruit and Vegetables by UPLC-Q-Tof-MS. *Food Analytical Methods* **2018,** *11* (6), 1591-1607.
4. Bauer, A.; Luetjohann, J.; Hanschen, F. S.; Schreiner, M.; Kuballa, J.; Jantzen, E.; Rohn, S., Identification and characterization of pesticide metabolites in Brassica species by liquid chromatography travelling wave ion mobility quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-TWIMS-QTOF-MS). *Food Chem* **2018,** *244*, 292-303.
5. Yong, W.; Guo, T.; Fang, P.; Liu, J.; Dong, Y.; Zhang, F., Direct determination of multi-pesticides in wine by ambient mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **2017,** *417*, 53-57.

Abstrakt

Práca je zameraná na baktériu *Actinobacillus succinogenes*, ktorá je vhodným mikroorganizmom na produkciu priemyselne využiteľných látok. Jednou z takýchto látok je kyselina jantárová, ktorá sa používa samostatne alebo ako prekurzor pre iné látky. V dôsledku vzostupu produkcie bionafty, dochádza vo svete k hromadeniu glycerolu, ktorý vzniká ako vedľajší produkt. V súčasnosti sa skúma využitie tejto odpadovej látky pre produkciu priemyselne zaujímavých látok. *A. succinogenes* dokáže glycerol utilizovať za produkcie kyseliny jantárovej. Cieľom a úlohou tejto práce je zmapovanie vplyvu rôznych faktorov na fermentáciu s glycerolom.

Táto práca vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre dopytovo-orientovaný projekt: "Univerzitný vedecký park Univerzity Komenského v Bratislave", kód ITMS 26240220086, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Kľúčové slová: *Actinobacillus succinogenes*; kyselina jantárová; glycerol

IDENTIFIKÁCIA A ANALÝZA ZÁKLADNÝCH EXPRESNÝCH PODMIENOK ENZÝMU ALKOHOLDEHYDROGENÁZA Z *RHODOCOCCUS RUBER*

Viktor Varga[1], Stanislava Bírová[1], Júlia Šarkanová[2], Simona Rezáková[2], Zdenko Levarski[1,2], Stanislav Stuchlík[1,2], Ján Turňa[1,2]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra molekulárnej biológie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika;
[2]Univerzita Komenského v Bratislave, Vedecký park, Mlynská dolina, Ilkovičova 8, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

viktor.varga1@yahoo.com

Úvod

Procesy biotransformácie/biokatalýzy, sú procesy chemickej modifikácie či viacerých modifikácii určitej chemickej zlúčeniny, ktorých výsledkom je vytvorenie novej chemickej zlúčeniny [1]. V biotransformáciách aldehydov a ketónov na ich príslušné alkoholy sa využíva okrem iných aj enzým alkoholdehydrogenáza (ADH). Predpokladáme že, s využitím tohto enzýmu a správnou optimalizáciou reaktantov a tiež celej reakcie by bolo možné vytvoriť biotransformačný systém s regeneráciou kofaktorov, potrebou pridávania takmer výhradne len substrátu a zachytávaním produktu [2]. Vďaka dokázaným termostabilným vlastnostiam enzýmu alkoholdehydrogenáza z baktérie *R. ruber* (RrADH), by bolo možné zvýšiť efektívnosť získavania produktu kvôli vyššej teplote, ktorú je možné nastaviť vďaka dostatočnej aktivite enzýmu RrADH aj pri vyšších teplotách [3]. *E. coli* býva vo väčšine prípadov prvou voľbou pri testovaní expresie proteínov, vďaka rozsiahlym poznatkom a nenáročnej manipulácii [4]. Expresiu enzýmu RrADH sme analyzovali u troch kmeňov baktérie *E. coli* a definovali sme základné podmienky, pri ktorých bola úroveň expresie najvyššia. Takéto poznatky môžu byť v prípade potreby uplatniteľné pri komerčnej výrobe enzýmu RrADH [5, 6]. Z týchto dôvodov sme sa rozhodli vytvoriť expresný systém na základe *E. coli* schopný produkcie RrADH vhodný pre ďalšie biotechnologické aplikácie.

Záver

Výsledkom práce bolo vytvorenie rekombinantného plazmidu pET29-RrADH, s ktorým sme uskutočnili analýzu miery expresie v troch často využívaných expresných kmeňoch *E. coli*, z ktorých najefektívnejší sa ukázal byť kmeň BL21(DE3). Experiment sme uskutočnili pri troch rôznych teplotách, z ktorých najvhodnejšou pre dosiahnutie najvyššieho výťažku sa ukázala byť teplota 37°C. Kvôli nepreukazným výsledkom expresie RrADH pri nižších teplotách, sme prítomnosť exprimovaného enzýmu overili tiež pomocou metódy Western blot, ktorá nám potvrdila úspešnú expresiu enzýmu ADH z *Rhodococcus ruber* pri všetkých troch teplotách, avšak v rôznej miere. Mieru expresie sme kvantifikovali pomocou software-u CP ATLAS, ktorý ukázal, že k najvyššej úrovni expresie došlo v kmeni BL21(DE3) pri teplote 37°C 20 hodín po indukcii, kde úroveň expresie RrADH predstavovala približne 17,6% oproti ostatným bunkovým proteínom. Vzorky z 2., 16. a 18. hodiny však vykazovali o niečo nižšiu, no porovnateľnú úroveň (16,3 – 17,5%). Pri teplote 20°C tvoril enzým RrADH podiel od 5,2 – 7,8% oproti ostatným bunkovým proteínom, pričom hodnota 7,8% bola zaznamenaná vo vzorke z 2. hodiny, následne v bunkách nastal mierny pokles expresie

tohto enzýmu. Vo vzorkách buniek kultivovaných pri teplote 28°C sme zaznamenali najvyššiu miera expresie tiež vo vzorke odobranej po 2 hodinách, kde enzým tvoril 11,5% podiel oproti ostatným bunkovým proteínom. Po identifikácii najvhodnejšieho kmeňa a teploty sme sa snažili vyriešiť problém solubility proteínu opracovaním roztokom vysoko koncentrovanej močoviny a vytvorením dvojplazmidového systému obsahujúceho okrem plazmidu s génom pre termostabilnú RrADH aj plazmid so šaperónmi groEL a groES.

Poďakovanie

Príspevok je výsledkom realizácie projektov Agentúry na podporu výskumu a vývoja (APVV-0061-11; APVV-15-0466) a projektov: „Univerzitný vedecký park Univerzity Komenského v Bratislave – 2. Fáza“ (ITMS 2014+ 313021D075) a „Príprava biologicky aktívnych látok na báze rekombinantných proteínov” (BIOREKPROT – ITMS: 26240220048) financovaných zo zdrojov ERDF.

Zoznam použitej literatúry

[1] Baillie T. A., Dalvie D., Rietjens I. M., Khojasteh S. C. **2016,** Drug Metab Rev 48(2), p. 113
[2] Ghisalba O., Meyer H. P., Wohlgemuth R. **2010,** Industrial biotransformation. In: Flickinger M. C. (ed.) Encyclopedia of Industrial Biotechnology: Bioprocess, bioseparation and cell technology. Wiley, Hoboken, New Jersey, USA, p. 1
[3] Giersberg M., Degelmann A., Bode R., Piontek M., Kunze G. **2012,** J Ind Microbiol Biotechnol 39(9), p. 1385
[4] Cornelis P. **2000,** Curr Opin Biotechnol 11(5), p. 450
[5] Daegelen P., Studier F. W., Lenski R. E., Cure S., Kim J. F. **2009**, J Mol Biol 394(4), p. 634
[6] Lieb M., Weigle J. J., Kellenberger E. **1955**, J Bacteriol. 69(4), p. 468
[7] Chovanová M. **2017**, Heterologická expresia a solubilizácia syntetického peroxidázového génu Mag2C8 z Magnaporthe oryzae v Escherichia coli. (Diplomová práca) Univerzita Komenského v Bratislave

BIOTRANSFORMÁCIA LIMONÉN-1,2-EPOXIDU

Dominika Šilhárová, Helena Hronská

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

dominika.silharova@gmail.com

Terpény vďaka svojim vlastnostiam (vysoká reaktivita a nízka cena), patria k priemyselne významným zlúčeninám. Taktiež sú ľahko dostupné z prírodných materiálov ako napríklad ovocie alebo bylinky. Terpény sú lipofilné a prchavé uhľovodíky tvorené izoprénovými jednotkami (2-metyl-1,3-butadién). V priemysle sa využívajú napríklad v potravinárstve, kozmetike a v neposlednom rade aj v medicíne. Hlavným problémom pri biotransformácii terpénov je ich nízka rozpustnosť vo vode a nestabilita. Monoterpenoidom limonénu je limonén-1,2-epoxid, ktorý sa pripravuje chemickou syntézou a komerčne je dostupný ako zmes cis- a trans-formy.

Epoxidhydrolázy katalyzujú hydrolýzu epoxidov na príslušné dioly, ktoré majú význam v detoxifikačných procesoch, metabolizme a v syntéze signálnych molekúl. Limonén-1,2- epoxidhydroláza (LEH) je odlišná od iných epoxidhydroláz v svojej štruktúre ako aj v mechanizme katalýzy reakcie. Je to cytoplazmatický enzým s molekulovou hmotnosťou 16kDa (**Arand a kol.,2003**). Substrátom biotransformačnej reakcie môže byť práve limonén-1,2-epoxid, ktorý do reakcie vstupuje ako zmes v *cis*- aj *trans*- forme. Vďaka vysokej enantio- a regiošpecificite LEH je transformovaná iba *cis*-forma limonén-1,2-epoxidu na produkt, ktorým je limonén-1,2-diol (**de Carvalho a kol.,2000**). Takýmto spôsobom je možné transformovať špecificky iba jednu formu limonén-1-2-epoxidu na diol čím sa uľahčí purifikácia trans-formy epoxidu a následne je možné využiť oba produkty v ďalších aplikáciách.

Práca prezentuje výsledky našej práce v oblasti biotransformačných reakcií s využitím LEH v bunkách baktérií *Rhodococcus* sp., ktoré sú uložené v zbierke mikroorganizmov na Ústave biotechnológie FChPT STU.

Poďakovanie
Práca bola podporená finančnými prostriedkami projektu VEGA 2/0090/16.

[1] de Carvalho, C. a kol., In Biocatalysis and Biotransformation, **2000**, p. 223-235
[2] Arand, M. a kol., In The EMBO Journal, **2003**, p. 2583-2592

BIOKATALÝZA S REKOMBINANTNÝMI DEKARBOXYLÁZAMI

Tamara Kyzeková, Kristína Markošová, Martin Rebroš

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

t.kyzekova@gmail.com, martin.rebros@stuba.sk

Práca je zameraná na produkciu rekombinantnej dekarboxylázy, konkrétne jablčno-mliečneho enzýmu. Dekarboxylázy patria do skupiny lyáz, čiže katalyzujú štiepenie väzieb. V prípade dekarboxyláz ide o štiepenie väzby uhlík-uhlík za uvoľňovania oxidu uhličitého[1]. Jablčno-mliečny enzým je dimér zložený z dvoch identických podjednotiek veľkosti 60 kDa, ktoré používajú nikotínamidadenéndinukleotid (NAD^+) a mangánaté ióny (Mn^{2+}) ako kofaktory[2]. Ako už z názvu vyplýva, enzým katalyzuje reakciu degradácie kyseliny jablčnej na kyselinu mliečnu. Hlavné využitie preto nachádza v jablčno-mliečnej fermentácii vína umožňujúc zníženie kyslosti vína. Je ale predpoklad, že enzým by mohol degradovať aj iné substráty, nie len kyselinu jablčnú. Mechanizmus reakcie tohto enzýmu však ešte nie je úplne jasný, pretože neboli zaznamenané žiadne voľné vedľajšie produkty reakcie a ani redukcia NAD^+. Je pravdepodobné, že NAD^+ je na jablčno-mliečny naviazaný a v reakcii sa kontinuálne regeneruje čiže nie je potreba pridávať ho do reakčnej zmesi.[3] Keďže cena NAD^+ je vysoká tak tvrdenie, že NAD^+ je na enzým viazaný by predstavovalo veľkú ekonomickú výhodu.

Experimentálna časť tejto práce bola zameraná na produkciu a izoláciu jablčno-mliečneho enzýmu. Na produkciu enzýmu bola použitá rekombinantná baktéria *Escherichia coli* BL21 (DE3), do ktorej bol vložený plazmid nesúci gén kódujúci jablčno-mliečny enzým. Z hrubého enzýmového preparátu bol pomocou afinitnej chromatografie izolovaný jablčno-mliečny enzým. Na dokázanie toho, že enzým bol izolovaný správne, bola vykonaná gélová elektroforéza na polyakrylamidovom géli. Pomocou Bradfordovej metódy bola zmeraná koncentrácia proteínov vo vzorke a enzým bol uskladnený pri rôznych teplotách. Následne boli vykonané viaceré optimalizačné reakcie pri ktorých bola skúmaná aktivita jablčno-mliečneho enzýmu. Táto aktivita bola pozorovaná na biotransformačnej reakcii premeny kyseliny jablčnej na kyselinu mliečnu. Optimalizačné reakcie mali za cieľ dosiahnuť čo najvyššiu aktivitu enzýmu. Boli uskutočňované na stolovej trepačke.

Pri vykonaných experimentoch bolo optimalizované množstvo enzýmu do reakcie, nájdené optimálne pH reakčnej zmesi a voľba vhodných kofaktorov. Skúmal sa aj vplyv dlhodobého skladovania na tento enzým pri rôznych teplotách a potreba prídavku NAD^+ do reakčnej zmesi.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

(1) Buckel, W., 2001. Sodium ion-translocating decarboxylases. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics,* Máj, Zväzok 1, pp. 15-27.

(2) Labarre, C., Guzzo, J., Cavin, J.-F. & Diviés, C., 1996. Cloning and Characterization of the Genes Encoding the Malolactic Enzyme and the Malate Permease of Leuconostoc oenos. *Applied and enviromental microbiology,* Január, 4(62), pp. 1274-1282.

(3) Schümann, C., Michlmayr, H., Eder, R., Hierro, A., Kulbe, K-D., Mathiesen, G., Nguyen, T., 2012. Heterologous expression of Oenococcus oeni malolactic enzyme in Lactobacillus plantarum for improved malolactic fermentation. *AMB Express*, December.2(19).

APLIKÁCIA ENZÝMOV PRODUKOVANÝCH V INKLÚZNYCH TELIESKACH

Patrik Mrmus

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9

patrik.mrmus@gmail.com

V súčasnej dobe sa významne zvyšujú nároky na ekologickosť či špecifickosť produkcie v mnohých priemyselných procesoch. Dané požiadavky dokážu veľmi efektívne splniť práve biokatalyzátory ako napríklad enzýmy. Enzýmy sa už bežne vyskytujú v mnohých odvetviach priemyslu. Vyskytujú sa napríklad pri výrobe jedla, krmív, nápojov, detergentov, papiera, biopalív a aktívnych farmaceutických zložiek. Dopyt po enzýmoch stále rastie, pričom je predpoklad nárastu aj v budúcnosti. Preto je hlavnou snahou mnohých výskumov navrhnúť efektívne procesy ich produkcie.

Kmeň *E. coli* je najčastejšie využívaný expresný systém pre produkciu rekombinantných proteínov. Pri príliš vysokej produkcii však častokrát nestíha správne skladať nadmerne vznikajúci proteín a tvoria sa nesprávne zložené a neaktívne inklúzne telieska. Tento problém sa najčastejšie rieši pomocou rôznych zmien kultivačných podmienok, genetických úprav či zmenou produkčného kmeňa. Predložená práca sa zaoberala dvomi možnými riešeniami problému produkcie enzýmu alkohol dehydrogenázy I, vytváraného v neaktívnej forme inklúznych teliesok, v kmeni *E. coli* BL21(DE3).

Ako prvý bol testovaný takzvaný „refolding“ proteínov z inklúznych teliesok, pomocou viacerých typov dialýzy. Podstatou „refoldingu“ je vratná denaturácia proteínov a následné zloženie do ich aktívnej formy. Pri dialýze sa sústredilo hlavne na posúdenie viacerých faktorov na výslednú aktivitu obnoveného enzýmu. Posúdili sa vplyvy napríklad, výslednej koncentrácie denaturačného činidla v roztoku po dialýze, teploty na daný proces, počiatočnej koncentrácie dialyzačného činidla, rýchlosti znižovania koncentrácie denaturačného činidla a rôznych stabilizačných činidiel (glycerol a sacharóza) na daný proces. Pôsobenie teploty sa otestovala pomocou vykonania daného procesu pri laboratórnej teplote a pri teplote 4 °C. Pri pokuse sa celý dialyzačný systém umiestnil do termostatu. Vplyv rýchlosti znižovania koncentrácie denaturačného činidla sa posúdila, pomocou jeho postupného znižovania v „refolding“ tlmivom roztoku. Stabilizačné činidlá ako glycerol a sacharóza by mali obmedziť proces precipitácii zle zložených proteínových intermediátov a tým podporovať vznik aktívnej a rozpustnej formy

enzýmu. Najvyššia nami dosiahnutá špecifická aktivita sa zaznamenala pri najvyššom a najrýchlejšom zriedení denaturačného činidla.

Ako druhá možnosť sa zhodnotil proces predídenia tvorby nerozpustných enzýmov pomocou genetickej úpravy produkovaného enzýmu vložením maltose binding proteinu. Úprava štruktúry daného enzýmu zvýši jeho rozpustnosť, čím mu pomôže ostať v rozpustnej a aktívnej forme počas kultivácie a tým by sa mal obísť celý náročný a častokrát neefektívny proces „refoldingu“. Daná modifikácia priniesla približne dvojnásobne vyššiu špecifickej aktivity ako po procese „refoldingu“. Výsledky dosiahnuté druhým procesom boli síce stále nízke, ale ukázali smer, ktorým by sa mohlo zvýšenie aktivity ADH I uberať.

Poďakovanie

Táto záverečná práca vznikla s podporou grantu APVV-16-0439.

PRÍPRAVA REKOMBINANTNÝCH PROTEÍNOV METÓDOU AUTOINDUKCIE

Viktória Zezulová, Veronika Kazimírová, Martin Rebroš,

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

zezulova.vk@gmail.com, veronika.kazimirova@stuba.sk, martin.rebros@stuba.sk

Biotechnológie sú technológie využívajúce živé organizmy a poznatky viacerých vedeckých disciplín k produkcii špeciálnych chemikálii, nových liečiv alebo iných látok s vysokou pridanou hodnotou. Majú široké využitie nielen v priemysle, medicíne a farmácii, ale dajú sa využiť i v potravinárstve na zlepšovanie nutričnej kvality potravín, či výrobu bioaróm.[1]

Prostredníctvom rekombinantných technológii sa zjednodušujú výroby aj ťažko dostupných látok, ktorých chemické syntézy sú časovo, energeticky i finančne náročné. Týmito postupmi sa dajú produkovať látky, pôvodne nachádzajúce sa len v rastlinách alebo živočíchoch, v omnoho jednoduchších a výhodnejších systémoch, ako sú napríklad baktérie, kvasinky alebo vláknité huby.[2,3]

Metóda autoindukcie je založená na poznaní, že laktóza môže indukovať expresiu rekombinantných proteínov v *lac* operóne v kultivačnom médiu automaticky, bez vonkajších zásahov. Má široké využitie v produkcii rôznych rekombinantných proteínov a jej výhodami oproti klasickej indukcii s izopropyl-β-D-tiogalaktopyranozidom (IPTG) sú hlavne nízka cena induktora (laktóza) a minimálne zásahy počas kultivácie. Indukcia expresie proteínov laktózou poskytuje širokú škálu využitia a na jej realizáciu je potrebná optimalizácia autoindukčného média, v ktorom sa proces autoindukcie od samého začiatku odohráva. Úspešnosť indukcie vzhľadom na vysoké aktivity produkovaných enzýmov, závisí práve od jeho zloženia v kombinácii s primeranými kultivačnými podmienkami.[4,5]

V praktickej časti práce bola optimalizovaná metóda autoindukcie: zloženie média, dĺžka a teplotný režim kultivácie. Produkčný mikroorganizmus, *Escherichia coli* JM109(DE3), bol použitý na produkciu rekombinantného enzýmu hydroperoxid lyáza (HPL) rastlinného pôvodu. Tento enzým katalyzuje izomerizáciu kyseliny 13-hydroperoxylinolénovej (13-HPOT) na hemiacetály, ktoré sa rozkladajú na aldehydy zelených aróm. Produktami tejto biotransformačnej reakcie sú kyselina 12-oxo-Z-9-dodekánová a *cis*-3-hexenál, ktorý spontánne izomerizuje na *trans*-2-hexenál.

Poďakovanie

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

Literatúra

[1] Kebamo, S.; Tesama, S.; Geleta, B. The Role of Biotransformation in Drug Discovery and Development. Drug Metabolism & Toxicology **2015**, 6 (5), 1-13.

[2] Hegazy, M. E. F. et al. . Microbial biotransformation as a tool for drug development based on natural products from mevalonic acid pathway: A review. Journal of Advanced Research **2015**, 6 , 19-21.

[3] Noordermeer, M. A. et al. Fatty Acid Hydroperoxide Lyase: A Plant Cytochrome P450 Enzyme Involved in Wound Healing and Pest Resistance. CHEMBIOCHEM **2001**, 2 (7-8), 494-504.

[4] Studier, F. W. Protein production by auto-induction in high-density shaking cultures. Protein Expression and Purification **2005**, 41, 207-234.

[5] Xu, J. et al. Galactose can be an inducer for production of therapeutic proteins by auto-induction using *E. coli* BL21 strains. Protein Expression and Purification **2012**, 83, 30-36.

REKOMBINANTNÁ PRÍPRAVA LIPOXYGENÁZY

Bc. Slavomír Melicher

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

slavomir.melicher@gmail.com

Narastajúci negatívny vplyv ľudskej činnosti na životné prostredie vytvára nutnosť hľadania nových, ekologickejších technológií využívaných v priemysle. Enzýmová katalýza je perspektívne odvetvie biotechnológie, schopné nahradiť alebo doplniť existujúce postupy v chemických výrobách a dosiahnuť tak zníženie množstva odpadov, spotreby energie aj emisií. Enzýmy, ako prírodné katalyzátory, sú biologicky úplne odbúrateľné a dokážu katalyzovať nespočetné množstvo rôznych reakcií. Vo svojich prirodzených zdrojoch sa enzýmy častokrát vyskytujú v príliš nízkej koncentrácii alebo je ich izolácia náročná alebo neefektívna. S využitím techník génového inžinierstva je možné ich produkciu presunúť do geneticky modifikovaných mikroorganizmov. S využitím produkčných kmeňov, ako napríklad *Escherichia coli*, sa dá enzým produkovať vo vysokej čistote a výťažku. Náklady mikrobiálnej produkcie sú nižšie a je možné aj cielene upravovať konkrétne vlastnosti enzýmov zmenou ich štruktúry.

V tejto práci bol pripravovaný a skúmaný enzým lipoxygenáza. Katalyzuje premenu polynenasýtených mastných kyselín na hydroperoxy mastné kyseliny. Z nich je potom možné ďalším spracovaním pripraviť rozličné látky využiteľné napríklad v medicíne ako liečivá, alebo aj v poľnohospodárstve na biologickú ochranu plodín pred škodcami. Samotná lipoxygenáza sa dá priemyselne uplatniť aj vo výrobe papiera alebo v potravinárstve pri výrobe cesta.

V tejto práci bola na produkciu enzýmu lipoxygenáza využitá baktéria *Escherichia coli*. Gén kódujúci lipoxygenázu pochádzal z baktérie *Pseudomonas aeruginosa* a do bunky bol vložený s využitím plazmidového vektora pET 28. Indukovaná expresia génu prebehla pri nižšej teplote, aby bolo zabezpečené správne skladanie vznikajúceho proteínu. Z biomasy bol pripravený hrubý enzýmový preparát.

Následne boli skúmané vlastnosti získaného enzýmu s cieľom stanovenia optimálnych reakčných podmienok a dosiahnutia najvyššej rýchlosti tvorby žiadaných produktov. Ako substrát pre lipoxygenázu bola použitá kyselina α-linolénová a aktivita bola sledovaná prostredníctvom merania absorbancie reakčnej zmesi pri vlnovej dĺžke 234 nm po dobu 60 sekúnd. Krivka bola potom vyhodnotená lineárnou regresiou a zo smernice priamky bola vypočítaná aktivita enzýmu vztiahnutá na jeden mg sušiny buniek v reakčnej zmesi.

Skúmaný bol vplyv pH reakcie (4,5 - 8,0), spôsobu skladovania enzýmu (teplota, forma), koncentrácie a pH substrátu na aktivitu enzýmu. Získané poznatky je možné aplikovať pri laboratórnej príprave a skladovaní rekombinantnej lipoxygenázy a jej využití pri príprave hydroperoxidov ako dôležitých intermediátov pre syntézy ďalších látok.

Poďakovanie
Táto záverečná práca vznikla s podporou grantu APVV-16-0314.

BIOTECHNOLOGICKÉ ZHODNOTENIE ODPADOVÝCH TUKOV HUBOU *UMBELOPSIS ISABELLINA*

Martin Čarnecký, Tatiana Klempová, Ondrej Slaný, Milan Čertík

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

e-mail: martin.carnecky1@gmail.com

Úvod

Odpadové tuky a oleje ako vedľajšie produkty výroby mäsových výrobkov a potravinárskeho priemyslu sú čoraz väčším problémom kvôli ich neefektívnemu spracovaniu. Vzhľadom k tomu, že nie sú vhodné pre ľudskú konzumáciu, pridávajú sa do zvieracích krmovín, no častokrát končia v odpadových vodách, kde predstavujú riziko pre zdroje pitnej vody. Mikroorganizmy však tieto odpadové tuky vedia utilizovať ako zdroj uhlíka, preto je čoraz väčší záujem o ich využitie pri spracovaní tuku a produkcii zaujímavejších a hodnotnejších látok.

Karotenoidy sa dajú zaradiť medzi tieto látky. Sú to prirodzene sa vyskytujúce pigmenty, ktoré majú vďaka svojej štruktúre nie len schopnosť absorbovať svetlo určitých vlnových dĺžok ale fungujú aj ako antioxidanty. V ľudskom tele hrajú významnú úlohu ako prekurzory vitamínu A, ktorý má pozitívny vplyv na očné, kožné a kardiovaskulárne ochorenia, telo si ich však nedokáže vytvárať samo, preto je po nich veľký dopyt hlavne v potravinárskom, farmaceutickom a kozmetickom priemysle. Kyselina γ-linolénová (GLA) je ďalšou z týchto látok. Patrí medzi ω-6 polynenasýtené mastné kyseliny, ktoré sú pre človeka esenciálne. Má pozitívny účinok na lipidický profil krvi, kožnú perspiráciu a môže pomáhať pri liečbe dermatitídy, hyperproliferácie pokožky a osteoporózy.

Experimentálna časť

Pri experimentoch sa používal kmeň *Umbelopsis isabellina* CCF 2412 (ex peloids Karlovy Vary, ČR, 1988). Na inokuláciu médií sme použili spórovú suspenziu, pripravenú z naočkovaných Petriho misiek na PDA médiu, ktorú sme nariedili tak, aby sa médiá očkovali 1.10^6 spór/50 ml média. Kultivácie prebiehali submerzne v 250 ml Erlenmeyerových bankách so zarážkou, pri 28°C, 105 rpm, po dobu 7 dní. Kultúry sa kultivovali v tme, medzi 24-48h sme na ne svietili modrým svetlom. Médium v bankách malo objem 50 ml, obsahovalo 5 g/l CSP (corn-steep powder) a v jednotlivých kultiváciách sme menili množstvo pridávanej maltózy (1; 2; 2,5; 3 % hm.), množstvo pridaného tuku bolo 1 a 3 % hm., pričom spôsob a čas pridávania tuku bol rozdielny. Po ukončení kultivácie sa biomasa získala odsatím média cez Bűchnerov lievik a sušila sa v sušiarni pri 60°C do ustálenia konštantnej hmotnosti. Z biomasy sme následne izolovali lipidy a karotenoidné pigmenty podľa Folcha a kol. [1]. Na analýzu zastúpenia lipidických štruktúr sme použili analýzu pomocou TLC. Platne a vzorky boli po vysušení a vizualizovaní kvantifikované denzitometricky pomocou prístroja CAMAG TLC SCANNER. Pre analýzu profilu mastných kyselín sme z lipidického extraktu pripravili ich metylestery a merali plynovou chromatografiou prístrojom GC-6890 N (Agilent Technologies). Zastúpenie karotenoidných pigmentov sme analyzovali pomocou vysokoúčinnej kvapalinovej chromatografie prístrojom HP 1260 Infinity II (Agilent).

Výsledky a diskusia

V experimentoch sme menili množstvo maltózy pridanej do média a spôsob pridávania tuku. Maltóza bola spotrebovaná vo všetkých experimentoch takmer na 100%, percentuálna hodnota spotrebovaného tuku sa pohybovala v okolí 50%, najnižšia hodnota bola dosiahnutá pri 1% maltózy (46%), najvyššia pri 3% maltózy (67%). Zmena koncentrácie sacharidového C-zdroja teda nemala výrazný vplyv na utilizáciu tuku, inak tomu však bolo pri hodnotách výťažku biomasy. Pri obsahu maltózy do 2% dochádzalo k rastu bezlipidickej biomasy pri kultivácii v médiu s prídavkom tuku, zatiaľ čo pri vyššej koncentrácii maltózy sa tento vplyv strácal. Prídavok tuku spolu s vyššou koncentráciou maltózy značne stimuloval aj výťažok GLA. Najvyššiu koncentráciu sme dosiahli pri kultivácii v médiu s 2,5% maltózy a prídavkom 3% tuku, a to 371 mg GLA/l. Produkcia β-karoténu bola výrazne ovplyvnená nielen koncentráciou maltózy a tuku v médiu ako samotných faktorov, ale aj ich vzájomnou koncentráciou. Najvyšší výťažok sme získali na kontrolnom médiu s 3% maltózou, a to 13 mg/l. Akýkoľvek prídavok odpadového tuku produkciu β-karoténu znižoval.

Záver

Výsledky našej práce ukazujú, že mikrobiálny kmeň *U. isabellina* je schopný utilizovať odpadový tuk. Prvotné experimenty naznačujú vynikajúci potenciál duálnej produkcie ako GLA tak i karotenoidných pigmentov. Dôležitým faktorom sa javí byť pomer pridávaného tuku k množstvu sacharidového zdroja uhlíka v médiu.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu LIPOFUNGI No. 268305 (Norwegian Research Council).

Literatúra

[1] Folch J., Lees M., Sloane-Stanley G. H.: A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *Journal of Biological Chemistry*, **1957**, 226, 497-509

Fyzikálna chémia a chemická fyzika

APLIKACE PRINCIPU „TIME-TEMPERTURE SUPERPOSITION“ PŘI STUDIU REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ HYDROGELOVÝCH MATERIÁLŮ

Martin Kadlec, Jiří Smilek

Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, Brno, CZ-61200

xckadlec@fch.vut.cz

Úvod

Mezi polymerní viskoelastické materiály, kterým je již posledních několik let věnována značná pozornost, patří hydrogely. Jedná se o látky, na které je díky svým unikátním vlastnostem, mimo jiné dobrá biokompatibilita a biodegradabilita, nahlíženo jako na vhodné materiály pro různé medicínské aplikace. [1, 2]. Popis viskoelastických vlastností hydrogelových systémů je tak klíčovým vodítkem pro jejich správné použití. Naneštěstí pomocí klasické reologie nelze získat požadované informace v dostatečně širokém měřítku, načež tak získáváme pouze zlomky poznatků o tom, jak se bude daný materiál chovat v reálných podmínkách. Tento problém však může být vyřešen použitím principu „time-temperature superposition“ (TTS), který je založen na předpokladu, že teplota i frekvence mají při studiu viskoelastických vlastností polymerních materiálů stejný vliv a lze je tak mezi sebou v těchto měřeních zaměňovat. [3, 4].

Experimentální část

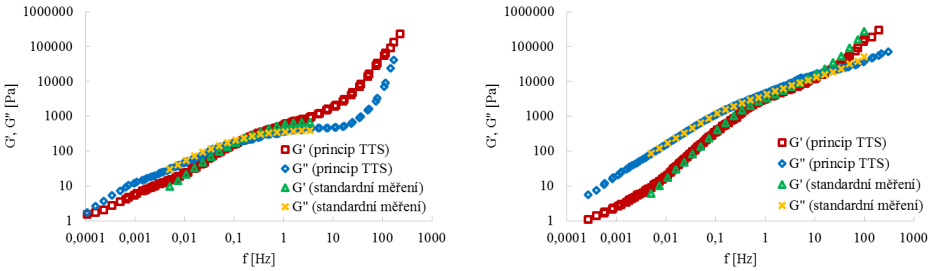
Před aplikací principu TTS na hydrogely bylo nutné provést optimalizaci této metody. Pro tyto účely byl jako vhodný adept vybrán včelí med a to z několika důvodů. Tím klíčovým z nich byl fakt, že na med již byl princip TTS úspěšně aplikován [5]. Pro konkrétní studium pak byl vybrán agarózový gel jako zástupce fyzikálně síťovaných hydrogelů, dále pak hyaluronanový a dextranový gel jako zástupci hydrogelů vzniklých interakcí polyelektrolytu s opačně nabitým tenzidem. Aplikace principu TTS spočívala v tom, že na každý vzorek byla provedena série frekvenčních testů při různých teplotách a tyto vzniklé závislosti pak byly horizontálně posunuty, dokud nedošlo k protnutí s testem při referenční teplotě, čímž vznikla tzv. generalizovaná křivka.

Výsledky a diskuze

Pro agarózový gel byla sestrojena generalizovaná křivka zachycující průběh komplexního modulu, neboť z důvodu snižujícího se ztrátového modulu při vzrůstající frekvenci oscilace nebylo možno vytvořit samostatnou generalizovanou křivku pro každý z modulů zvlášť. Tato vytvořená křivka pak poskytovala odezvu ve více jak devíti desítkách frekvencí oscilace (10^{-7} až 10^{2}). Rozšíření rozsahu frekvencí však bylo u tohoto gelu dosaženo v podstatě pouze do nižších frekvencí.

Z dílčích frekvenčních testů u vzorku hyaluronanového a dextranového gelu lze konstatovat, že růst teplot vedl ke snížení hodnot obou pozorovaných modulů a oproti agarózovému gelu se tento pokles držel konkrétní závislosti. Generalizovanou křivku bylo u obou gelů možno sestrojit zvlášť jak pro paměťový tak pro ztrátový modul, přičemž křivky dosahovaly rozsahu více jak šesti desítek frekvencí oscilace. Oproti agarózovému gelu bylo dosaženo zvětšení také do vyšších hodnot

frekvencí, konkrétně pro hyaluronanový gel až o jednu a půl dekádu na obě strany v porovnání s dílčím testem při teplotě 25 °C.



Obrázek 1: *Vytvořená generalizovaná křivka paměťového a ztrátového modulu v závislosti na frekvenci oscilace pro hyaluronanový gel (vlevo) a dextranový gel (vpravo) vztažená na referenční teplotu 25 °C. Rozsah křivek je porovnán s odpovídajícími dílčími měřeními.*

Závěr

Ze získaných výsledků vyplývá, že princip TTS je možné využít při studiu určitých hydrogelů, kde se tento princip jeví jako silný nástroj při popisu jejich reologických vlastností. Lze díky němu získat informace o materiálu v rozsahu frekvencí, které není možné získat běžným frekvenčním testem. Ačkoliv byly sestaveny generalizované křivky pro všechny zkoumané materiály, lepších výsledků bylo dosaženo u hyaluronanového a dextranového gelu, kde mohly být sestaveny křivky zvlášť pro paměťový a ztrátový modul. Vhodnějšími materiály pro aplikaci principu TTS se tedy jeví gely vzniklé interakcí polyelektrolytu s opačně nabitými tenzidy. Tato úspěšná aplikace principu TTS může vést k lepší predikci, jak se bude daný materiál chovat v reálných podmínkách. Případné další studium týkající se principu TTS by mohlo být směřováno například na jeho potenciální aplikaci u tokových testů při zjišťování hodnot dynamické viskozity ve zvětšeném rozsahu smykových rychlostí.

Literatura

[1] GULREZ, H. H., SYED. K., AL-ASSAF. S., O'PHILLIPS, G.: Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications. Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications. *InTech*, **2011**, 2011-08-01. DOI: 10.5772/24553. ISBN 978-953-307-268-5.

[2] KOPEČEK, J.: Hydrogel biomaterials: A smart future? *Biomaterials*. **2007**, 28(34), 5185-5192. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.07.044. ISSN 01429612

[3] WOLLNY, K., RINGHOFER, M.: Time Temperature Superposition - Master Curve. Application Note Physica Rheometers. April 22, **2003**.

[4] DEALY J., PLAZEK, D. Time temperature superposition - a users guide. *Rheol. Bull*. 78 (2), 16–31 (**2009**).

[5] OROIAN, M., AMARIEI, S., ESCRICHE, I., GUTT G., BHATIA, S. R.: A Viscoelastic Model for Honeys Using the Time-Temperature Superposition Principle (TTSP): validation of time-temperature superposition under large amplitude oscillatory shear. *Food Bioprocess Technol*. **2013, 2000**, 6(9), 2251-2260. DOI: 10.1007/s11947-012-0893-7. ISSN 1935-5130.

ŠTÚDIUM DIFÚZIE ZEOLITICKÝCH SUBSTRÁTOV

František Mihok

Katedra fyzikálnej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ

frantisek.mihok@student.upjs.sk

Na poľnohospodárstvo sa momentálne kladú čoraz vyššie a zložitejšie požiadavky. Súvisia obzvlášť s neustále sa zvyšujúcim dopytom, a tým pádom nutnosťou zvýšenia produkcie, a taktiež stále prísnejších zákonov a nariadení na ochranu životného prostredia. Jedným z riešení, ktoré je schopné pokryť obe spomínané požiadavky a navyše nevyžaduje novú infraštruktúru a technológie sú pomaly pôsobiace hnojivá. Vo väčšine hnojív je hnojivá látka na báze dusíka (napr. amoniak, močovina), keďže veľkému množstvu rastlín je práve ten potrebný dodávať. Väčšina rastlín, ale nie je schopná prijať veľké množstvo dusíka naraz a ideálne je im potrebné dodávať menšie množstvá, častejšie. Avšak konvenčné hnojivo poskytne všetok dusík naraz čo v konečnom dôsledku spôsobuje vysoké straty. Okrem ekologickej záťaže, hlavne na zdroje podzemnej vody, ktorú nevyužitý dusík v pôde spôsobuje vzniká zároveň priemyselná záťaž, keďže väčšina dusíka v hnojivách je syntetizovaná energeticky náročným Haber-Boshovim procesom. V pomaly pôsobiacom hnojive alebo hnojive s kontrolovaným vypúšťaním je hnojivá zložka obalená membránou alebo je naviazaná na nosič, ktoré sú zodpovedné za zníženie a tým pádom aj možnosť kontroly rýchlosti uvoľňovania hnojivej zložky. Zeolity patria medzi ideálne materiály pre nosič v pomaly pôsobiacom hnojive. Vďaka ich vysokej selektivite na NH_4^+ pri iónovej výmene, dochádza k naviazaniu molekúl NH_4^+, ktoré sú zdrojom dusíka, do štruktúry zeolitu a ich pomalé uvoľňovanie nastáva po kontakte s vodou. Pórovitá štruktúra zeolitu taktiež prispieva k prevzdušneniu pôdy čo spoločne so zvyškovými katiónmi alkalických kovov a kovov alkalických zemín v zeolite prispieva k revitalizácii pôdy. Pomaly pôsobiace hnojivo na báze prírodného zeolitu je možné pripraviť finančne aj ekologicky nenáročnou metódou. Rýchlosť uvoľňovania môžeme určiť prostredníctvom rýchlostnej smernice difúzie hnojiva vo vode. Rýchlostná smernica difúzie bola odčítaná z grafov zmeny elektrickej vodivosti s časom. Po vložení granulky zeolitického hnojiva do vody dochádzalo k postupnému uvoľňovaniu častíc z hnojiva čo sa prejavilo na zvýšení elektrickej vodivosti. Merania prebiehali vo vodnom stĺpci s rovnakým objemom vody a na meranie elektrickej vodivosti sa využívala elektróda. Na merania bola používaná výhradne čistá voda s odporom 18MΩ/cm aby sa predišlo vplyvu iónov prítomných v bežnej vode z vodovodu na meranie. Rôzne postupy a metódy ako merať rýchlosť difúzie pomaly pôsobiacich hnojív boli taktiež preskúmané.

TEORETICKÉ ŠTÚDIUM TERMODYNAMIKY ANTIOXIDAČNÉHO ÚČINKU MODELOVÝCH FENOLOVÝCH ZLÚČENÍN

Bc. Bernadeta Pelikánová

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

pelikan.bernadett@gmail.com

Úvod

Antioxidanty sú organické zlúčeniny, ktoré spomaľujú alebo zabraňujú oxidácii molekúl. Podľa spôsobu inhibície oxidačných dejov, ich môžeme rozdeliť na primárne a sekundárne. Medzi primárne antioxidanty patria aj substituované fenolové zlúčeniny schopné zachytávať voľné radikály a terminovať oxidačné reakcie prenosom vodíkového atómu z –OH skupiny na benzénovom jadre [1-4]. Ich účinok závisí od prostredia, typu a polohy substituenta voči fenolovej –OH skupine.

V tejto práci sme študovali reakčné entalpie súvisiace s antioxidačným efektom fenolových antioxidantov pre 15 *meta*- a 15 *para*-substituovaných fenolov. Väčšina dostupných prác využíva v rámci DFT (z angl. *Density Functional Theory*) metód funkcionál B3LYP, ktorý má určité nedostatky [5]. Preto sme zvolili novší funkcionál M06-2X vhodný na výpočty reakčných entalpií. Porovnaním výsledkov s publikovanými experimentálnymi a B3LYP údajmi môžeme overiť vhodnosť prístupu na štúdium pôsobenia antioxidantov a či správne opisuje vplyv substituenta.

Experimentálna časť

Práca sa zameriava na výpočty entalpií disociácie fenolových O–H väzieb BDE (z angl. *Bond Dissociation Enthalpy*), t. j. reakčné entalpie charakterizujúce mechanizmus HAT (z angl. *Hydrogen Atom Transfer*) a entalpií deprotonizácie fenolových O–H skupín predstavujúce reakčnú entalpiu prvého kroku mechanizmu SPLET (z angl. *Sequential Proton Loss Electron Transfer*). Tá zodpovedá protónovej afinite fenoxidového aniónu PA (z angl. *Proton Affinity*) [2, 4, 6]. Výpočty sa uskutočnili v programe Gaussian 09 [7] pre plynnú fázu, vodu a benzén metódou M06-2X/6-311++G**. Pre výpočty v prostredí rozpúšťadla sme použili SMD (z angl. *Solvation Model based on the quantum mechanical charge Density of a solute molecule interacting with a continuum*) prístup [8].
Na znázornenie efektu substituenta na hodnoty BDE a PA sme využívali závislosti $\Delta BDE = f(\sigma_{p;m})$ a $\Delta PA = f(\sigma_{p;m})$, kde σ_p a σ_m sú Hammettove konštanty substituentov v *meta*- a *para*-polohe. Hodnota ΔBDE predstavuje rozdiel medzi hodnotami BDE substituovaných fenolov a nesubstituovaného fenolu. Podobne hodnota ΔPA predstavuje rozdiel medzi hodnotami PA substituovaných fenolov a nesubstituovaného fenolu.

Výsledky a diskusia

Vo všeobecnosti elektrónovo akceptorné skupiny alebo atómy zvyšujú O–H BDE, kým elektrónovo donorné substituenty BDE znižujú. Metóda M06-2X dáva hodnoty BDE vo vákuu pre *meta*-substituované látky v užšom intervale ako pre *para*-substituované. Tie sa pohybujú od 328 kJ mol^{-1} do 387 kJ mol^{-1} pre *para*-substituované fenoly, pre *meta*-substituované sú v intervale od 367 kJ mol^{-1} do 381 kJ mol^{-1}. V porovnaní s hodnotami B3LYP možno konštatovať, že trendy sú

podobné, ale B3LYP hodnoty [9] pre *para*-zlúčeniny sú často menšie. Rozdiely medzi M06-2X a B3LYP metódou sa pre *para*-substituované fenoly pohybujú v intervale 7–25 kJ mol^{-1}, pre *meta*-substituované fenoly v intervale 21–33 kJ mol^{-1}, pričom funkcionál M06-2X dáva vyššie hodnoty BDE. Trendy, ktoré boli viditeľné vo vákuu sa v rozpúšťadlách prejavia rovnako. Ak porovnáme navzájom hodnoty M06-2X BDE pre skúmané prostredia, vidíme, že prostredie významne neovplyvňuje hodnoty BDE, rozdiely zvyčajne ležia v intervale do 15 kJ mol^{-1}, čo zodpovedá aj publikovaným experimentálnym hodnotám stanoveným v rôznych rozpúšťadlách [6].

V prípade hodnôt PA môžeme konštatovať, že čím má daný substituent silnejšie elektrónovo donorné vlastnosti, tým je väčšia hodnota PA. To platí pre oba výpočtové prístupy. Hodnoty M06-2X PA vo vákuu sa pohybujú v intervale od 1354 kJ mol^{-1} do 1468 kJ mol^{-1} pre *para*-substituované fenoly, pre *meta*-substituované fenoly v intervale 1387–1459 kJ mol^{-1}. V plynnej fáze metóda M06-2X dáva väčšie hodnoty PA ako B3LYP [4]. Tento trend pre *meta*-substituované fenoly platí vždy, ale pre niektoré *para*-substituované fenoly sa nepotvrdil. PA hodnoty v rozpúšťadlách sú výrazne menšie ako vo vákuu. Hodnoty v benzéne sú priemerne o 980 kJ mol^{-1} menšie ako vo vákuu, vo vode rozdiely presahujú 1260 kJ mol^{-1}. Porovnanie s dostupnými experimentálnymi hodnotami PA v plynnej fáze [10] ukazuje vynikajúci súhlas získaných výsledkov.

Záver

Získané výsledky pre študované fenoly potvrdili, že (SMD)M06–2X O–H BDE sú v lepšom súhlase s experimentálne stanovenými hodnotami ako B3LYP O–H BDE. Závislosti $\Delta BDE = f(\sigma_p)$ a $\Delta BDE = f(\sigma_m)$ sú lineárne, oba výpočtové prístupy opisujú efekt substituenta rozdielne len pre *meta*-substituované fenoly v roztokoch. (SMD)M06–2X metóda poskytuje zvyčajne vyššie hodnoty PA ako (IEF–PCM)B3LYP, rozdiely však neprekračujú 3–10 kJ mol^{-1}. Z lineárnych závislostí $\Delta PA = f(\sigma_p)$ a $\Delta PA = f(\sigma_m)$ vyplýva, že (SMD)M06–2X a (IEF–PCM)B3LYP opisuje zmeny v PA pre vo vákuu a v benzéne pre študované fenoly analogicky. V prípade vodných roztokov (SMD)M06-2X výpočty predpovedajú nižší efekt substituenta v porovnaní s (IEF-PCM)B3LYP metódou.

Literatúra

[1] GUGUMUS, F. Oxidation inhibition in organic materials. (vol. 1), Boca Raton : CRC Press, 1990.
[2] GÜLÇIN, İ. Antioxidant activity of food constituents: an overview. Arch. Toxicol. 2012, vol. 86, p. 345–391.
[3] VAN ACKER, S. A. B., KOYMANS, L. M. H., BAST A. Molecular pharmacology of vitamin E: Structural aspects of antioxidant activity. Free Radical Biol. Med. 1993, vol. 15, p. 311–328.
[4] KLEIN, E., LUKEŠ, V. DFT/B3LYP Study of the Substituent Effect on the Reaction Enthalpies of the Individual Steps of Single Electron Transfer–Proton Transfer and Sequential Proton Loss Electron Transfer Mechanisms of Phenols Antioxidant Action. J. Phys. Chem. A. 2006, vol. 110, p. 12312–12313.
[5] LUKEŠ, V., LAURINC, V., ILČIN, M., KLEIN, E. Počítačové modelovanie molekúl – metódy počítačovej chémie. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2011. ISBN 978–80–227–3456–1.
[6] BORDWELL, F. G., ZHANG, X.-M., SATISH, A. V., CHENG, J.-P. Assessment of the Importance of Changes in Ground-State Energies on the Bond Dissociation Enthalpies of the O–H Bonds in Phenols and the S–H Bonds in Thiophenols J. Am. Chem. Soc., 1994, vol. 116, p. 6605–6610.
[7] FRISCH, M. J., et al., Gaussian 09 Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.
[8] MARENICH, A. V., CRAMER, C. J., TRUHLAR, D. G. C. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and aromic surface tensions. J. Phys. Chem. B. 2009, vol. 113, p. 6378–6396.
[9] KLEIN, E., LUKEŠ V. DFT/B3LYP study of O–H bond dissociation enthalpies of *para* and *meta* substituted phenols: Correlation with the phenolic C–O bond length. J. Mol. Struct.: Theochem 767, 2006, p 43–50.
[10] FUJIO, M., McIVER, R. T. Jr., TAFT, R. W. Effects of the acidities of phenols from specific substituent-solvent interactions. Inherent substituent parameters from gas-phase acidities. J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 4017–4029.

PŘÍPRAVA SMĚSI (ETHYL A BUTYL) ESTERŮ ŘEPKOVÉHO OLEJE

P. Mach, M. Hájek, A. Vávra

Univerzita Pardubice, Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2, Česká Republika

st45466@student.upce.cz

Úvod

Nejběžnější způsob výroby biodieselu je tzv. transesterifikace. Transesterifikace je obecně reakce, při níž ester reaguje s alkoholem nebo fenolem a dochází k výměně obou alkoholů v molekule esteru. Mono, di- a triglyceridy jsou meziprodukty reakce. Za standartních podmínek tato reakce takřka neprobíhá, proto je nutné použít katalyzátor. Tato reakce může být katalyzována kysele a na rozdíl od klasické esterifikace taktéž bazicky. Bazicky katalyzovaná transesterifikace probíhá rychleji než kysele katalyzovaná. Kvantita a kvalita produktů závisí dále na typu alkoholu, reakční teplotě, tlaku, poměru olej/alkohol a čistotě výchozích látek.

Výchozími surovinami pro transesterifikaci jsou olej a nízkomolekulární alkohol. Hlavní složkou olejů jsou triglyceridy, dále pak obsahuje malé množství volné mastné kyseliny, vodu, barviva a jiné. Alkohol je obecně sloučenina obsahující v molekule hydroxy skupinu, která je navázána na alifatický nebo aromatický řetězec. Pro přípravu biodieselu transesterifikací se používají výhradně tři alkoholy (methanol, ethanol a butanol). V průmyslu se pak používá pouze methanol, protože je z nich nejreaktivnější.

Tento příspěvek je zaměřen na současné využití ethanolu a butanolu pro transesterifikaci za bazické katalýzy. Výhoda použití směsi dvou alkoholů spočívá v homogenitě reakční směsi a tím vyšší reakční rychlosti. Neutralizace zbytkového katalyzátoru byla provedena plynným oxidem uhličitým.

Experimentální část

Nejprve byl změřen ternární diagram systému olej:ethanol:butanol za účelem zjištění velikosti heterogenní a homogenní oblasti pro volbu optimálního molárního poměru komponent pro transesterifikaci. K tomuto účelu byl použit spektrofotometr se zabudovaným míchadlem a temperovaným prostorem pro kyvetu. Do kyvety byl odměřen olej a ethanol v molárním poměru 1:7, bylo zapnuto míchání a roztok byl vytemperován na 25°C. Následně byl po 50 µl přidáván butanol. V okamžiku, kdy došlo k rapidnímu nárůstu transmitance byla tato směs homogenní. Následně byla provedena transesterifikace s optimálním poměrem komponent, který byl zjištěn z ternárního diagramu.

Transesterifikace: Do kádinky bylo naváženo vypočítané množství oleje a následně převedeno do vsádkového reaktoru. Vypočítané množství katalyzátoru (KOH) bylo odváženo a rozpuštěno ve vypočítaném množství obou alkoholů. Následně bylo vloženo míchadlo a nastaveno míchání na 400 rpm, dokud nebyl katalyzátor rozpuštěn. Následně byl přidán roztok obou alkoholů s rozpuštěným katalyzátorem do vsádkového reaktoru k oleji. Reakční doba byla 120 minut. Po uplynutí tohoto času byl přebytečný katalyzátor zneutralizován plynným oxidem uhličitým, tato neutralizace probíhala 30 minut. Následně byla k reaktoru připojena vodní vývěva, tím snížen tlak

a směs zahřívána až ke 120°C, čímž byly oddestilovány nezreagované alkoholy. Doba odstranění alkoholů byla přibližně 60 minut. Po zavzdušnění aparatury byl roztok vypuštěn z reaktoru do děličky a ponechán několik dní v děličce, kde došlo k rozdělení fází. U esterové fáze byla stanovena viskozita, číslo kyselosti, bod vzplanutí, obsah vody, draslíku, mono-, di- a triglyceridů a volného glycerolu. U glycerolové fáze byl stanoven obsah uhličitanů, hydrogenuhličitanů, mýdel (což jsou produkty neutralizace katalyzátoru), vody a esterů (což jsou ztráty esterů).

Výsledky a diskuze

Z důvodu zjištění vzájemné mísitelnosti byl změřen ternární diagram systému olej:ethanol:butanol. Na jeho základě byl poté zvolen optimální molární poměr výchozích komponent, tak aby byla směs homogenní, který byl u všech reakcí stejný a to olej:ethanol:butanol 1:7:3,5.

Byly provedeny celkem tři transesterifikační reakce za stejných podmínek teplota 25°C, atmosférický tlak, míchaní 400 rpm, 1 hm% KOH vůči navážce oleje a reakční čas 120 minut. Z hlediska esterové fáze dva ze tří pokusů splnili normu pro konverzi esteru (96,5 %). Všechny pokusy mají velmi nízký obsah triglyceridů. U druhého pokusu je vyšší obsah mono a diglyceridů. Esterové fáze u všech pokusů splnily normu pro bod vzplanutí (min 120°C) a mají velmi nízké číslo kyselosti, protože neutralizace katalyzátoru byla prováděna plynným oxidem uhličitým, avšak u všech pokusů je mnohonásobně překročen limit draslíku a je mnohonásobně vyšší, než u samotné transesterifikace provedené ethanolem nebo butanolem. Viskozita je o trochu vyšší, protože se ve směsi vyskytují ethylestery i butylestery.

Glycerolová fáze obsahuje poměrně malé množství glycerolu. Obsah esterů v glycerolové fázi je relativně vysoký (30 hm%.). Glycerolová fáze obsahuje větší množství mýdel, z čehož lze usuzovat, že z části probíhá bočná reakce na mýdla. U prvního pokusu je vyšší obsah hydrogenuhličitanu, protože dealkoholizace (při které se rozkládá hydrogenuhličitan na uhličitan) probíhala kratší dobu. U druhého a třetího pokusu je tomu naopak, neboť hydrogenuhličitan se rozkládá na uhličitan, k čemuž přispěla delší doba odstranění alkoholů.

Závěr

Byl stanoven ternární diagram systému olej:ethanol:butanol za účelem zjištění velikosti heterogenní a homogenní oblasti pro volbu optimálního molárního poměru komponent pro transesterifikaci. Dále byla provedena transesterifikace s molárním poměrem olej:ethanol:butanol 1:7:3,5. Transesterifikace dosahuje vysoké konverze esteru. U pokusů je rovněž malý obsah triglyceridů a malé množství mono a diglyceridů. Avšak u všech pokusů je mnohonásobně překročen limit draslíku (než udává norma) a je mnohonásobně vyšší, než u samotné transesterifikace provedené ethanolem nebo butanolem, kde se pohybuje v rozmezí okolo 10-20 mg/kg. Tyto nadměrné hodnoty mohou být způsobeny rozpustností draselných mýdel v kombinaci s ethanolem a butanolem.

Glycerolová fáze obsahuje poměrně malé množství glycerolu a obsahuje větší množství mýdel, z čehož lze usuzovat, že z části probíhá bočná reakce.

Poděkování
Práce vznikla za podpory projektu Univerzity Pardubice SGS 2018_07.

EPR ŠTÚDIUM KOMPOZITNÝCH FOTOKATALYZÁTOROV TiO_2-Bi_2O_3

Tomáš Hajdu

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9
812 37 Bratislava
Slovenská republika
tomatohajdu@gmail.com (xhajdut@is.stuba.sk)

Úvod

Spomedzi študovaných materiálov vhodných na fotokatalýzu je oxid titaničitý popredným kandidátom vhodným na priemyselné využitie. Medzi jeho hlavné výhody patria nízke výrobné náklady, chemická stabilita, pomerne nízka toxicita a široká škála využitia. Počínajúc od plynových senzorov, solárnych panelov, samočistiacich povrchov až po environmentálne využitie, kde TiO_2 zohráva významnú úlohu ako fotokatalyzátor schopný čistiť kontaminovanú vodu a vzduch. Vo všeobecnosti fotoaktivitu nanokryštalického oxidu titaničitého určujú procesy spojené s tvorbou fotogenerovaných nosičov náboja, ich rekombináciou a chemickými reakciami, ktoré sa odohrávajú na povrchu katalyzátora a sú ovplyvňované štruktúrou nanomateriálu a jeho povrchovými charakteristikami. V prítomnosti fotoaktivovaného TiO_2 dochádza k oxidácii organických polutantov pomocou fotogenerovaných dier (h^+), ktoré buď priamo alebo prostredníctvom hydroxylových radikálov interagujú s organickou zlúčeninou a postupne ju degradujú na vodu a oxid uhličitý [1]. Hlavnými nedostatkami nanomateriálov na báze TiO_2 sú energia zakázaného pása (3.2 eV), z čoho vyplýva, že môže byť excitovaný iba UVA žiarením a rýchla rekombinácia fotogenerovaných nosičov náboja. Jedným zo sľubných prístupov ako odstrániť tieto nedostatky a umožniť lepšie využitie TiO_2 fotokatalyzátorov je spojenie s iným polovodičom, ktorého energia zakázaného pása je nižšia, a takto vytvorené spojenie poskytuje možnosť fotoaktivácie viditeľným žiarením. [2,3].

Experimentálna časť

Kompozitné fotokatalyzátory TiO_2-Bi_2O_3 boli pripravené na oddelení Environmentálnych vied a inžinierstva v Národnom chemickom inštitúte v Ľubľane (Slovinsko). Aby bolo možné sledovať efekt kombinácie týchto dvoch polovodičov na štruktúrne a elektronické vlastnosti ako aj fotokatalytickú aktivitu, boli pripravené kompozity s rôznou morfológiou a rôznym pomerom jednotlivých fotokatalyzátorov. Suspenzie vzoriek vo vode alebo dimetylsulfoxide boli najprv homogenizované použitím ultrazvuku po dobu 1 minúty. Následne boli zmiešané s roztokom spinového lapača DMPO a deionizovanou vodou/DMSO na požadovanú koncentráciu a tesne pred EPR meraním boli starostlivo nasýtené jemným prúdom vzduchu. Takto pripravené vzorky boli prenesené do plochej kyvety na EPR merania v TE_{102} dutine X-pásmového EPR spektrometra. Počas fotochemických experimentov boli suspenzie vzoriek ožarované priamo v dutine EPR spektrometra pri teplote 295K a spektrá boli zaznamenávané *in situ* počas kontinuálneho ožarovania alebo po stanovenom čase vystavenia žiareniu.

Výsledky práce a diskusia

Na pozorovanie reaktívnych hydroxylových radikálov v suspenziách kompozitného fotokatalyzátora bola použitá nepriama metóda detekcie, EPR technika spinových lapačov. Vzorky kompozitu vykazovali veľmi vysokú fotoaktivitu pri štandardnej koncentrácii, preto

bola uskutočnená séria experimentov kde sa sledoval vplyv koncentrácie fotokatalyzátora na charakter a množstvo identifikovaných spinových aduktov. Pri nízkych koncentráciách fotokatalyzátora môžeme pozorovať postupný nárast štvorčiarového signálu. Tento EPR signál je možné na základe konštánt hyperjemného štiepenia získaných simulačnou analýzou (a_N = 1.495 mT, a_H^β = 1.468 mT; g = 2.0057) priradiť spinovému aduktu •DMPO-OH. Po zvýšení koncentrácie kompozitu môžeme pozorovať nárast nového deväťčiarového EPR signálu s charakteristickými konštantami hyperjemnej interakcie a_N = 0.721 mT, a_H^γ(2H) = 0.400 mT; g = 2.0065, typický pre oxidačný produkt spinového lapača •DMPOX.

Pri UVA žiarení (λ_{max} = 365 nm) vykazovali čisté anatasové nanoštruktúry **T** a **TB0** menšiu aktivitu než TiO_2 **P25**, ktorý sa používa ako štandard. Naopak pre všetky kompozitné fotokatalyzátory boli zaznamenané výrazne vyššie koncentrácie spinových aduktov •DMPO-OH. Aplikácia žiarenia λ_{max} = 385 a 400 nm pri analogických experimentoch priniesla výrazný pokles koncentrácie spinového aduktu •DMPO-OH pre všetky študované nanoštruktúry. Pri ožarovaní viditeľným sme oproti predchádzajúcim experimentom zvýšili koncentráciu fotokatalyzátorov v suspenzii, avšak ani upravené podmienky neviedli k pozorovateľnej fotoaktivite. V snahe získať viac informácií o procesoch prebiehajúcich vo vodných suspenziách skúmaných kompozitných nanoštruktúr, sme do systému pridali peroxid vodíka. Expozícia vodnej suspenzie kompozitného fotokatalyzátora v prítomnosti peroxidu vodíka a spinového lapača DMPO viedla k tvorbe EPR spektra nízkej intenzity pozostávajúceho z dvoch rôznych signálov. Na základe simulačnej analýzy sme identifikovali prítomnosť dvoch spinových aduktov; dominantného •DMPO-OOH (a_N = 1.412 mT, a_H^β = 1.124 mT, a_H^γ = 0.121 mT, g = 2.0057, 82%) a •DMPO-OH (18%). Na sledovanie tvorby superoxidového aniónového radikálu pri fotoexcitácií VIS žiarením študovaných nanoštruktúr sme použili dimetylsulfoxid (DMSO) ako aprotické rozpúšťadlo, ktoré stabilizuje $O_2^{\bullet-}$. Namerané EPR spektrum predstavuje kombináciu dvoch signálov, ktoré boli na základe konštánt hyperjemnej interakcie získaných simulačnou analýzou priradené spinovému aduktu •DMPO-O_2^- (a_N = 1.277 mT, a_H^β = 1.031 mT, a_H^γ = 0.137 mT, g = 2.0057, 48%) a •DMPO-OCH_3 (a_N = 1.321 mT, a_H^β = 0.819 mT, a_H^γ = 0.180 mT, g = 2.0057, 52%).

Záver

Fotokatalytická aktivita skúmaných vzoriek sa hodnotila na základe schopnosti generovať reaktívne radikály počas expozície rôznymi zdrojmi UVA a viditeľného žiarenia. Študované kompozitné nanoštruktúry vykazovali schopnosť zoxidovať spinový lapač DMPO už pri koncentráciách vyšších ako 0,083 g/L, čo reflektuje ich vysokú fotokatalytickú aktivitu. Kompozitné vzorky tiež vykazovali vyššiu aktivitu v porovnaní s čistými anatasovými štruktúrami ako aj so štandardom **P25**. Môžeme teda konštatovať pozitívny vplyv kombinácie TiO_2 a Bi_2O_3 na celkovú fotokatalytickú aktivitu kompozitného materiálu.

Použitá literatúra

[1] MINERO, C. – MAURINO, V. – VIONE, D. Photocatalytic Mechanisms and Reaction Pathways Drawn from Kinetic and Probe Molecules. In Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications. 2013, p. 53 – 72.

[2] ŽERJAV, G. – DJINOVIĆ, P. – PINTAR, A. TiO_2-Bi_2O_3/$(BiO)_2CO_3$-reduced graphene oxide composite as an effective visible light photocatalyst for degradation of aqueous bisphenol A solutions. In Catalysis Today. 2018.

[3] GE, M. – CAO, C. – LI, S. et al. Enhanced photocatalytic performances of n-TiO_2 nanotubes by uniform creation of p-n heterojunctions with p-Bi_2O_3 quantum dots. In Nanoscale. 2015 vol. 7, p. 11552 – 11560.

TEORETICKÉ ŠTÚDIUM PROTÓNOVÝCH AFINÍT VYBRANÝCH DERIVÁTOV KYSELINY BENZOOVEJ

Bc. Monika Biela

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

xbiela@is.stuba.sk

Úvod

Táto práca sa venuje teoretickému štúdiu termodynamiky siedmich derivátov kyseliny benzoovej v prostredí vákua (hypotetickej plynnej fázy), vody a benzénu. Výpočty sú zamerané na protónové afinity, ktoré majú vplyv na ich antioxidačné účinky.

Výpočtová časť

V grafickom zobrazovacom programe sme vytvorili vstupné geometrie pre študované neutrálne deriváty kyseliny benzoovej, ich karboxylové anióny a dianióny, kde okrem karboxylovej skupiny je deprotonizovaná aj niektorá OH skupina. Následne sme vykonali optimalizáciu geometrie jednotlivých častíc a výpočty celkových entalpií v počítačovom programe Gaussian 09 [1]. Geometrie sme v plynnej fáze optimalizovali metódou DFT s funkcionálom elektrónovej hustoty M06-2X v báze funkcií atómových orbitálov 6-311++G**. V prostredí rozpúšťadiel (vody a benzénu) sme geometrie optimalizovali použitím SMD prístupu. Pre získané geometrie sme vykonali vibračnú analýzu, pomocou ktorej sme overili, že získaná geometria patrí stabilnej častici v energetickom minime a teda neprislúcha tranzitnému stavu.

Výsledky a diskusia

Výpočty sme vykonali pre sedem derivátov kyseliny benzoovej. Zamerali sme sa na porovnanie protónových afinít v troch rôznych prostrediach – vo vákuu, vode a v benzéne. Taktiež sme porovnávali protónové afinity pre reakciu neutrálna molekula – karboxylový anión, neutrálna molekula – fenolový anión a karboxylový anión – dianión. Tieto hodnoty protónových afinít nám určujú energetickú náročnosť študovaných dejov. Keďže tieto molekuly pôsobia ako antioxidanty a obsahujú karboxylovú skupinu, je potrebné preskúmať aj antioxidačný efekt karboxylových aniónov, ktorý sa môže výrazne odlišovať od nedisociovaných molekúl [2-4]. Výpočty protónových afinít sú súčasťou väčšej skupiny výpočtov reakčných entalpií mechanizmu SPLET, keďže prenos protónu je prvým krokom tohto mechanizmu.

Záver

Cieľom práce bolo teoreticky preštudovať termodynamiku odštepovania protónov z derivátov kyseliny benzoovej, konkrétne zameranie sa na výpočty príslušných protónových afinít. Výsledné hodnoty nám umožnili preskúmať energetickú náročnosť odtrhnutia protónu z jednotlivých častíc. Tieto údaje naznačujú, ktoré kroky sú energeticky menej náročné, a ktorý proces je pre jednotlivé molekuly najvýhodnejší. Výsledky potvrdili, že odštiepenie protónu z karboxylovej kyseliny v prostredí vody vyžaduje najmenej energie a odtrhnutie ďalšieho protónu z prítomných OH skupín je energeticky výrazne náročnejšie.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol v rámci výskumných projektov VEGA 1/0594/16 a 1/0416/17.

Literatúra

[1] FRISCH, M. J., a kol., Gaussian 09 Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.

[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 Chimica Slovaca 2016, vol. 9, no. 2, p. 114–123.

[4] SENAJOVÁ, E. Teoretické štúdium termodynamiky antioxidačného účinku flavonoidov, Diplomová práca, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, 2017, FCHPT-104542-42883.

ŠTÚDIUM TERMOOXIDAČNEJ STABILITY OLEJOV VYUŽITÍM DSC

Michal Belák

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xbelak@stuba.sk

Úvod

Z hľadiska výživy človeka sú oleje a tuky nielen najbohatším zdrojom energie v strave, ale majú aj výrazný vplyv na senzorickú akosť prijímaných potravín a sú zdrojom tzv. esenciálnych mastných kyselín, ktoré zohrávajú kľúčovú úlohu pri mnohých metabolických procesoch v organizme. Vďaka reaktívnym miestam vo svojej chemickej štruktúre sú oleje relatívne náchylné podliehať degradačným procesom. Preto je ich stabilita z hľadiska nutričnej, ako aj chuťovej stránky dôležitým kvalitatívnym atribútom. Hlavnou príčinou degradácie je súbežné pôsobenie zvýšenej teploty a prítomnosť kyslíka, z tohto dôvodu hovoríme o tzv. termooxidačnej degradácii, resp. termooxidačnej stabilite. Proces termooxidačnej degradácie všetkých látok prebieha spravidla v dvoch krokoch, prvým je tzv. indukčná perióda (IP), po ktorej nasleduje samotný proces oxidácie, ktorý býva sprevádzaný náhlou zmenou fyzikálnochemických vlastností. Indukčná perióda je teda časový úsek, počas ktorého v látke zdanlivo neprebiehajú žiadne chemické reakcie. Z uvedeného dôvodu môžeme dĺžku indukčnej periódy považovať za mieru termooxidačnej stability látok. Predkladaná práca sa venuje skúmaniu termooxidačných vlastností vzorky koriandrového oleja pomocou diferenčnej kompenzačnej kalorimetrie (DSC).

Experimentálna časť

Hlavným kritériom použitým na posúdenie termooxidačnej stability skúmaného oleja je spomínaná dĺžka indukčnej periódy vyhodnocovaná na základe neizotermických meraní s použitím izokonverznej metódy a Berthelotovej-Hoodovej rovnice ako teplotnej funkcie v rámci rovnice opisujúcej kinetiku termooxidačného deja. Keďže kyslík je reaktantom pri termooxidačnej degradácii, jedným z jej urýchľujúcich faktorov je jeho tlak prítomný v prostredí. Z uvedeného dôvodu sme v našej práci doplnili kinetickú rovnicu aj o tlakovú závislosť do konečnej podoby

$$T_\mathrm{i} = \frac{1}{D} \ln\left(\beta\, AD\, p^{-n} + 1\right) \tag{1}$$

ktorá vyjadruje závislosť teploty nábehu oxidácie T_i od zvolenej rýchlosti ohrevu β a parciálneho tlaku kyslíka p, kde A, D a n sú kinetické parametre. Merania sa uskutočnili v atmosfére vzduchu pri atmosférickom tlaku (parciálny tlak kyslíka 0,21 bar) a v atmosfére čistého kyslíka pri atmosférickom (1 bar), ako aj pri rôznych hodnotách zvýšeného tlaku (10; 30 a 40 bar) za použitia vysokotlakovej meracej hlavice pri siedmich rýchlostiach ohrevu: 0,2; 0,5; 1; 3; 5; 7 a 10 K.min^{-1}. Výpočet dĺžky IP t_i sme vykonali prostredníctvom rovnice

$$t_\mathrm{i} = A \,.\, e^{-DT} \,.\, p^{-n} \tag{2}$$

Výsledky a diskusia

Na základe série meraní sme získali hodnoty pre kinetické parametre *A*, *D* a *n*, ktoré popisujú študovanú termooxidačnú degradáciu ako celok:

Tabuľka 1: Hodnoty kinetických parametrov termickej oxidácie vzorky koriandrového oleja

Parameter	**Hodnota**
***A* / min**	$(5{,}8 \pm 2{,}8) \cdot 10^{14}$
***D* / K^{-1}**	0,0746 ±0,0012
n	0,185 ±0,011

Na základe získaných kinetických parametrov sme pomocou rovnice (2) vyčíslili indukčné periódy študovaného oleja pre rôzne hodnoty teplôt a tlakov. Interval teplôt 25 až 180 °C sme zvolili preto, že 25 °C predstavuje bežnú teplotu skladovania oleja v domácnosti a teplota 180 °C sa štandardne používa pri tepelnom spracovaní pokrmov.

Tabuľka 2: Predikované dĺžky IP študovaného koriandrového oleja

***T* / °C**	**IP**				
	p = 0,21 bar	*p* = 1 bar	*p* = 10 bar	*p* = 30 bar	*p* = 40 bar
25	118 ±16 d	88 ±12 d	57,6 ±7,8 d	47,0 ±6,4 d	44,6 ±6,0 d
50	18,2 ±2,5 d	13,7 ±1,5 d	8,92 ±0,95 d	7,28 ±0,77 d	6,91 ±0,77 d
75	2,82 ±0,78 d	2,12 ±0,16 d	1,38 ±0,11 d	1,128 ±0,087 d	1,070 ±0,083 d
100	630 ±31 min	472 ±23 min	308 ±15 min	252 ±12 min	239 ±11 min
130	67,2 ±1,5 min	50,35 ±0,67 min	32,89 ±0,44 min	26,84 ±0,36 min	25,45 ±0,34 min
150	15,12 ±0,71 min	11,33 ±0,11 min	7,397 ±0,073 min	6,037 ±0,059 min	5,724 ±0,056 min
180	1,612 ±0,072 min	1,208 ±0,054 min	0,789 ±0,035 min	0,644 ±0,029 min	0,611 ±0,027 min

Záver

Vďaka získaným vyhodnoteniam experimentálnych dát môžeme skonštatovať, že teplota, ako aj parciálny tlak kyslíka v reakčnej atmosfére majú výrazný vplyv na termooxidačnú stabilitu študovanej vzorky oleja, keďže v oboch prípadoch sme sledovali skrátenie dĺžky IP s narastajúcou teplotou, resp. tlakom. Vypočítali sme, že v podmienkach atmosférického tlaku pri konštantnej teplote 25 °C si predmetný koriandrový olej uchová svoje pôvodné vlastnosti približne po dobu štyroch mesiacov.

Literatúra

[1] Höhne, G. et al. Differential Scanning Calorimetry, **1996**, ISBN 3-540-59012-9.
[2] Šimon, P. J. Therm. Anal. Cal. **2004**, 76, 123-132.
[3] Vyazovkin, S. et al. Thermochim. Acta **2011**, 520, 1-19.
[4] Ciutacu, S. et al. Polym. Degrad. Stab. **1990**, 29, 321-329.

CuZnAl směsné oxidy jako katalyzátory pro hydrogenolýzu glycerolu

J.Mück[1,*], K. Frolich[1] , J. Kocík[2] , J. Kolena[2], M. Hájek[1]

[1] Univerzita Pardubice, Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika,
[2] Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s. Revoluční 1521/84, 400 01 Ústí nad Labem
**st45468@student.upce.cz*

Úvod

Jako jedna z alternativ pro zisk kapalných paliv z obnovitelných zdrojů se jeví transesterifikace rostlinných či živočišných tuků, při které vzniká jako žádaný produkt bionafta. Při procesu transesterifikace, krom žádaného produktu, vzniká také přibližně 10 hm% glycerolu, což znamená, že na 9 kg připravené bionafty připadá 1 kg surového glycerolu. Množství vyrobené bionafty celosvětově v roce 2016 dosáhlo 180 milionů m^3 a průměrný růst produkce činí 42% za rok. Se zvyšující se produkcí roste množství glycerolu na světových trzích a jeho cena stále klesá. Jednou z možností, jak tuto situaci řešit, je přeměna glycerolu na látky s vyšší přidanou hodnotou jako je například glycidol (oxiranylmethanol), propan-1,2-diol, propan-1,3-diol. Propan-1,2-diol má rozsáhlé komerční využití např. v kosmetice, v kryotechnologiích, v potravinářství atd. Propan-1,2-diol se z glycerolu vyrábí hydrogenolýzou za přítomnosti vhodného katalyzátoru, jenž je schopen štěpit C - O vazbu. Je možné například využít ušlechtilé (Ru, Rh, Pt) a neušlechtilé (Cu, Co, Ni) kovy na různých (oxidových) nosičích, směsné oxidy (Mg/Al, Zn/Al, Ni/Mg/Al), a další. Přičemž různé katalyzátory vykazují různou aktivitu a selektivitu na žádaný produkt. Naše pozornost je zaměřena na studium CuZnAl směsných oxidů, konkrétně vlivu složení na texturní, acidobazické a redoxní vlastnosti materiálů a související aktivitu v dané chemické reakci.[1][2]

Experiment

Jako prekurzory pro přípravu CuZnAl směsných oxidů byly použity CuZnAl podvojné vstevnaté hydroxidy struktury hydrotalcitu s různým obsahem kovů (Cu/Zn/Al molárním poměrem). Hydrotalcitové prekurzory byly připraveny koprecipitační metodou ve vsádkovém reaktoru při teplotě 60 °C a rychlosti míchání 250 rpm. Roztok kationtů o celkové koncentraci 1 mol/l byl připraven rozpuštěním příslušného množství $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, $Al(NO_3).9H_2O$ a $Zn(NO_3).6H_2O$ v redestilované vodě. Rychlost dávkování kationtů do reaktoru byla 30 ml/min a pH srážení bylo udržováno pomocí roztoku KOH a K_2CO_3 na hodnotě 9,5. Doba zrání sraženiny byla 60 min a poté byly hydrotalcity zfiltrovány, promyty na pH 7 a usušeny (12 hodin, 65 °C). Směsné oxidy byly získány kalcinací hydrotalcitů při teplotě 350 °C po dobu 10 hodin, rychlostí ohřevu 2 °C/min. Připraveny byly celkem 2 série vzorků, u první byl zvyšován molární poměr mědi a u druhé zinku při zachování konstantních molárních poměrů ostatních kovů. Připravené hydrotalcity a směsné oxidy byly charakterizovány řadou fyzikálně-chemických metod, např. rentgenovou difrakcí (XRD), N_2-fyzisorpcí, teplotně programovými technikami H_2-TPR a NH_3-TPD atd.

CuZnAl směsné oxidy byly testovány jako katalyzátory v hydrogenolýze glycerolu na propan - 1,2 - diol. Aktivace katalyzátoru i následná reakce probíhaly ve vsádkovém CSTR reaktoru (Parr instrument company) s možností průtoku plynu. Aktivace, zahrnující redukci kationtové mědi, probíhala po dobu 4 hodin při teplotě 350 °C, tlaku vodíku 70 bar a rychlostí dávkování vodíku do reaktoru 30 l/h. Po ukončení aktivace bylo do reaktoru nadávkováno 200 g glycerolu a reakce probíhala za teploty 230 °C, konstantního tlaku vodíku 70 bar a 5 hm% katalyzátoru. Produkty byly analyzovány na plynovém chromatografu a jejich koncentrace byla určena metodou kalibrační přímky.

Výsledky

Pomocí rentgenové strukturní analýzy bylo potvrzeno, že při syntézách došlo k vytvoření hydrotalcitových prekurzorů a jejich kalcinací k vytvoření příslušných CuZnAl směsných oxidů. Specifický povrch kalcinovaných forem materiálů byl určen pomocí N_2-BET. Bylo zjištěno, že s měnícím obsahem zinku ve vzorku byly hodnoty specifických povrchů přibližně stejné a pohybovaly se okolo 70 m^2/g, se zvyšujícím se množstvím mědi specifický povrch klesal z hodnoty 180 m^2/g až do hodnoty přibližně 70 m^2/g. Pomocí H_2-TPR bylo zjištěno množství redukovatelné mědi a pomocí NH_3-TPD bylo určeno množství kyselých center na povrchu katalyzátoru. Tato množství byla korelována s celkovým množstvím kovů ze syntézy/chemické analýzy. Katalyzátory o různých molárních poměrech vykazovaly v hydrogenolýze různou konverzi výchozího glycerolu a také selektivitu k žádanému produktu propan - 1,2 - diolu. Bylo zjištěno, konverze glycerolu není příliš ovlivněna zvoleným množstvím mědi, ale je ovlivněna množstvím zinku. Dále bylo zjištěno, že množství mědi a zinku má významný vliv na selektivitu k propan-1,2-diolu. Se snižující se koncentrací Zn i Cu roste selektivita k hlavnímu produktu. Aktivita katalyzátoru bude vedle celkové koncentrace kovů (molárního poměru) dále ovlivněna strukturou aktivních částic kovové mědi, kationtového zinku a stabilizačními efekty strukturního zinku na povrchové částice mědi. Aktivita katalyzátoru bude také souviset s jeho texturními vlastnostmi. CuZnAl materiály jsou meso-makroporézní a jejich texturní vlastnosti se mění se složením katalyzátoru. Tyto efekty budou dále detailně prostudovány.

Závěr

Studium CuZnAl směsných oxidů, jakožto katalyzátorů pro hydrogenolýzu glycerolu na propan-1,2-diol se jeví jako přínosné, jelikož katalyzátory s daným molárním poměrem kovů vykazují vysokou konverzi a selektivitu k žádanému produktu. Jedním z problémů, na který narážíme, je stabilita katalyzátoru v reakci. Úkolem pro další výzkum bude navrhnout katalyzátor s optimálním molárním poměrem kovů a vysokou stabilitou v reakci.

Poděkování

Práce vznikla za podpory projektu Univerzity Pardubice SGS 2018_007. Výsledků bylo dosaženo dále s využitím infrastruktury zahrnuté do projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (LM2015039), který finančně podpořilo MŠMT z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur.

Zdroje

[1] Al Ameen A a kol., Liquid Phase Hydrogenolysis of Glycerol over Highly Active 50%CuZn(8:2)/MgO Catalyst: Reaction Parameter Optimization by Using Response Surface Methodology, energy fuels 2017, 31, 8521-8533

[2] MEHER, Lekha Charan, Rajesh GOPINATH, S. N. NAIK a Ajay K. DALAI. *Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Mixed Oxides Derived from a Hydrotalcite-Type Precursor*.

EPR ŠTÚDIUM FOTOINDUKOVANÝCH PROCESOV GRAFITICKÝCH NITRIDOV UHLÍKA

Zdenka Endrődyová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9
812 37 Bratislava
Slovenská republika
z.endrodyova@gmail.com (xendrodyova@is.stuba.sk)

Úvod

Narastajúce znečistenie pozemných a podzemných vôd toxickými zlúčeninami vyvoláva potrebu štúdia nových procesov a technológií čistenia vody. Fotokatalytické odbúravanie škodlivých organických zlúčenín, nachádzajúcich sa vo vode, na ožiarenom povrchu fotokatalyzátora v prítomnosti kyslíka predstavuje efektívny proces. Prednosťou fotokatalytických procesov je postupná oxidácia polutantov reaktívnymi hydroxylovými radikálmi a inými reaktívnymi medziproduktmi generovanými na povrchu fotokatalyzátora žiarením, až na vodu, oxid uhličitý a príslušné minerálne kyseliny. V súčasnosti sa veľká pozornosť venuje štúdiu fotokatalyzátorov na báze grafitických nitridov uhlíka (g-C_3N_4), a to práve vďaka prelomovým zisteniam, že grafitické nitridy uhlíka predstavujú nekovové a na svetlo citlivé katalyzátory[1] a ich energia zakázaného pása (2,73 – 2,9 eV) umožňuje absorpciu viditeľného žiarenia, dokonca pridaním rôznych dopantov či spájaním s inými polovodičmi či konjungovanými polymérmi [2], je možné absorpciu VIS zvýšiť. Problémom v praktickej aplikácii je zatiaľ nedostatočná produkcia hydroxylových radikálov vo fotokatalytickom systéme, ktoré sú kľúčové na konverziu polutantov na oxid uhličitý a vodu. [3].

Experimentálna časť

Grafitické nitridy uhlíka pripravené termickou úpravou melamínu boli získané v rámci spolupráce s Univerzitou v Palerme. K dispozícii boli získané štyri g-C_3N_4 fotokatalyzáry, odlišujúce sa v spôsobe prípravy, úpravy jednotlivých fotokatalyzátorov a v dostupných charakteristikách. Suspenzie vzoriek boli pripravené v deionizovanej vode a homogenizované v ultrazvukovej čističke. Následne boli zmiešané s roztokmi vybraných spinových lapačov na potrebnú koncentráciu. Pripravené roztoky sa premiešali jemným prúdom vzduchu a preniesli do plochej kremennej kyvety, ktorá bola následne vložená do dutiny EPR spektrometra. UVA excitácia sa uskutočnila *in situ* priamo v dutine EPR spektrometra alebo v dutine TE_{102} pomocou monochromatického LED UVA zdroja alebo viditeľným žiarením.

Výsledky práce a diskusia

EPR štúdium práškových vzoriek O1 a O3 pri laboratórnej teplote a 100 K potvrdili prítomnosť stabilných paramagnetických centier už pred expozíciou a dominantný EPR signál v spektrách predstavuje typický singlet (g = 2,0033), priradený vodivostným elektrónom v lokalizovaných π-stavoch C_3N_4. Následná fotoexcitácia žiarením s vlnovou dĺžkou 365 nm spôsobuje výrazný nárast intenzity tohto signálu, čo indikuje tvorbu fotoexcitovaných elektrónov po absorpcii UVA žiarenia fotokatalyzátorom. EPR spektrá namerané počas VIS excitácie sú identické so spektrami získanými počas UVA ožarovania a dokazujú fotoindukovanú tvorbu singletového signálu fotogenerovaných elektrónov (g = 2,0033).

Schopnosť g-C_3N_4 suspendovaných vo vode alebo v zmesnom rozpúšťadle dimetylsulfoxid/voda generovať počas fotoexcitácie reaktívne formy kyslíka boli sledované pomocou nepriamej techniky - techniky spinových lapačov. Simulačná analýza spektier vodných suspenzii fotokatalyzátorov v prítomnosti spinového lapača DMPO počas expozície potvrdila prítomnosť •DMPO-O_2H a •DMPO-OH. Po expozícii je viditeľná zvýšená relatívna koncentrácia spinového aduktu •DMPO-OH spôsobená nestabilitou a následnou transformáciu aduktu •DMPO-O_2H. Najvyššia koncentrácia DMPO-aduktov bola pozorovaná pre vzorku O3. Na potvrdenie tvorby $O_2^{\bullet-}$/•O_2H a •OH radikálov boli vykonané merania so spinovým lapačom BMPO vo vodných suspenziách fotokatalyzátorov O1 a O3, ktoré vykazovali v predchádzajúcom experimente najvyššiu UVA aktivitu. V systéme O3/voda/BMPO/vzduch simulačná analýza potvrdila dominanciu signálov aduktov •O_2H radikálov, a to •BMPO-O_2H(1) (60%) a •BMPO-O_2H(2) (29%) a •BMPO-OH(1) (11%). Rozdielny tvar experimentálneho EPR spektra systému O1/voda/BMPO/vzduch reflektuje odlišnú relatívnu koncentráciu individuálnych spinových aduktov vypočítanú v simulácii, a to: •BMPO-O_2H(1) (28 %), •BMPO-O_2H(2) (29 %) a •BMPO-OH(1) (43 %), čo môže byť spôsobené nižšou aktivitou O1 s menším merným povrchom v porovnaní s O3. Superoxidový radikalový anión je stabilný v aprotických rozpúštadlách, preto bola preskúmaná tvorba ROS počas UVA fotoexcitácie fotokatalyzátorov O1-O4 v systéme DMSO/H_2O/DMPO/vzduch. V spektrách je možné identifikovať 4 DMPO-adukty, a to: •DMPO-O_2^-, •DMPO-O_2H, •DMPO-OCH_3 a •DMPO-CH_3. Dané experimenty potvrdili najvyššiu koncentráciu aduktov •DMPO-O_2^- a •DMPO-O_2H generovaných UVA žiarením pre fotokatalyzátor O3, za ktorým nasleduje O1. Analogické experimenty v zmesnom rozpúšťadle DMSO/voda boli zrealizované aj pri excitácii viditeľným žiarením a ukázalo sa, že tvorba DMPO-aduktov v týchto experimentálnych podmienkach je minimálna.

EPR experimenty, pri ktorých sa testovala fotoaktivita g-C_3N_4 v UVA a VIS oblasti pomocou eliminácie nitroxidového radikálu Tempol potvrdili najvyššiu fotoaktivitu v oboch oblastiach pre fotokatalyzátor C_3N_4 upravený termickou exfoliáciou – fotokatalyzátor O3.

Záver

V rámci prevedených experimentov bol preskúmaný vplyv spôsobu prípravy a úpravy fotokatalyzátorov g-C_3N_4 technikami EPR spektroskopie a ich fotokatalytická aktivita bola hodnotená na základe schopnosti generovať reaktívne formy kyslíka počas expozície zdrojmi UVA a viditeľného žiarenia. Dospelo sa k záveru, že fotokatalyzátor O3 vykazuje najvyššiu schopnosť generovať radikály, čo pravdepodobne súvisí s nárastom jeho merného povrchu v dôsledku exfoliácie v porovnaní s fotokatalyzátorom O1, ktorý bol pripravený žíhaním melamínu. Pre fotokatalyzátory O2 a O4, upravené v prítomnosti peroxidu vodíka sa pozorovala výrazne nižšia schopnosť generovať radikály.

Použitá literatúra

[1] WANG, X. – MAEDA, K. – THOMAS, A., et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. Nature Materials. 2009;8:76-80.

[2] AKHUNDI A. – GARCÍA-LÓPEZ EI. – MARCÍ G. – HABIBI-YANGJEH A. – PALMISANO L. Comparison between preparative methodologies of nanostructured carbon nitride and their use as selective photocatalysts in water suspension. In Research on Chemical Intermediates. 2017;43:5153-68.

[3] NOSAKA Y. – NOSAKA AY. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. In Chemical Reviews. 2017;117:11302-36.

ADSORPCE A DESORPCE METHYLENOVÉ MODŘI NA HUMINOVOU KYSELINU A NA METHYLENOVOU HUMINOVOU KYSELINU

Rybárik Jan[1*], Klučáková Martina[1]

[1]**Centrum materiálového výzkumu, Fakulta Chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Česká republika**

**xcrybarik@fch.vutbr.cz*

Úvod

Huminové látky představují velice širokou skupinu organických sloučenin, které vznikají postupným rozkladem rostlinných zbytků a živých organismů. Obsahují mnohonásobně více organického uhlíku, než nalézáme v živých organizmech. Huminové kyseliny (HK) obsahují velké množství různých funkčních skupiny, hlavně pak skupiny karboxylové –COOH. Najdeme je téměř na jakémkoliv místě ekosystému (v půdě, ve vodě, i na Antarktidě) v odlišných mírách.[1].

Huminové látky jsou schopné vázat různé polutanty, které se do půd v důsledku činnosti člověka, z průmyslu i zemědělství (např. těžké kovy, herbicidy, pesticidy, barviva).

Metylací jsou karboxylové skupiny blokovány a interakcím s polutanty je na těchto aktivních místech tímto způsobem zabráněno.[1]

Účelem této práce je zmapovat pokles vybraných počátečních koncentrací vybraného organického vzorku barviva se vzorkem HK a methylovaného vzorku této huminové kyseliny (mHK).

Získaný vzorek huminové kyseliny byl podroben i desorpčnímu experimentu za stejných podmínek. Výstupem práce bylo porovnat poměr mezi množstvím adsorbovaného a desorbovaného barviva (methylenová modř MB). Výsledky poskytují více detailů o stabilitě komplexů barviva a huminových látek a dále o pohyblivosti barviv v systémech obsahujících huminové látky. [1]

Experimentální část

HK byly připraveny metodou extrakce z jemně granulovaného jihomoravského lignitu. Metodologie extrakce a následné metylace vzorku HK je k nahlédnutí v předchozí práci. [1]

Extrahovaná HK i mHK byla podrobena analýze FTIR spektrofotometru Nicolet iS50, metodou ATR, aby bylo zjištěno spektrum HK a také ověřena úspěšná metylace připraveného vzorku mHK.

Pro adsorpční experimenty bylo použito 100 mg HK a mHK, každá rozpuštěná v 20 ml MB různých koncentrací. Přehled použitých počátečních koncentrací MB je uveden v tabulce 1. Rozdíly v absorbanci byly měřeny na spektrofotometru UV-VIS HITACHI U-3900H, a to až do 288 hodin.

Po 288 hodinách byl pokus zastaven. Pevná frakce HK/mHK s adsorbovanou MB byla centrifugována a sušena na Petrino miskách při pokojové teplotě. Poté byly provedeny desorpční experimenty. 10 získaných vzorků bylo rozpuštěno v 10 ml destilované vody a změna koncentrací byla sledována také po 288 hodin. Všechny pokusy byly prováděny za laboratorní teploty, s magnetickým míchadlem (250 otáček za minutu).

Tabulka 1 Počáteční koncentrace MB pro adsorpční experimenty

100 mg HK s MB	0,1 g/L	0,075 g/L	0,05 g/L	0,025 g/L	0,01 g/L
100 mg mHK s MB	0,1 g/L	0,075 g/L	0,05 g/L	0,025 g/L	0,01 g/L

Výsledky a diskuse

Podle naměřených spekter je zřejmé, že metylace funkčních skupin vede ke změnám v FTIR spektrech charakteristických pro estery, Intenzita širokého píku kolem 3500 cm^{-1} byla snížena metylací a mělký pás při 2580 cm^{-1} zcela chybí, Absorpční pás odpovídající valenční vibraci –C=O skupiny byl po metylaci posunut k vyšším vlnové délce po metylaci (z 1720 cm^{-1} na 1735 cm^{-1}) a jeho intenzita vzrostla. [2,3]

Adsorpční experimenty s HK byly vyhodnocovány měřením absorpčních spekter MB při 665 nm, U počáteční koncentrace 0,1 g/L klesala hmotnost MB z 0,002 g na 0,001992 g během 288 hodin, Stejná tendence byla pozorována u všech adsorpčních experimentů s HK pouze s různými počátečními koncentracemi, které jsou uvedeny v tabulce 1,

Experimenty s mHK přinesla jinou tendenci -počáteční koncentrace MB se snížila během prvních 40 hodin, ale pak se zvýšila téměř na počáteční koncentraci barviva MB,

Z desorpčních experimentů je zřejmé, že MB adsorbovaná v první části experimentu byla částečně desorbována, Všechny vypočítané hodnoty adsorpce a desorpce v % jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2 Počáteční koncentrace MB pro adsorpční experimenty

Počáteční koncentrace MB	0,1 g/L	0,075 g/L	0,05 g/L	0,025 g/L	0,01 g/L
Adsorpce na 100 mg HK	0,4%	0,76%	0,74%	1,9%	7,3%
Adsorpce na 100 mg mHK	0,1%	0,1%	0,1%	0,3%	0,3%
Desorpce z HK	34,2%	31,1%	54,0%	46,9%	24, 5%
Desorpce z mHK	18,4%	50,0%	28,6%	66,7%	60,0%

Závěr

Byl připraven vzorek HK z lignitu. Polovina připravené HK byla selektivně metylována, aby blokovala karboxylové skupiny ve své struktuře. mHK byla vizuálně barevně odlišná a FT-IR spektroskopií byla potvrzena úspěšná metylace mHK.
Ad adsorpce - HK byla schopna vázat až 7,3% barviva MB, mHK byla schopna vázat maximálně 0,3% barviva MB. Z výsledků je jasné, že karboxylové skupiny jsou primárně odpovědné za interakci s barvivem. Desorpční experimenty ukázaly, že sorpce do struktur huminových látek není stabilní. V případě HK se desorbuje až o 54% MB a v případě mHK až 66,7% HK. Veškeré hodnoty jsou k nahlédnutí v tabulce 2.

Poděkování

Tato práce vznikla v Centru materiálového výzkumu Fakulty chemické, Vysokého učení technického v Brně. Projekt LO1211 je financován za podpory MŠMT ČR.

Literatura

[1] RYBÁRIK, J. Strukturní a termodynamické aspekty interakcí biopolymerů s organickými ionty. Brno:Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017, 66 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Sedláček, Ph.D.

[2] KLUČÁKOVÁ, M.;.; SEDLÁČEK, P., Reactivity and Transport Mapping of Cu(II) Ions in Humic Hydrogels. Journal of Soil and Sediments 2014, Vol. 14, No. 2, p.368-376.

[3] KLUČÁKOVÁ, M.; KALINA, M. Diffusivity of Cu(II) ions in humic gels - influence of reactive functional groups of humic acids. Colloids and Surfaces, A: Physiochemical and Engineering Aspects 2015, Vol. 483, p. 162-170.

Chemické a biochemické inžinierstvo

VÝVOJ SOFTVÉROVÉHO NÁSTROJA NA VIZUALIZÁCIU TEPLOTNÉHO PROFILU V CHEMICKOM REAKTORE

Matej Bartoš, Ján Janošovský, Juraj Labovský

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

mbartos94@gmail.com

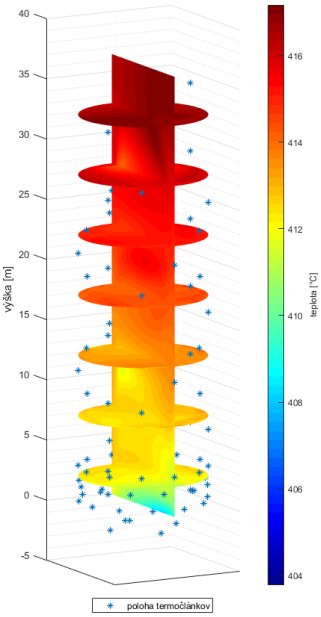
Úvod

Zvyšok z vákuovej destilácie v ropnej rafinérii sa spracúva v kaskáde troch RHC reaktorov, v ktorých pri extrémnych podmienkach (400 - 420 °C a 18 MPa) prebiehajú reakcie katalytického krakovania uhlíkových zlúčenín a ich následnej hydrogenácie. V zariadení prebieha súbežne množstvo reakcií, ktoré boli zjednodušené do siete ôsmich primárnych a sekundárnych reakcií [1] opísaných Arrheniovskou reakčnou kinetikou. Z tvaru rovnice vyplýva, že dôležitým parametrom je teplota. Aj z tohto dôvodu je teplota v každom reaktore meraná on-line takmer 200 termočlánkami nerovnomerne rozloženými v priestore. V predchádzajúcej práci [2] sme sa venovali spôsobu spracovania týchto údajov na vykreslenie teplotného profilu v reaktore, na čo sme využili programovacie prostredie *MATLAB*-u. Testovanými metódami (m. najbližšieho suseda, m. vážených inverzných vzdialeností a m. prirodzeného suseda) sme boli schopní vykresliť teplotný profil v ľubovoľnom priereze v reaktore (Obr. 1), ako aj z historických údajov vytvoriť videozáznam. Predložená práca sa venuje implementácii výskumu do praktického softvérového riešenia.

Softvérový nástroj *RHC Temp*

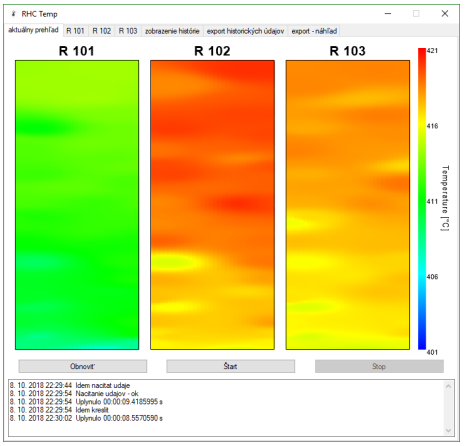
Ako programovacie prostredie bol zvolený softvér *Visual Studio 2017*, v ktorom sme na riešenie použili jazyk C#. Navyše bolo potrebné vytvoriť jednoduchú SQL databázu, na čo sme využili program *SQLite*. V nej sú uložené „statické“ údaje o jednotlivých senzoroch a namerané údaje. Nástroj obsahuje viaceré podprogramy vykonávajúce jednotlivé úlohy: načítanie údajov, vytvorenie pravidelnej mriežky v zvolených prierezoch reaktorom, výpočet interpolovaných údajov metódou vážených inverzných vzdialeností a pridelenie farby danej hodnote na základe zvolenej mierky. Získavanie údajov funguje pomocou doplnku v softvéri *MS Excel*, ktorý poskytuje dodávateľ služby zberu a ukladania nameraných údajov z celej fabriky. Nakoniec bolo potrebné vyriešiť vizuálnu stránku nástroja.

Spustením programu sa užívateľ dostane na úvodné okno, v ktorom si môže jednorazovo zobraziť najaktuálnejšie dostupné údaje alebo spustiť kontinuálne sa obnovujúce vykresľovanie teplotného profilu v reálnom čase. V prvom okne je prehľad teplotných profilov vo všetkých reaktoroch v zvislom reze (Obr. 2). Okrem toho je možné na ďalších oknách vidieť detailnejšie vyobrazenie jednotlivých reaktorov v zvislých rezoch severo-južného a západo-východného smeru a vodorovných rezoch

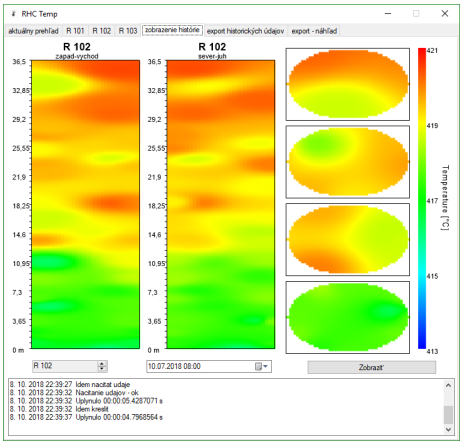


Obr. 1: Teplotný profil v reaktore vyobrazený použitím MATLAB-u

v štyroch rôznych výškach. Na ďalšom okne je možné zobraziť historické dáta. Užívateľ zvolí jeden z troch reaktorov a dátum a čas údaju. Následne sa po načítaní a prepočítaní údajov zobrazí daný časový okamih v detailnom zobrazení (Obr. 3). Poslednou funkciou nástroja je export väčšieho množstva údajov do videozáznamu. Je možné zvoliť zobrazovaný reaktor, dva časové údaje (začiatok a koniec záznamu), časové rozlíšenie, teda aký bude rozdiel medzi jednotlivými snímkami a následne nastaviť rozpätie farebnej škály podľa teplôt. Spustením sa postupne načítajú a vykreslia všetky údaje, čo je možné sledovať na poslednom okne. Výsledný videosúbor sa uloží do počítača.



Obr. 2: Zobrazenie prehľadu o všetkých reaktoroch



Obr. 3: Zobrazenie historických údajov v detailnom náhľade reaktora R 102

Diskusia

V súčasnej verzii nástroja je na interpoláciu teplotných údajov použitá metóda vážených inverzných vzdialeností, ktorá ponúka dostatočne dobré výsledky. Keďže z predchádzajúcej analýzy vyplynulo, že najlepšia je metóda prirodzeného suseda, jej implementácia do nástroja bude predmetom ďalšej práce.

Vzhľadom na oneskorenie načítavania údajov o 2-3 minúty spôsobené dodávateľom služby, náš nástroj nemôže konkurovať riadiacemu panelu vo velíne. Môže však predstavovať akúsi nadstavbu, keďže oproti nemu ponúka detailnejší náhľad. Navyše, možnosť prezerať si historické údaje a aj ich exportovať do videozáznamu je veľkou výhodou pri analýze problémových momentov v prevádzke kaskády reaktorov.

Záver

Výsledkom našej práce je funkčný a použiteľný softvérový nástroj, ktorý môže pomôcť pracovníkom pri riadení reaktorov RHC. Pre operátorov ponúka detailnejší náhľad do vnútra reaktora a možnosť vrátiť sa k historickým dátam. Procesným technológom najviac pomôže práve spätná analýza vybraných momentov z prevádzky reaktorov, vďaka ktorej budú môcť reaktory prevádzkovať efektívnejšie a lepšie predchádzať nebezpečným stavom.

Literatúra

[1] Manek E.; Haydary J. Chem. Pap. **2014**, 68, 1716-1724.

[2] Bartoš M.; Janošovský J.; Labovský J. In *Študentská vedecká konferencia PriF UK 2018*, Bratislava, Slovensko, 25. apríl 2018; Galamboš M., Viglašová E., Džugasová V., Ševčovičová A., Bobovská A. Eds.; Univerzita Komenského v Bratislave vo Vydavateľstve UK, 2018.

VÝROBA A SEPARÁCIA VŠŠÍCH PROPYLÉNGLYKOLOV

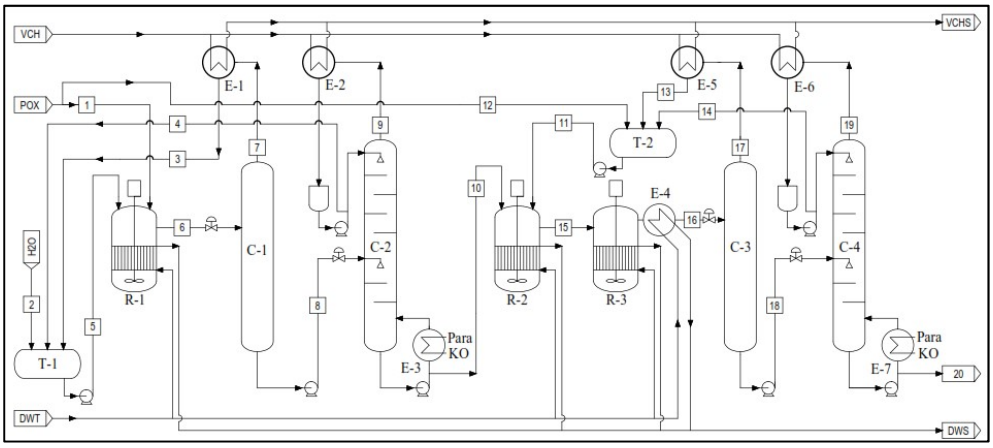
Bc. Juraj Seitz

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

juraj.seitz@gmail.com

Práca sa zaoberá návrhom výroby a následných separačných stupňov tripropylénglykolu. Chemizmus výroby spočíva v troch následných reakciách, pričom vznikajú dva medziprodukty. V prvej reakcii vzniká monopropylénglykol nekatalyzovanou hydrolýzou propylénoxidu. Po odstránení vody z reakčnej zmesi, reaguje monopropylénglykol s propylénoxidom, privádzaným v stechiometrickomprebytku, za vzniku dipropylénglykolu, ktorý v prebytku propylénoxidu preraguje na tripropylénglykol. Základnou surovinou výroby je propylénoxid, u ktorého je predpokladaná 100% čistota. Vznik vedľajších reakčných produktov sa nepredpokladá. Izolácia časti medziproduktov, to znamená mono a dipropylénglykolu, nie je predmetom práce, takže sú v technologickom postupe recyklované tak, aby boli spotrebované na výrobu tripropylénglykolu.

Chemické reakcie prebiehajú v homogénnej kvapalnej fáze v kaskáde troch dokonale miešaných prietokových reaktorov, označovaných ako *R-1*, *R-2* a *R-3*, pri pomerne vysokých teplotách a tlakoch. Separácia materiálových prúdov prebieha v rektifikačných kolónach *C-2* a *C-4* s predradenými expandérmi, *C-1* a *C-3*, ktoré zabezpečujú prechod z vysokotlakej časti syntéznych reaktorov do atmosférických rektifikačných kolón (obr. 1). Zariadenia slúžiace na výmenu tepla, akými sú varáky, kondenzátory a chladiace registre syntéznych reaktorov, reprezentujú výmenníky tepla so zväzkom rúrok v plášti. Pre navrhnuté procesy a zariadenia sú stanovené ich základné rozmery a prevádzkové podmienky v ustálenom stave kontinuálneho režimu výroby. Konštrukčné rozmery reaktorov sú navrhnuté na základe kinetických rovníc chemických reakcií, ktoré boli určené príspevkovou metódou a prebrané z literatúry[1].



Obr. 1. Prúdová schéma navrhovaného procesu

Rozmery rektifikačných kolón vychádzajú z učebnice Chemické inžinierstvo 2 [2], ktorá poskytuje postup pre orientačný návrh základných parametrov. Pri určení základných rozmerov expandérov sa vychádzalo z monografie [3].

Pri optimalizovaní výrobného procesu sme vychádzali z nami zvolenej ročnej kapacity výroby 54kt a čistoty produktu s obsahom účinnej látky tzn. tripropylén glykolu min.98%mol. Hlavnými optimalizovanými zariadenima boli prvé dva syntézne reaktory v navrhovanej kaskáde a obe rektifikačné kolóny *C-2* a *C-4*. Pri optimalizovaní reaktora *R-1* bolo cieľom dosiahnuť maximálnu konverziu kľúčového reaktanta, propylénoxidu na monopropylénglykol. Kľúčovým parametrom pre optimalizáciu efektívneho chodu reaktora *R-1* bol pomer vstupných surovín, propylénoxidu a vody. Cieľom optimalizácie druhého reaktora bolo dosiahnuť maximálne vyrobené množstvo tripropylénglykolu, a podobne ako pri prvom reaktore sa určoval najvhodnejší pomer surovín vstupujúcich do zariadenia. Tretí reaktor nebol podrobený optimalizácií nakoľko slúži iba na doreagovanie reakčnej zmesi vystupujúcej z reaktora *R2.* V rámci optimalizácie rektifikačných kolón *C-2* a *C-4* sa určila pozícia vhodnej nástrekovej etáže a množstvo odoberaného destilačného zvyšku.

K navrhnutému postupu výroby je vypracovaná materiálová a energetická bilancia hlavných prúdov výrobného procesu. V materiálovej bilancii sa predpokladá úplná tesnosť strojno-technologického zariadenia. V rámci optimalizácie energetickej náročnosti procesu sa práca zaoberá vybranými jednotkovými operáciami, akými sú napríklad vznik a spôsob odvodu reakčného tepla, jednostupňová adiabatická expanzia z kvapaliny do rovnovážnej paro-kvapalnej zmesi, výkon varákov a kondenzátorov rektifikačných kolón. Väčšina bilančných resp. optimalizačných výpočtov bola spracovaná pomocou výpočtového softweru *Matlab*. Údaje potrebné pre výpočet boli čerpané z literatúry [4],[5] a [6].

Záver práce je venovaný diskusii o prevádzkových podmienkach výroby z pohľadu energetickej a ekonomickej náročnosti daného procesného celku. V energetickej analýze sú vypočítané tepelné výkony reaktorov, varákov a kondenzátorov rektifikačných kolón a expandérov. Ekonomická analýza sa v prvej časti venuje porovnaniu nami navrhnutého postupu výroby s alternatívnymi postupmi zaoberajúcich sa produkciou propylénglykolov na základe petrochemickej a tzv.zelenej technológie. Druhá časť ekonomickej analýzy poukazuje na niektoré miesta navrhnutého procesného celku, ktoré by mohli byť ďalej optimalizované s ekonomickým prínosom.

Poďakovanie
Ďakujem doc. Ing. Zuzane Labovskej, PhD, za jej odbornú pomoc, cenné rady a pripomienky k danej problematike. Zároveň ďakujem Ing. Otovi Seitzovi za jeho cenné pripomienky z praxe.

Literatúra

[1] Fogler, H.S., 1999, ElementsofChemicalReactionEngineering (PrenticeHall, Inc.,London, UK.)
[2] Kossatczký E., Surový J., 1987, Chemickéinžinierstvo 2 – 5 vydanie, Bratislava ALFA
[3] ShellGlobalSolutionsInternatonal B.V., 2007, Gas/LiquidSeparators-TypeSelectionand Design.
[4] Sullivan J.C., 1993, Propanediols, Ullmann'sEncyclopediaofIndustrialChemistry,VCH Publishers, A22.
[5] Chatterjee, Kumar, Hall, Kelsey; and Tell, Samuel, 2011, Glycerol to PropyleneGlycol(Senior DesignReports (CBE). 26)
[6] VD-Wärmeatlas – 8 vydanie, 1997, ÜberchlagigeWärmedurchgangskoefficientenbeieinigenWärmeübertragerbauarten, ISBN 3-540-62900-6

ANALÝZA ZMENY ZDROJA TEPLA PRE REKTIFIKAČNÉ KOLÓNY V PROSTREDÍ RAFINÉRIE

Dominika Jediná, Miroslav Variny

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

domka444@gmail.com

Úvod

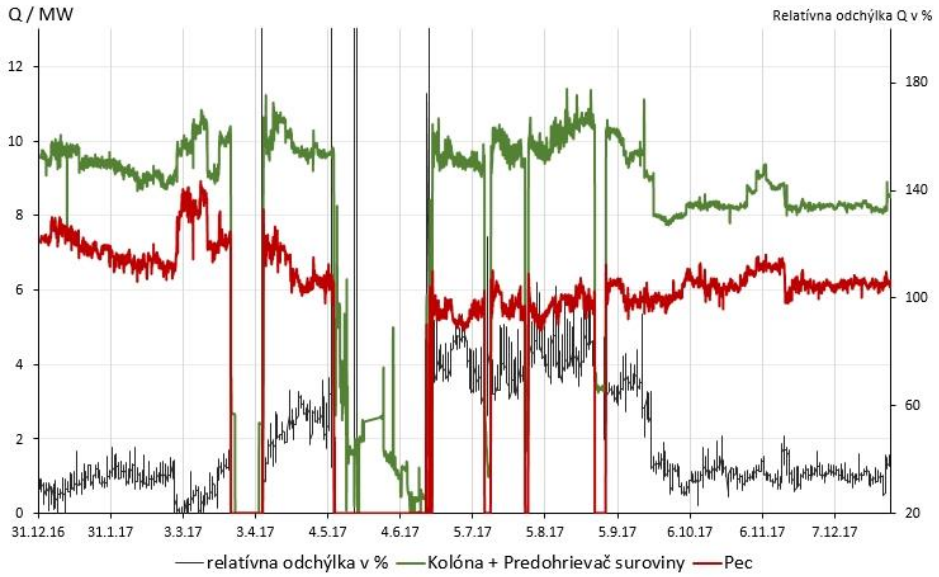
Táto práca je realizovaná v spolupráci s firmou Slovnaft, a.s. v Bratislave a postupne bude vypracovaná ako bakalárska práca v danom študijnom roku. V prostredí rafinérie sa na niektorých prevádzkach nachádzajú rektifikačné kolóny, ktoré sú vykurované pecami spaľujúcimi vykurovací plyn projektovanými na výkon niekoľko MW. Našim potenciálom je tieto pomerne neefektívne pece nahradiť novým varákmi – kondenzátormi 3,5 MPa prehriatej pary, ktorá je dostupná z celopodnikového rozvodu pary. Táto para nie je k daným prevádzkam privádzaná, a tak by sa vyžadovalo dobudovanie parovodu k daným prevádzkam.
Prvotným cieľom práce bola analýza zameraná na tepelné bilancie daných kolón a k nim príslušných pecí, ktorá slúžila na zistenie premenlivosti ich tepelných výkonov počas obdobia jedného roka. Na základe výsledkov tejto analýzy sa budeme snažiť o navrhnutie nových vhodných varákov a s nimi spojený odhad potrebných investičných a prevádzkových nákladov. Na záver bude nutné posúdiť, aký dopad by mala výmena týchto pecí za nové varáky na sieť vykurovacích plynov podniku a tepláreň.

Experimentálna časť

Po osobnej návšteve vo firme Slovnaft, a.s., konzultácii a odsúhlasení našich cieľov práce sme od firmy dostali k dispozícii prevádzkové dáta pre obdobie jeden rok. Z príslušných dát pre pece sme mali k dispozícií prietok vykurovacieho plynu a spaľovacieho vzduchu, ako aj ich teploty na vstupe do pece, obsah kyslíka v spalinách a teplotu spalín. Vďaka týmto údajom sme z entalpickej bilancie spaľovania boli schopní vypočítať, aký tepelný tok dané pece poskytujú na ohrev reboilovacieho prúdu príslušných kolón na požadovanú teplotu a čiastočné vyparenie pred vstupom späť do kolóny. Prostredníctvom tepelnej bilancie rektifikačných kolón sme z príslušných dát vedeli určiť tepelný tok, ktorý je potrebný na chod kolóny vrátane spotreby tepla na predohrev nástreku do kolóny v osobitnom výmenníku tepla, ktorý zabezpečuje reboilovací prúd pred vstupom do pece.

Výsledky a diskusia

V ďalšej časti sa zaoberáme výsledkami pre jednu z kolón a k nej príslušnú pec. Po vylúčení neštandardných stavov počas roka (odstávky, výpadky meracích prístrojov) možno konštatovať, že priemerný tepelný tok potrebný na chod kolóny a predohrev suroviny do kolóny je v rozmedzí 8-10MW. Takýto tepelný tok musí dodať reboilovaciemu prúdu kolóny príslušná pec, ale podľa nám dostupnému meranému prietoku vykurovacieho plynu do pece a jeho zloženia a výhrevnosti je pec schopná zabezpečiť priemerný výkon iba v rozmedzí 5-7MW.



Obrázok č. 1 : Priebehové krivky premenlivosti tepelných tokov spolu s ich relatívnou odchýlkou pre obdobie jeden rok

Na Obr. 1 možno pozorovať, že relatívny rozdiel týchto dvoch tepelných tokov sa celoročne pohybuje priemerne v rozmedzí 2-4MW, čo predstavuje priemerne okolo 40%. Výpočty na základe dostupných údajov o teplote a zložení odchádzajúcich spalín indikujú účinnosť pece okolo 90 %, čo odpovedá predpokladu chybného merania prietoku vykurovacieho plynu. Presné vysvetlenie tohto javu bude predmetom ďalších konzultácií a výpočtov.

Záver

Po vykonaní doterajších analýz bude najbližším plánom práce v spolupráci so Slovnaft a.s. vykonať obhliadku daných kolón a pecí priamo na prevádzkach, kde sa pokúsime získať ďalšie údaje a informácie potrebné pre výpočty.
Ďalší postup bude zahŕňať riešenie problematiky siete vykurovacích plynov v podniku a teplárne. Cieľom bude zistiť, nakoľko by náhrada pecí ovplyvnila celkovú bilanciu vykurovacích plynov v podniku a následne navrhnúť riešenie v prípade, že by vykurovací plyn ostával v podniku prebytočný. V rámci bakalárskej práce sa okrem uvedenej problematiky budeme venovať aj návrhovým výpočtom nových varákov pre kolóny.

Literatúra

[1] *Technologický reglement trvalej prevádzky Redestilácia reformátu*, Slovnaft, a.s., Bratislava, 2007
[2] *Technologický reglement trvalej prevádzky Extrakcia a delenie aromátov*, Slovnaft, a.s., Bratislava, 2007
[3] Langfelder a kolektív : Energetika chemického a potravinárskeho priemyslu, STU Bratislava, 1992, ISBN 80-05-00998-4
[4] Bafrncová S., Šefčíková M., Vajda M.: Chemické inžinierstvo : Tabuľky a grafy, STU Bratislava, 2000, ISBN 80-227-1304-X

MODELOVANIE DELENIA C3 FRAKCIE V RAFINÉRII

Furda P., Variny M.

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

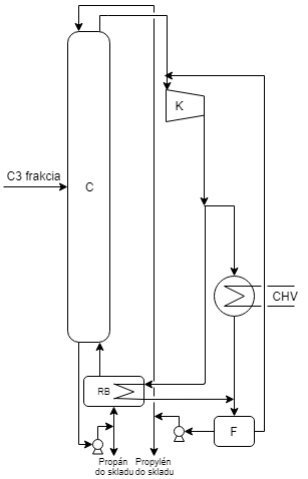
patrick.furda@gmail.com

Úvod

Delenie C3 frakcie rektifikáciou patrí medzi energeticky náročné procesy vzhľadom na veľmi nízku relatívnu prchavosť zmesi propán - propylén. Petrochemická technológia, pre ktorú je produkt delenia C3 frakcie - propylén - určený, vyžaduje jeho vysokú čistotu (>99,5 % hmot.), čo v prípade konvenčného spôsobu delenia C3 frakcie vedie k zariadeniam pozostávajúcim z veľkého množstva deliacich etáží a operujúcich pri vysokom refluxnom pomere. [1] Rafinéria Slovnaft, a.s. v Bratislave delí C3 frakciu na dvoch výrobných jednotkách: na Etylénovej jednotke a na VJ Fluidný katalytický krak (ďalej FCC). Etylénová jednotka disponuje teplom využiteľným v procese delenia C3 frakcie, a preto je delenie C3 frakcie na Etylénovej jednotke vykonávané konvenčným spôsobom. Technologickým riešením na VJ FCC je náhrada konvenčného varáku a kondenzátora tepelným čerpadlom s kompresným systémom poháňaným kondenzačnou parnou turbínou. [2] Predmetom tohto príspevku je zostavenie všeobecného matematického modelu v prostredí programu MATLAB schopného predpovedať zmeny v kvalitatívnych a kvantitatívnych vlastnostiach jednotlivých prúdov systému s tepelným čerpadlom v závislosti od charakteru nástreku a následná verifikácia získaných dát použitím reálnych prevádzkových a dizajnových údajov. Takto zostavený model bude následne integrovaný do modelu popisujúceho VJ FCC a využívaný pre získavanie údajov o limitáciách prevádzkovania VJ FCC.

Experimentálna časť

Kompresor tepelného čerpadla (K) komprimuje pary z hlavy kolóny. Časť vystupujúceho prúdu z kompresora je kondenzovaná v reboileri kolóny (RB) a časť v kondenzátore, kde ako chladiace médium slúži chladiaca voda (CHV). Kondenzát je expandovaný vo flashovej nádrži (F) na tlak na hlave kolóny. Plynná časť je vedená na opätovnú kompresiu a kvapalná je čerpaná refluxným čerpadlom späť na hlavu kolóny a ako produktový prúd. Kondenzačné teplo odovzdané vo varáku slúži na ohrev a odparenie destilačného zvyšku. [3] Navrhnutý matematický model rieši entalpické a materiálové bilancie popísaného systému v súlade s termodynamikou fázových rovnováh na jednotlivých etážach deliacej kolóny [4], pričom vstupnými hodnotami pre výpočet sú hmotnostný tok a zloženie nastrekovanej C3 frakcie a želaná čistota destilátu a destilačného zvyšku. Model poskytuje informácie o hmotnostných tokoch všetkých zobrazených prúdov, tepelných tokoch v jednotlivých výmenníkoch tepla a potrebného príkonu na kompresné zariadenia. Za účelom verifikácie správnosti navrhnutého modelu boli vyhodnotené prevádzkové údaje

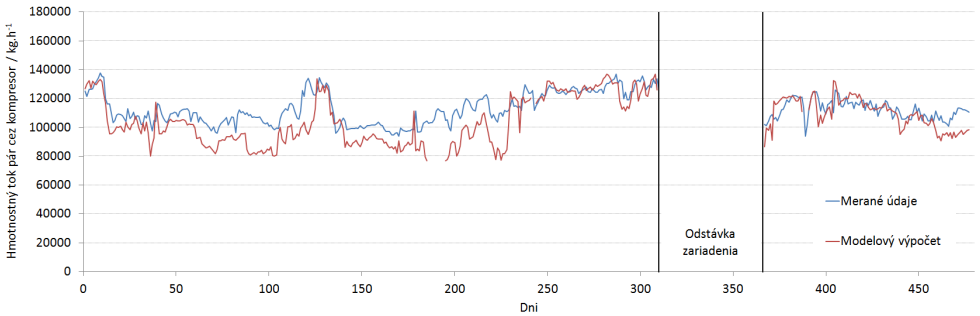


Obr. 1: Zjednodušená schéma Propylénovej sekcie VJ VCC

Propylénovej sekcie VJ FCC za približne 1,5 - ročné obdobie a porovnané s nameranými prevádzkovými dátami za rovnaké obdobie, pričom porovnávacím parametrom bol hmotnostný tok pár stláčaných kompresorom tepelného čerpadla, nakoľko ten je kontinuálne meraný. Zvolená čistota produktového prúdu pre výpočet bola 99,5% hmot.

Výsledky a diskusia

Dobrú koreláciu nameraných a modelom určených prevádzkových parametrov zobrazuje Obr. 2. Ako možno na priebehu kriviek grafu pozorovať, modelové dáta vierohodne kopírujú namerané údaje pri vyššom zaťažení, t. j. pri prietoku komprimovaných pár nad 100 t/h. Pri nižšom zaťažení deliacej sekcie sa kompresor tepelného čerpadla dostáva do režimu antipumpážnej ochrany [2], čo má za následok umelé zvýšenie prietoku cez kompresor. Významnú odchýlku medzi modelovou a nameranou hodnotou (cca 40 t/h) je možné pozorovať v 121. deň merania. Vzhľadom k dostupným informáciám sa predpokladá, že v tomto období boli uskutočnené záťažové testy systému zamerané na zistenie dosiahnuteľnej čistoty propylénu pri súčasne nižšom nástreku do kolóny. Vzhľadom ku nameranému prietoku stláčaných pár bola určená čistota propylénu počas záťažového testu na 99,86% hmot.



Obr. 2: Porovnanie nameraných a modelom vypočítaných prevádzkových dát za zvolené obdobie

Záver

V prostredí programu MATLAB bol navrhnutý a otestovaný matematický model základných zariadení Propylénovej sekcie VJ FCC. Model dosahuje uspokojivú zhodu a môže byť ďalej využitý pre ďalšie skúmanie odoziev systému na zmeny v charaktere nástreku a zaťaženia systému. Ako bolo ukázané, je nevyhnutné do modelu zahrnúť kapacitné obmedzenia, predovšetkým pre kompresor tepelného čerpadla a refluxné čerpadlo a zároveň posúdiť vplyv iných faktorov, napr. kvality pary vstupujúcej do kondenzačnej turbíny poháňajúcej kompresor tepelného čerpadla. Skúmanie vplyvu vymenovaných a ďalších faktorov je predmetom ďalšieho štúdia.

Literatúra

[1] Demirel, Y. *Thermodynamic Analysis of Separation Systems.* In: Papers in Thermal Mechanics, **2004**, 39, 3897-3942

[2] Variny, M.; Blahušiak, M.; Mierka, O.; Kováč, N. *Analysis of energy effectiveness of C3 fraction splitting techniques implemented in Slovnaft refinery*. In: Proceedings of the 4th International Conference on Chemical Technology, Mikulov, Česká republika, **2013**, 78-82

[3] Fonyo, F.; Benkö, N. *Comparison of various heat pump assisted distillation configurations.* In: Trans. IChemE, **1998**, 76, 348-360

[4] Perry, R. H. et al. *Physical and Chemical Data.* In: Perry's Chemical Engineers' Handbook - 7th Edition, London, McGraw - Hill Professional, **1997**

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ VLASTNOSTI A STABILITA SUSPENZIÍ GRAFÉN OXIDU V IÓNOVEJ KVAPALINE

Bc. Dáša Paulenová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, *dasa.paulenova@gmail.com*

Úvod

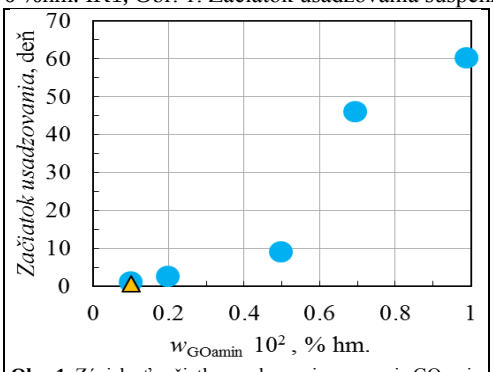
Grafén oxid (GO) je dvojrozmerný materiál pripravený chemickou oxidáciou grafitu. Pozdĺžny rozmer vločiek GO je od stoviek nm až po desiatky µm no ich hrúbka v prípade jednovrstvových vločiek je iba niekoľko nm. Hlavnými funkčnými skupinami GO sú hydroxylové, kaboxylové a epoxidové skupiny lokalizované najmä na hranách nanočastíc. Prítomnosť polárnych funkčných skupín robí GO hydrofilným na rozdiel od hydrofóbneho grafénu. Vďaka prítomnosti afinitných skupín má GO vysokú absorpčnú kapacitu. Hydrofóbne iónové kvapaliny (IK) sú zaujímavými rozpúšťadlami a ich kombinácia s GO by mohla byť zaujímavá. Problémom je, že GO sa nedá dispergovať v hydrofóbnych rozpúšťadlách ani IK za vzniku stabilných suspenzií. Určitý pokrok sa dosiahol modifikáciou povrchu GO naviazaním hydrofóbnych skupín [1]. Cieľom práce je pripraviť stabilné suspenzie modifikovaných GO v rozpúšťadlách s fosfóniovou IK a charakterizovať ich fyzikálno-chemické vlastnosti a stabilitu.

Experimentálna časť

Pripravili sa suspenzie GO modifikovaného naviazaním dodecylamínu (GOamin, Graphenea) dispergovaním v rozpúšťadle zloženom zo 70 %hm. fosfóniovej IK Cyphos IL-104 (IK1) a dodekánu. Suspenzia sa homogenizovala 30 min v ultrazvukovej vaničke (200 W, Kraintek K-12LE). Viskozita suspenzie, μ, sa merala reometrom Kinexus Pro (Malvern). Efektívna stredná hodnota veľkosti nanočastíc (NČ), d, sa merala dynamickým rozptylom laserového lúča (DLS) Zetasizer Nano-ZS (Malvern). Kinetika usadzovania sa hodnotila pomocou relatívnej výšky čírej vrstvy na vrchu suspenzie. Za začiatok usadzovania sa považovalo prvé pozorovanie čírej vrstvy.

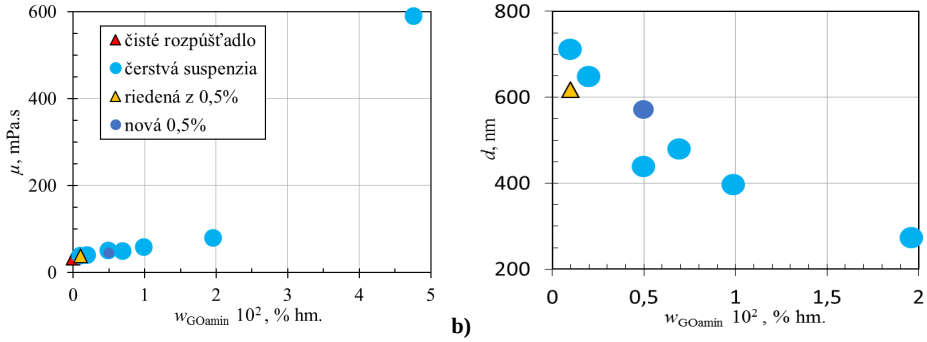
Výsledky a diskusia

Modifikácia GO dodecylamínom umožnila prípravu pomerne stabilných suspenzií v rozpúšťadle so 70 %hm. IK1, Obr. 1. Začiatok usadzovania suspenzie, čiže tvorby čírej vrstvy rozpúšťadla na vrchu suspenzie, je dobrou mierou jej stability. So zvyšovaním hmotnostného zlomku NČ sa prekvapujúco zvyšoval čas začiatku usadzovania, čiže stabilita suspenzie (obr. 1). Nad asi 0,5 %hm. je stabilná viac ako mesiac a po premiešaní je homogénna, resp. v pohybe bude asi stabilná. Suspenzia so 4,8 %hm. GOamin-u už bola výrazne viskóznejšia, Obr. 2a a 3., až pastovitá a nenewtonovská, Obr. 4. Ďalším prekvapením bolo významné znižovanie efektívneho priemeru NČ v suspenzii so zvyšovaním hmotnostného zlomku NČ, Obr. 2b, hoci postup prípravy suspenzie bol rovnaký. Pravdepodobne to súvisí so zvýšenou frekvenciou vzájomných nárazov NČ, čím dochádza k ich dezintegrácii. Spočiatku sa zvyšovanie stability suspenzie dávalo do súvisu



Obr. 1. Závislosť začiatku usadzovania suspenzie GOamin v rozpúšťadle so 70 %hm. IK1 v dodekáne nasýtenom vodou od hmotnostného zlomku GOamin-u v suspenzii.

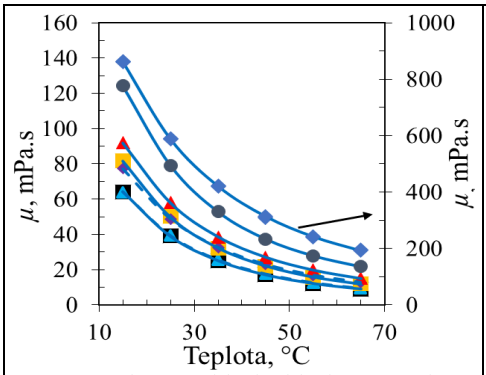
so zmenšovaním veľkosti NČ. Ukázalo sa však, že nariedením čerstvej 0,5 % suspenzie na 0,1 %hm. sa získala suspenzia s menšími časticami no jej stabilita sa nezvýšila. Podobne, predĺženým pôsobením ultrazvuku pri príprave 0,1 %hm. suspenzie sa napriek menším NČ nezvýšila stabilita suspenzie. Naznačuje to, že zvýšenie stability súvisí s vytváraním priestorových štruktúr NČ v dôsledku ich interakcií. Poukazuje na to aj pastovitosť suspenzie so 4,8 %hm. NČ.



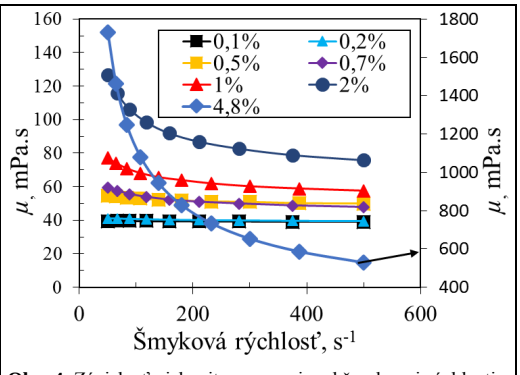
a) b)

Obr. 2. Závislosť vikozity suspenzie GOamin v rozpúšťadle so 70 %hm. IK1 v dodekáne nasýtennom vodou pri šmykovej rýchlosti 400s^{-1} (a) a strednej hodnoty efektívneho priemeru nanočastíc GOamin v suspenzii (b) od hmotnostného zlomku GOamin-u v suspenzii pri 25°C.

Teplotné závislosti viskozity suspenzií možno s dobrou priliehavosťou korelovať Litovitzovou rovnicou, Obr. 3. Závislosť viskozity od šmykovej rýchlosti pri suspenziách s hmotnostným zlomkom od asi 0,5 %hm. poukazuje na ich nenewtonovské a pseudoplastické chovanie, Obr. 4.
Pripravili sa stabilné suspenzie GOamin-u v rozpúšťadle s IK1, ktoré umožnia testovať ich aplikáciu v separáciách. Výskum modifikácií GO bude pokračovať. Aplikovateľnosť stabilných suspenzií NČ je širšia, napr. v elektronike a energetike (solárne systémy).



Obr. 3. Teplotné závislosti viskozity suspenzií pri šmykovej rýchlosti 400s^{-1}. Plné aj prerušované čiary sú korelované podľa Litovitzovej rovnice.



Obr. 4. Závislosť viskozity suspenzie od šmykovej rýchlosti pri teplote 25°C.

Poďakovanie: Výskum bol podporený projektom APVV-15-0494. Ďakujem Ing. Štefanovi Schlosserovi, CSc za odbornú pomoc.

Literatúra

1. Henderson, R., *Physical and Extraction Properties of Nanoparticle Suspensions in Ionic Liquid*, in *Department of Chemical and Process Engineering*. 2018, Univ. Strathclyde, Glasgow. 50 p. Experments done at STU Bratislava.

MODELOVANIE ENERGETICKÉHO HOSPODÁRSTVA A SEPARAČNEJ ČASTI VÝROBNE ALKYLÁTU

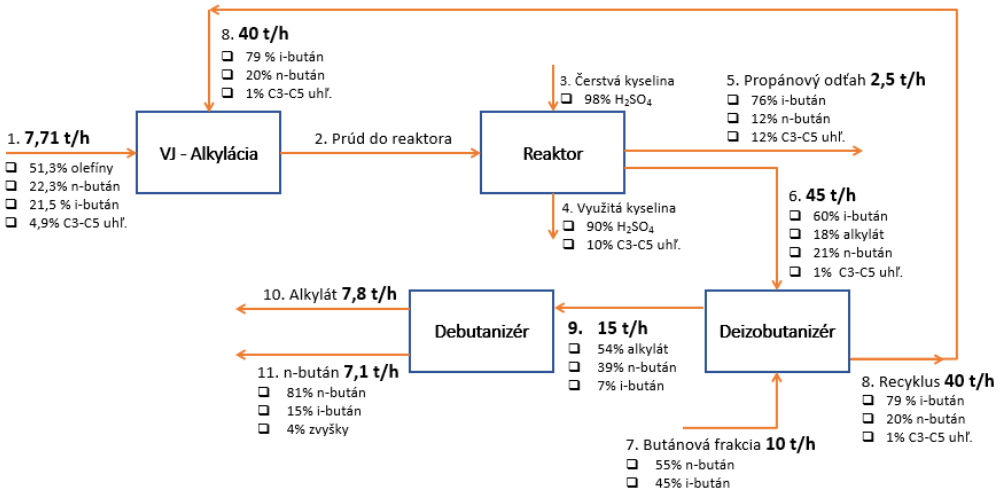
Ladislav Švistun, Miroslav Variny

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

ladislav.svistun@gmail.com

Výroba benzínu s vysokým oktánovým číslom patrí medzi hlavné procesy rafinérie. Alkylačná jednotka je jej dôležitou súčasťou, pretože v alkylačnom procese reagujú C_3-C_4 nenasýtené uhľovodíky (olefíny) s izobutánom za vzniku alkylátu, ktorý je bohatý na vysokooktánové zložky. Izobután sa privádza v nadbytku približne 8,5:1 voči olefínom, aby sa v reaktore potlačili neželané polymerizačné reakcie. Reakcia môže prebiehať aj pri vysokých teplotách bez katalyzátora, ale komerčne dôležité sú nízkoteplotné alkylácie používajúce ako katalyzátor kyselinu sírovú alebo kyselinu fluorovodíkovú. Táto metóda je využívaná od roku 1940 až dodnes vo viac než 700 rafinériách na celom svete [1]. Nedávno patentovaná metóda ISOALKY^{TM} (2016) na katalýzu procesu využíva iónové kvapaliny – soli v kvapalnom stave. Výhodou je 400-krát menšia spotreba katalyzátora, menší reakčný čas, väčší výťažok a selektivita želaných produktov. Nezanedbateľným benefitom je aj menšia záťaž na životné prostredie, pretože nie je potrebná regenerácia kyseliny. V súčasnosti je táto technológia ešte vo fáze vývoja.

Cieľom práce bolo zbilancovanie hlavných uzlov výrobnej jednotky a následné modelovanie zmeny delenia alkylátu v separačnej časti za účelom zefektívnenia výroby. Materiálová bilancia sa vypracovala na základe údajov z alkylačnej jednotky vo firme Slovnaft, a.s. v Bratislave, kde sa ako katalyzátor používa kyselina sírová. Použité údaje o množstvách hlavných vstupných a výstupných prúdov a ich zložení boli dostupné z reglementu danej prevádzky. Hmotnostné toky medziproduktov a recyklového prúdu boli dopočítané tak, aby boli zachované celkové aj čiastkové materiálové bilancie v celom procese po prúdoch aj po zložkách. Výrobná jednotka má produkovať 7,8 t/h alkylátu s požadovanou čistotou, ktorú je treba dosiahnuť potrebnými separačnými procesmi. Práve tieto separačné procesy tvoria 40%-70% prevádzkových nákladov v ropnom priemysle [4].



Obr. 1: Stručná schéma výrobnej jednotky alkylácie

Z Obr.1 je zrejmé, že i-bután je privádzaný do reaktora v nadbytku a teda jeho veľká časť nezreagovala. Za reaktorom je preto zaradená rektifikačná kolóna deizobutanizéra (ďalej len DIB), kde sa nezreagovaný i-bután oddeľuje na hlave kolóny a recirkuluje späť do reaktora. Aby proces prebiehal kontinuálne, zreagované množstvo i-butánu sa dopĺňa prúdom butánovej frakcie (viď. Obr.1, Prúd 7). Zvyšok z DIB obsahuje n-bután a alkylát a celá zmes tvorí surovinu do debutanizéra (ďalej len DEB) a v ňom sa oddeľuje alkylát [2].

V prvom kroku sa modeloval DIB s prijatím niektorých zjednodušujúcich predpokladov. Ako prvý predpoklad je model separácie dvojzložkovej zmesi namiesto skutočnej trojzložkovej. Ako dve zložky boli zvolené i-bután (zložka A), ktorá sa delí od zmesi n-bután + alkylát (zložka B).Ďalším predpokladom je platnosť stavovej rovnice ideálneho plynu. Z materiálovej a entalpickej bilancie DIB zostavenej na základe predpokladov vyplýva, že na vykurovanie varáka je spotreba 0,4MPa pary z podniku 11,1 t/h. Kolóna DEB oddeľuje hlavný produkt – alkylát. V privádzanej zmesi je už iba nepatrné množstvo i-butánu a preto sa zanedbáva jeho vplyv na tlak nasýtených pár. Alkylát je v ďalšom výpočte považovaný za čistý izooktán. Relatívna prchavosť tejto zmesi je až 4,5-krát vyššia ako v DIB. Na ohrev vo varáku sa využíva okolo 2,7 t/h pary o tlaku 1MPa z celopodnikovej siete. Model zahŕňa aj výpočet údajov o počte etáží a ich priemere, vypočítané hodnoty korešpondujú s údajmi z reglementu.

Na Obr.2 je navrhnutá alternatívna možnosť delenia alkylátu: V rektifikačnej kolóne dealkylyzéra (DEA) sa oddelí alkylát (B) od zmesi n-bután a i-bután (A). V tomto separačnom zariadení sa musí klásť dôraz na kvantitu a kvalitu oddeleného produktu. Výpočtová spotreba 1MPa pary vo varáku je 8,5 t/h. Destilát obsahuje i-bután a n-bután, odchádza z hlavy DEA a tvorí nástrek do ďalšej kolóny deizobutanizéra*. V deizobutanizéri* sa dosahuje požadovaná čistota i-butánu do recyklového prúdu. Butánová frakcia sa pridáva až v tomto deliacom stupni. Deliť i-bután od n-butánu je energeticky náročný proces, pretože majú veľmi blízke teploty varu. Za cieľom ušetriť značnú časť nákladov na tento proces sa ako možné riešenie ukazuje zavedenie tepelného čerpadla (MVR – Mechanical Vapour Recompression). Vystupujúce pary z hlavy deizobutanizéra* budú nasávané kompresorom, ktorý zvýšením tlaku pár umožní využiť kondenzačné teplo destilátu na ohrev varáku [3].

Obr. 2: Alternatívna možnosť delenia alkylátu

Porovnaním výhodnosti oboch separačných metód došlo k záveru, že alternatívna metóda prevádzky naznačuje možnosť ušetriť 40 kiloton 0,4MPa pary z celopodnikovej siete za cenu nákladov 4 GWh elektrickej energie za rok. Súčasťou riešenia by musel byť kompresor, nový výmenník tepla a čerpadlo. Potrebná investícia sa orientačne pohybuje v miliónoch €, preto návratnosť by sa mohla pohybovať do niekoľkých rokov. Upresňovanie navrhnutého modelu a zakomponovanie ďalších reálnych a dizajnových parametrov bude predmetom bakalárskej práce.

Literatúra

[1] N. García; María J. Fernández-Torres; José A. Caballero; Simultaneous environmental and economic process synthesis of isobutane alkylation, Journal of Cleaner Production, vol. 81, 2014, 280

[2] A.E. Nurmakova; E.N. Ivashkina; E.D Ivanchina; I.A. Dolganov; S.S. Boychenko; Predicting Alkylate Yield and its Hydrocarbon Composition for Sulfuric Acid Catalyzed Isobutane Alkylation with Olefins Using the Method of Mathematical Modeling, 16th International Scientific Conference "Chemistry and Chemical Engineering in XXI century" in Tomsk, 2015, 54-64

[3] Z. Fonyo; N. Benkö; Comparison of various heat pump assisted distillation configurations, Trans. IChemE, vol. 76, 1998,348-360

[4] Jozef Markoš; Pavol Steltenpohl; Separačné procesy II, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave v Slovenskej chemickej knižnici, 2017, 1-2

MODELOVANIE EXTRAKČNEJ DESTILÁCIE KYSELINY OCTOVEJ Z JEJ VODNÉHO ROZTOKU

Šárka Jánošíková, Pavol Steltenpohl

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

svandovasarka@gmail.com

Úvod

V roku 2015 predstavoval svetový trh s kyselinou octovou 13 miliónov ton čistej kyseliny. Predpokladá sa, že toto číslo sa zväčší približne na 16 miliónov ton do roku 2020 [1]. Kyselina octová sa používa na výrobu vinylacetátu, anhydridu kyseliny octovej, kyseliny tereftalovej, kyseliny acetyl salicylovej, esterov a je dôležitá pre farmaceutický a potravinársky priemysel.

Technológia výroby kyseliny octovej je možno najrozmanitejšia spomedzi všetkých hlavných priemyselných výrob organických chemikálií. Žiadnu inú chemikáliu nie je možné vyrábať v takom objeme a toľkými rôznymi spôsobmi ako kyselinu octovú. Avšak karbonylácia metanolu, ktorá predstavuje viac ako 65% celkovej svetovej produkcie kyseliny octovej, sa stala dominantným spôsobom jej výroby [2]. Ďalšou, často využívanou metódou výroby kyseliny octovej je parciálna oxidácia etanolu.

Karbonylácia metanolu je opísaná rovnicou(1) a oxidácia etanolu je uvedená v rovnici (2).

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH \quad (1)$$

$$CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O \quad (2)$$

Obe spomínané reakcie môžu prebiehať v kvapalnej fáze a preto je vo výrobe kyseliny octovej dôležitým krokom jej separácia z vodného roztoku. Na oddelenie kyseliny octovej a vody sa zvyčajne používa destilácia. Avšak táto separačná metóda je sprevádzaná problémami a to hlavne tým, že pri veľkej koncentrácii kyselina octová vytvára diméry, kvôli ktorým je znemožnená destilácia kyseliny octovej z vody s cieľom dosiahnutia vysokej čistoty kyseliny octovej. Diméry boli detekované v parách kyseliny octovej pri teplote 120°C a taktiež v čistej kyseline octovej [3]. Jednou z metód ako sa dosiahne účinná separácia kyseliny octovej a vody je extrakčná destilácia.

Cieľom našej práce je vytvoriť čo najpresnejší model zariadenia na extrakčnú destiláciu kyseliny octovej a porovnať ho so zjednodušujúcim McCabe-Thieleho modelom. Pri destilácii, všeobecne, sa dosahuje rovnováha medzi kvapalnou a plynnou fázou, ktorú môžeme opísať rozšíreným Raoultovým zákonom, rovnica (3).

$$P \cdot y_i = P_i^{\theta} \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad (3)$$

Kde:

- i= číslo i-tej zložky v systéme
- P je celkový tlak v sústave [Pa]
- P_i^{θ} je tlak nasýtených pár i-tej zložky [Pa]
- y_i je mólový zlomok plynnej fázy [-]
- x_i je mólový zlomok kvapalnej fázy [-]

Model McCabe-Thieleho uvažuje, že na jednotlivých etážach rektifikačnej kolóny je rovnaký látkový tok zložiek, nepočíta s tepelnými stratami a predpokladá, že zjavné teplá a výparné entalpie jednotlivých zložiek sa na jednotlivých etážach približne rovnajú.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sme porovnávali zjednodušený model zostrojený na základe predpokladov McCabe-Thieleho metódy a model bez zjednodušení, ktorý bral do úvahy aj energetické bilancie v jednotlivých častiach rektifikačnej kolóny.

Rovnice materiálovej bilancie uvedené v rovniciach (4) až (8) pre jednotlivé bilancované miesta majú tvar:

1. Delič za kondenzátorom:

$$-(\dot{n}_D+\dot{n}L,n)\cdot x_{n,i}+\dot{n}\cdot V,_{n+1}\cdot y_{n+1}=0 \qquad n=1 \qquad (4)$$

2. Nástreková etáž extrahovadla:

$$\dot{n}L,_{n-1}\cdot x_{n-1,i}-\dot{n}V,_n\cdot y_{n,i}-\dot{n}L,_n\cdot x_{n,i}+\dot{n}V,_{n+1}\cdot y_{n+1,i}+\dot{n}S\cdot x_{i,S}=0 \qquad n=S \qquad (5)$$

3. Nástreková etáž suroviny:

$$\dot{n}L,_{n-1}\cdot x_{n-1,i}-\dot{n}V,_n\cdot y_{n,i}-\dot{n}L,_n\cdot x_{n,i}+\dot{n}V,_{n+1}\cdot y_{n+1,i}+\dot{n}F\cdot x_{i,F}=0 \qquad n=F \qquad (6)$$

4. Varák kolóny:

$$\dot{n}\cdot L,_{n-1}\cdot x_{n-1,i}-\dot{n}\cdot V,_n y_{n,i}-\dot{n}\cdot W x_{n,i}=0 \qquad n=N \qquad (7)$$

5. Zvyšné etáže kolóny:

$$\dot{n}\cdot L,_{n-1}\cdot x_{n-1,i}-\dot{n}\cdot V,_n\cdot y_{n,i}-\dot{n}\cdot L,_n\cdot x_{n,i}+\dot{n}\cdot V,_{n+1}\cdot y_{n+1,i}=0 \qquad (8)$$

kde indexom n značíme jednotlivé bilančné miesta, S je poloha nástreku extrahovadla, F je poloha nástreku suroviny a N je počet bilancovaných miest a tým pádom aj poloha varáka v kolóne.

Vzťah medzi zložením rovnovážnej kvapalnej a parnej fázy získame úpravou rozšíreného tvaru Raoultouvho zákona (rovnice (3)) na tvar rovnice (9), kde je veličina K_i rovnovážnym pomerom.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = P_i^{\theta} \cdot \gamma_i / P \qquad (9)$$

Hodnoty aktivitných koeficientov pre jednotlivé zložky počítame na základe modelu dodatkovej Gibbsovej energie UNIQUAC [4] .

Pre presnejší model použijeme ako rovnice materiálovej bilancie tak aj rovnice energetickej bilancie, pričom jednotlivé členy tejto rovnice získame ako súčin toku látkového množstva a príslušnej mólovej entalpie. V modeli s energetickými bilanciami nám pribudne v rovnici pre varák kladný člen Q_p-dodané teplo a v prvej rovnici nám pribudne záporný člen Q_k-kondenzačné teplo.

Literatúra

[1] Vidra, A.; Németh, Á.; Period. Polytech., Chem. Eng. **2018**, 62(3), 245-256.
[2] ICIS https://www.icis.com/resources/news/2007/10/31/9074780/acetic-acid-production-and-manufacturing-process/, 31 October 2007, platné k 18.10.2018
[3] https://en.wikipedia.org/wiki/Acetic_acid, platné k 18.10.2018
[4] Abrams, S. D.; Prausnitz, M. J., AIChE J., **1975**, 21(1), 116-128.

MODELOVANIE SPLYŇOVAČA DREVNÉHO ODPADU A JEHO INTEGRÁCIA DO PAPIERNE SO SPLYŇOVAČOM ČIERNEHO LÚHU

Michal Hruška, Miroslav Variny

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1

xhruska@stuba.sk

Úvod

Pri procese výroby papiera vyprodukujú papierne veľké množstvo biomasy vo forme odpadov s veľkou energetickou hodnotou. Tieto odpady sú produkované vo všetkých stupňoch výroby – príprava dreva, výroba papiera, regenerácia chemikálií, čistenie odpadových vôd. Pri väčšine druhov odpadov je potom zavedená regenerácia energií, čím sa môžu znížiť energetické nároky papierne až o 50 % [1].

Najväčšími zdrojmi energie vo forme biomasy sú v papierni čierny lúh a drevný odpad. Vo väčšine prípadov sa tieto zdroje energie spaľujú kotloch, pričom uvoľnená energia je využitá na kogeneračnú výrobu elektrickej energie a tepla. Tieto procesy premeny energie v papierenskom priemysle majú potenciál vyšších účinností, nižších kapitálových nákladov a bezpečnejšej prevádzky oproti podobným procesom spracovávajúcim fosílne palivá [2]. Stále sa však hľadajú spôsoby efektívnejšieho využitia týchto zdrojov surovín a zároveň aj spôsoby znižovania emisií z daných procesov [3]. Jedným z týchto spôsobov využitia biomasy je jej splyňovanie.

Splyňovaním čierneho lúhu sme sa zaoberali už vo svojich predchádzajúcich článkoch [4], preto sa teraz zameriame na splyňovanie drevného odpadu v papierni. V súčasnosti už niekoľko splyňovačov drevných štiepok, pilín a drevného odpadu existuje, pričom ich inštalovaný výkon je zatiaľ do 15 MW [5,6]. Nakoľko drevný odpad obsahuje relatívne málo sírnych zlúčenín, tak výhodou splyňovania takejto biomasy je veľmi nízky alebo takmer žiadny obsah sírnych zlúčenín vo vzniknutom syntéznom plyne [7,8]. Preto pri splyňovaní takejto biomasy nie je potrebné čistenie plynu od sírnych zlúčenín, čím sa znížia investičné a prevádzkové náklady oproti splyňovaniu čierneho lúhu.

Cieľom tejto práce je namodelovať proces splyňovania drevného odpadu a navrhnúť využitie tohto zdroja energie.

Materiál a metódy

Veľká papiereň, produkujúca ročne medzi 0,5 a 0,75 mil. t papiera a celulózy, vyprodukuje priemerne 30 t/h drevného odpadu. Splyňovanie drevného odpadu bude modelované na základe údajov z iných zdrojov [8], pričom bude prevzatá materiálová bilancia procesu splyňovania a zloženie syntézneho plynu. Suchý syntézny plyn bude následne obsahovať v objemových percentách: 20 % CO, 17,5 % H_2, 1,5 % CH_4, 10,8 % CO_2 a 50,2 % N_2.

Väčšina článkov zaoberajúcich sa splyňovaním drevného odpadu uvažuje splyňovanie so vzduchom pri atmosférickom tlaku. Preto aj v našich výpočtoch budeme uvažovať tieto podmienky. Potom môžeme pre proces splyňovania zapísať aj rovnicu v tvare:

1 *biomasa* + 7,607 *vzduch* = 2,407CO + 2,079H_2 + 0,181CH_4 + 1,3CO_2 + 6,078N_2 + 0,158H_2O + 0,067 *koks* + 0,0547 *decht* (1)[8]

kde *biomasa* má stechiometrický vzorec $C_{4,643}H_{6,019}O_{2,368}N_{0,021}$, *koks* $C_{6,750}H_{1,970}O_{1,042}N_{0,023}$ a *decht* $C_{5,600}H_{6,930}O_{1,608}N_{0,005}$.

Výsledky a diskusia

Drevný odpad produkovaný papierňou má vlhkosť 20 %. Splynením 30 t/h drevného odpadu dostaneme 77,44 t/h syntézneho plynu, ktorý obsahuje 4,95 t/h vodnej pary (8,7 obj. %). Syntézny plyn odchádzajúci zo splyňovača má teplotu 290 °C. Nakoľko drevný odpad neobsahuje takmer žiadnu síru, pri jeho splynení teda vzniká pomerne čistý syntézny plyn (obsah sírnych zlúčenín 20 – 40 ppm) [5]. Ak bude použitý v spaľovacích procesoch, tak tento plyn nie je potrebné ďalej čistiť. Nakoľko vzniknutý syntézny plyn obsahuje značný podiel dusíka, ktorý zrieďuje horľavé plyny, tak jeho výhrevnosť je nízka, len 4,2 MJ/kg. Ak by sme tento plyn chceli použiť ako náhradu zemného plynu (ZP) v peci na vápno, tak jeho teplota horenia pri 15% nadbytku vzduchu by musela byť aspoň 1800 °C, čo je teplota horenia ZP v peci. Disponibilný syntézny plyn má však teplotu horenia len 1550 °C a teda nespĺňa danú podmienku. Z toho dôvodu sa plyn bez ďalšej úpravy môže použiť len na výrobu elektrickej energie a tepla jeho spaľovaním. Spálením syntézneho plynu v kotle možno vyrobiť 39,04 kg/s vysokotlakovej pary (6 MPa, 440 °C). Expanziou vysokotlakovej pary v protitlakovej parnej turbíne na strednotlakovú a nízkotlakovú paru v pomere 1:2 dokážeme vyrobiť 15 MW elektrickej energie už po zohľadnení vlastnej spotreby prevádzky (0,4 MW).

Záver

Splyňovaním drevného odpadu dokáže papiereň vyrobiť spálením vzniknutého syntézneho plynu približne 15 MW elektrickej energie a 120 MW tepelnej energie.

Syntézny plyn zo splyňovania drevného odpadu sa samozrejme dá využiť aj inými spôsobmi. Jedným z nich by bolo jeho využitie ako pomocné palivo v spalinovom kotle v procese splyňovania čierneho lúhu. Ďalšou možnosťou je aj separácia čistého vodíka, prípadne výroba metanolu alebo iných chemikálií.

Literatúra

[1] Gavrilescu, D. Energy from biomass in pulp and paper mills, Environ. Eng. Manage. J. **2008**, 7, 537-546.

[2] Bowyer, J.; Howe, J.; Guillery, P.; Fernholz, K. The US Pulp and Paper Industry: A Key Player in the Coming Bio-Revolution **2005**, Dovetail Partners, Inc.

[3] Farooq, A.; Khurram, M. S.; Rafiq, S.; Memon, S. A. Biomass gasification for energy generation: parametric investigation on continuous updraft Gasifier, J. Eng. Technol. **2017**, 6, 352-366.

[4] Variny, M.; Hruška, M.; Mierka, O. Comparative model study on black liquor IGCC versus modern recovery boiler incorporation into utility system of a paper mill, 6th International Conference on Chemical Technology ICCT **2018**.

[5] Nordenkampf, M. B.; Rauch, R.; Bosch, K.; Aichernig, C.; Hofbauer, H. Biomass CHP Plant Güssing – Using Gasification for Power Generation, Phuket **2003**.

[6] Birmingham Bio Power Plant, Nexterra **2016**.

[7] Wilk, V.; Kitzler, H.; Koppatz, S.; Pfeifer, C.; Hofbauer, H. Gasification of residues and waste wood in a dual fluidised bed steam gasifier, ICPS 10 Proceedings **2010**.

[8] Rao, M. S.; Singh, S. P.; Sodha, M. S.; Dubey, A. K.; Shyam, M. Stoichiometric, mass, energy and exergy balance analysis of countercurrent fixed-bed gasification of post-consumer residues, Biomass Bioenergy **2004**, 155-171.

ADSORPČNÉ SPRÁVANIE ZMESI ACETOFENÓN A 1 - FENYLETANOL

Marta Ostrihoňová

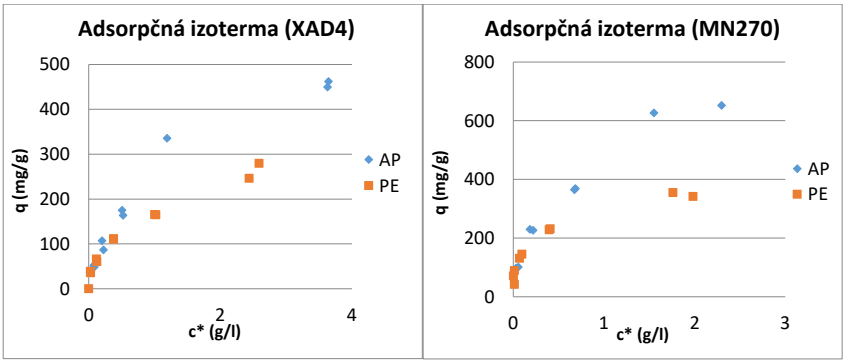
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

marta.ostrihonova@gmail.com

1-fenyletanol (1-PE) je hodnotná látka, ktorá sa vo vhodnej chirálnej forme dá použiť ako prekurzor pri syntéze rôznych arôm, parfémov, ochucovadiel a iných bioaktívnych molekúl. Jednou z možností jeho výroby je biotransformácia acetofenónu, čo umožňuje výrobu prírodného produktu s vyššou pridanou hodnotou oproti syntetickému analógu (pre špecifické použitie). V našom laboratóriu sa pri predchádzajúcom výskume vyselektoval mikroorganizmus umožňujúci dobrú konverziu a vysokú chirálnu čistotu 1-fenyletanolu [Homola et al., 2015]. Po skončení produkcie zostáva v zmesi zvyškový nezreagovaný acetofenón (AP). Ten je potrebné zo zmesi odstrániť, čo sa dá zrealizovať rôznymi separačnými postupmi. Odstrániť AP pomocou destilácie by bolo ekonomicky nevýhodné, pretože substrát a produkt majú takmer totožné teploty varu. Preto sme sa rozhodli nájsť iný spôsob separácie zmesi.

Jednou z najlepších alternatív je adsorpcia. Pri adsorpcii existujú viaceré typy interakcií medzi stacionárnou fázou a separovanou látkou. My sme overovali triedy adsorbentov, ktoré interagujú s molekulami adsorbátu prostredníctvom hydrofóbnych interakcií. Matricový materiál takýchto adsorbentov je ľahko substituovaný hydrofóbnymi skupinami. Tieto skupiny môžu byť pozostávať z napríklad z metylových, etylových, propylových, oktylových alebo fenylových skupín.

Po overení účinnosti hydrofóbnych adsorbentov sme vybrali jeden konkrétny, ktorého selektivita a adsorpčná kapacita bola vyhovujúca. Na Obr.1 sú pre ukážku zobrazené adsorpčné izotermy dvoch adsorbentov Macronet 270 (Purolite, PA, USA) a Amberlite XAD 4 (Dow Chemical, MI, USA) namerané pre jednozložkové zmesi.



Obr.1. Adsorpčná izoterma oboch adsorbentov pre jednozložkovú zmes AP a 1 - PE

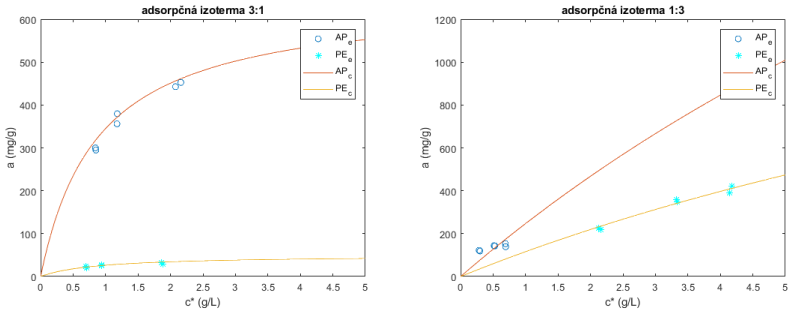
Naadsorbované množstvo acetofenónu aj 1 – fenyletanolu pre každú vzorku bolo vypočítané podľa rovnice 1:

$$q = \frac{(c^0 - c^*) \cdot V_L}{m_{ads}} \qquad (1)$$

kde c^0 je počiatočná koncentrácia látky vo vzorke, c^* je koncentrácia po adsorpcii, V_L je objem vzorky a m_{ads} je hmotnosť použitého adsorbenta.

Na základe výsledkov sme ako vhodnejší zvolili adsorbent Macronet 270. Je to hydrofóbny adsorbent s veľkosťou častíc okolo 500 µm a špecifickým povrchom 1100 m^2/g. Častice majú guľovitý tvar. Jeho štruktúru tvorí polystyrén presietený divinylbenzénom.

Ďalším krokom našej práce bolo nameraťna vybranom adsorbente adsorpčné izotermy pre dvojzložkové zmesi a následne ich opísať vhodným matematickým modelom. Pri plánovaní experimentov sme čerpali údaje a informácie z jednozložkovej adsorpcie. Boli použité zásobné roztoky s rôznymi pomermi AP:PE, konkrétne 1:3 a 3:1. Pri opise adsorpcie dvojzložkovej zmesi sme predpokladali kompetitívnu adsorpciu. Výsledky experimentov sú uvedené na Obr.2.



Obr.2. Adsorpčné izotermy pre dvojzložkové zmesi opísané vhodným matematickým modelom

Z jedno- a viaczložkových experimentov sme získali údaje potrebné na návrh kolónovej separácie, ktorá je našim ďalším cieľom. Chceli by sme navrhnúť proces, pri ktorom sa experimentálne overia naše doterajšie výsledky v procese kolónovej separácie. Taktiež sa budeme zaoberať procesom desorpcie a regenerácie adsorbenta po separačnom kroku.

Použitá literatúra

[1] Homola, P., Kurák, T., Illeová, V., & Polakovič, M. (2015). Cultivation of *Pichia capsulata* as a whole-cell biocatalyst with NADH-dependent alcohol dehydrogenase activity for R-1-phenylethanol production. *Food and bioproducts processing*, *96*, 126-132.

Poďakovanie

Práca vznikla s finančnou podporou grantu APVV-16-0111 Agentúry na podporu výskumu a vývoja Ministerstva školstva Slovenskej republiky.

ANALÝZA PROCESOV VÝROBY NIACÍNU

Bc. Anna Matejčíková
doc. Ing. Jozef Dudáš, PhD., vedúci práce

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

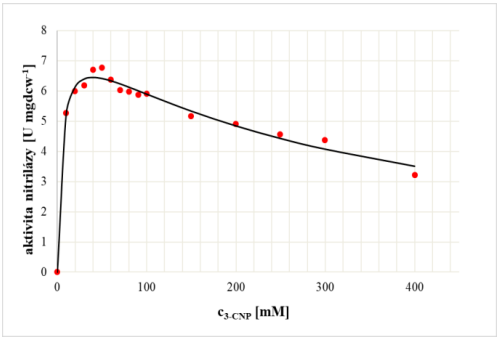
amatejcikova.cszs@gmail.com

Termín niacín je používaný pre kyselinu nikotínovú a jej deriváty, ktoré preukazujú rovnakú biologickú aktivitu ako kyselina nikotínová. Vitamín B3 patrí medzi dôležité výživové doplnky pre ľudí i zvieratá. Vzhľadom na znižujúcu sa nutričnú hodnotu potravín, je potrebné dodávať vitamíny externou formou. Jeho nedostatok spôsobuje rôzne fyzické a psychické ochorenia. [1]

Výroba niacínu prebieha buď chemickou cestou alebo enzýmovou syntézou. Enzýmovou syntézou možno vyrobiť nikotínamid, kyselinu nikotínovú, alebo oba produkty naraz, pričom ako substrát sa využíva 3-kyanopyridín. Cieľom tejto práce je analyzovať výrobu kyseliny nikotínovej pomocou enzýmu nitriláza bez tvorby vedľajšieho produktu nikotínamidu a následná separácia produktu.

Nitrilázy produkované kmeňom Noccardia globerula vykazujú pri vysokej koncentrácií 3-kyanopyridínu inhibíciu substrátom.[2] Preto sa sledoval vplyv koncentrácie na aktivitu enzýmu. Z experimentálnych údajov sme nelineárnou regresiou získali parametre rovnice opisujúcej rýchlosť reakcie.

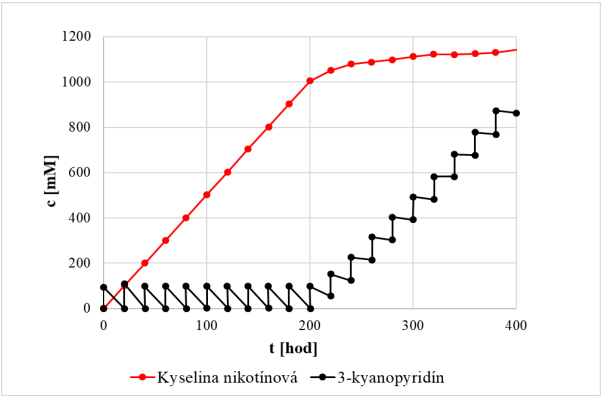
Kinetické parametre: K_M = 5,13 mM, V_{max} = 8,10 U.mg.$_{DCW}^{-1}$, K_s = 307,75 mM.



Obrázok 1 Vplyv koncentrácie substrátu na rýchlosť reakcie

Na obrázku č.1 je zobrazená závislosť aktivity enzýmu od koncentrácie 3-kyanopyridínu. Maximálna aktivita enzýmu sa dosiahne pri koncentrácií 50 mmol/l substrátu a so stúpajúcou koncentráciou 3-kyanopyridínu aktivita klesala. Z danej závislosti sa potvrdilo, že ide o inhibíciu substrátom.

Vzhľadom na inhibíciu substrátom je potrebné pridávať substrát postupne, s nižšou koncentráciou a v pravidelných dvadsať minútových intervaloch.



Obrázok 2 Akumulácia kyseliny nikotínovej a 3-kyanopyridínu v reakčnej zmesi

Na obrázku č.2 sú zobrazené priebehy koncentrácií substrátu a produktu. Počas prvých desiatich dávkovaní substrátu nebola pozorovaná žiadna inhibícia. Po prekročení koncentrácie substrátu 1 mol/l dochádzalo postupne k akumulácií 3-kynopyridínu, čo spôsobovalo zníženie rýchlosti produkcie kyseliny nikotínovej. Produkciu kyseliny môžeme maximalizovať využitím kaskády reaktorov, pričom na vstupe do prvého reaktora sa zvolí taká koncentrácia, pri ktorej sa neprejaví inhibícia substrátom, čiže 1 mol/l.

Rýchlosť enzýmovej syntézy kyseliny nikotínovej z 3-kyanopyridínu využitím kmeňa Nocardia globerula je oveľa vyššia, ako rýchlosť enzýmovej syntézy pri použití iných kmeňov (napr. Rhodoccocus rhodochrous J1). Vhodným dávkovaním, a následným využitím kaskády reaktorov dokážeme eliminovať vplyv substrátovej inhibície. Spôsob výroby niacínu touto cestou má perspektívu a bude predmetom ďalšieho výskumu.

Literatúra

[1] P. Bains, A. Clark, A. Lowey, and J. Soo, “A Green Process for Niacinamide Production A Green Process for Niacinamide Production,” 2013.

[2] N. Nand and S. Monica, “An improved nitrilase-mediated bioprocess for synthesis of nicotinic acid from 3-cyanopyridine with hyperinduced Nocardia globerula NHB-2,” pp. 1235–1243, 2011.

SLEDOVANIE VPLYVU TYPU A KONCENTRÁCIE SOLI NA ADSORPCIU MODELOVÝCH PROTEÍNOV NA MULTIMODÁLNY ADSORBENT CAPTO MMC

Eva Marková, Jana Adamíková

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

markova.evka7@gmail.com

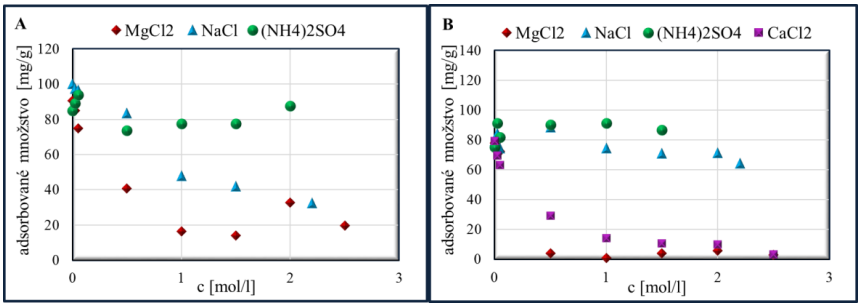
Multimodálne adsorbenty patria medzi relatívne nový typ chromatografických médií. Princíp fungovania týchto adsorbentov spočíva v ich schopnosti viazať cieľovú molekulu prostredníctvom rôznych typov interakcií. Na trhu je pomerne široká škála multimodálnych adsorbentov, pričom rozdiel medzi nimi tvorí hlavne štruktúra ligandu. Spôsob viazania cieľovej molekuly môže byť preto pri identických podmienkach pre rôzne adsorbenty odlišný. Komplexnosť multimodálnych médií si vyžaduje dôkladné štúdium, aby sme čo najlepšie porozumeli mechanizmu ich fungovania a mohli plne využiť potenciál tejto technológie. Viaceré výskumné skupiny [1], [2] sa zaoberali štúdiom týchto mechanizmov na experimentoch s modelovými proteínmi s adsorbentom Capto MMC. Zatiaľ však nebola publikovaná žiadna štúdia o vplyve typu soli na adsorpciu proteínov na multimodálny adsorbent. Jediným literárnym zdrojom, ktorý je k dispozícii a hovorí o danej problematike je abstrakt konferenčného príspevku [3]. Preskúmať vplyv typu soli je dôležité vzhľadom na to, že multimodálny adsorbent poskytuje aj hydrofóbne interakcie, ktoré výrazne ovplyvňuje typ soli. Práca nadväzuje na predchádzajúcu štúdiu [4], kde sa sledoval mechanizmus viazania sa proteínov na multimodálny adsorbent pri rôznych koncentráciách NaCl a rôznych hodnotách pH.

Experimenty boli zamerané na štúdium vplyvu typu a koncentrácie soli v adsorpčnom pufri v rozsahu od 0 do 2,5 mol/l na adsorpciu dvoch modelových proteínov. Skúmanými modelovými proteínmi boli BSA a lyzozým a skúmaným multimodálnym adsorbentom bol Capto MMC. Vo všetkých prípadoch sa ako adsorpčný pufor použil 50 mM acetátový pufor s pH 5. Sledoval sa vplyv chloridu sodného, chloridu horečnatého, síranu amónneho a chloridu vápenatého. Koncentrácia proteínu v jednotlivých vzorkách sa stanovovala na základe merania absorbancie spektrofotometrom pri vlnovej dĺžke 280 nm.

Hodnota izoelektrického bodu proteínu určuje, aký bude jeho celkový povrchový náboj pri danom pH roztoku. BSA má pI 4,7 čo znamená že v roztoku pri pH 5 je celkový náboj neutrálny resp. čiastočne záporný, naopak lyzozým s pI okolo 11,4 je pri pH 5 kladne nabitý. Adsorbent Capto MMC je katex, čo znamená, že jeho ligand obsahuje záporne nabité funkčné skupiny, ktorých úlohou je adsorbovať na seba kladne nabité častice. Vzhľadom na to, že proteín BSA aj adsorbent obsahujú záporne nabité časti, malo by medzi nimi dochádzať k elektrostatickému odpudzovaniu. Na obr. 1A vidieť, že proteín BSA sa napriek tomu adsorboval. Pri nízkej koncentrácii soli dochádzalo k adsorpcii iónovými väzbami, keďže hydrofóbne interakcie vyžadujú prítomnosť kozmotropickej soli. Prítomnosť iónových interakcií sa dá vysvetliť buď heterogénnym rozložením náboja na povrchu alebo lokálnym posunom pH (Donnanov efekt). Pri vyššej koncentrácii sa dá predpokladať aj hydrofóbne viazanie, ktoré potvrdzujú rozdiely v adsorbovanom množstve v závislosti od typu soli, keďže typ soli ovplyvňuje hydrofóbne interakcie.

Podľa obr. 1A aj 1B sa zdá, že koncentrácia síranu amónneho nemá žiadny vplyv na adsorpciu proteínov. Môže za to rozdielny mechanizmus viazania sa proteínov pri nízkej a pri vysokej

koncentrácii soli. Síran amónny je tzv. kozmotropická soľ, ktorá zosilňuje hydrofóbne väzby. To je dôvod prečo napriek zvyšujúcej sa koncentrácii, dochádza k adsorpcii vo vysokom množstve. Naopak silne chaotropické soli ako je $MgCl_2$ a $CaCl_2$, znižujú hydrofóbny efekt, čo následne bráni adsorpcii.



Obr. 1 Vplyv koncentrácie jednotlivých solí na adsorbované množstvo proteínu A)BSA a B)lyzozým

V ďalšej časti experimentov sa sledovali vsádzkové desorpcie s čerstvým adsorpčným pufrom, aby sa potvrdila reverzibilita multimodálnej adsorpcie. Desorpcia sa začala po fáze adsorpcie privedením čerstvého adsorpčného pufra. Z nameraných údajov (nie sú uvedené v abstrakte) je vidno, že pri spätnej desorpcii v prípade nízkej koncentrácie soli sa desorbuje menšia časť z naviazaných proteínov ako v prípade vysokej koncentrácie soli. Z toho sa dá usúdiť, že strmosť izotermy s narastajúcou koncentráciou soli klesá.

Z uvedených experimentov sme získali poznatky o vplyve solí s rôznymi choatropickými/kozmotropickými vlastnosťami na viazanie sa modelových proteínov BSA a lyzozýmu na multimodálny adsorbent Capto MMC. Dosiahnuté výsledky by sme chceli ďalej verifikovať na chromatografickej kolóne a tiež plánujeme vykonať ďalšiu sériu experimentov s multimodálnym adsorbentom Eshmuno HCX, o ktorom je zatiaľ publikovaných zanedbateľné množstvo prác.

Poď akovanie: *Práca vznikla s finančnou podporou projektu APVV-15-0227.*

Literatúra

[1] B. K. Nfor, M. Noverraz, S. Chilamkurthi, P. D. E. M. Verhaert, L. A. M. van der Wielen, and M. Ottens, "High-throughput isotherm determination and thermodynamic modeling of protein adsorption on mixed mode adsorbents," *J. Chromatogr. A*, 2010.

[2] T. Yang, G. Malmquist, B. L. Johansson, J. L. Maloisel, and S. Cramer, "Evaluation of multi-modal high salt binding ion exchange materials," *J. Chromatogr. A*, 2007.

[3] A. Becerra-Arteaga and J. Castano, "Hydrophobic salt effects in multimodal and ion exchange chromatography," in *Abstracts of Papers, 255th ACS National Meeting & Exposition, New Orleans, LA, United States, March 18-22, 2018 (2018), BIOT-287*, 2018.

[4] E. Marková, "Analýza interakcií proteínov s multimodálnym adsorbentom metódou plánovaného experimentu," in *19. celoslovenská študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou Chémia a technológie pre život*, 2018.

Jazyky

THE DARKEST MATERIAL ON EARTH

Richard Kondáš, Mgr. Zuzana Motešická, PhD

Faculty of Chemical and Food Technology STU, Bratislava

richardkondas10@gmail.com

Carbon nanotubes are becoming increasingly more attainable and more popular with technological progress. It was only a matter of time until the companies specializing in nanotechnology would come up with something extraordinary. Vanta-black is the darkest material known so far. It is made out of billions of nanotubes, tightly packed together on a metal surface. However, most of the material is made out of empty space.

Since its production, scientists have tried to find a use for Vanta in various fields of science. Vanta black is mainly used in space telescopes to filter out stray light, but the military have also become interested in this substance. Its properties enable it to be immediately implemented. Vanta-black is 10 times stronger than steel and has 10 times better conductivity than copper, even though it is 15 times lighter than steel. Unsurprisingly, Vanta-black gained popularity quickly, making scientists want to research it more and making it a popular investment. The future of this material is still unpredictable, however, because many potential practical applications are yet to be discovered. This is precisely what makes this material so special.

DEFICIENCY OF VITAMIN D AND DISEASE

Lea Ilavská, Ing. Michael Kenneth Lawson, PhD

Faculty of Chemical and Food Technology, STU Bratislava

ilavska.lea@gmail.com

In today's world D deficiency is still common. A great deal of the world's population, especially living in non-tropical part of the world, suffers from vitamin D deficiency. This deficiency is partially caused by poor diet, but it is believed that in many cases the deficiency is a result from low sunlight levels. A precursor to vitamin D is transformed by exposure to UVB radiation from sunlight and can be a good source of vitamin D when it is not obtained in the diet. Furthermore this source of vitamin D is controlled and can never be excessive. This case is particular relevant to people with little outdoor activity and so applies not only during winter months.

Vitamin D deficiency is linked to the treatment, progression and origin of several disorders including osteoporosis, rheumatoid arthritis, muscle weakness, multiple sclerosis, hypertension, diabetes and cancer. This widespread deficiency of vitamin D merits consideration of people and health professionals in order to increase the awareness of this problem among the others.

However, despite being recognised for many decades there is still much which is not understood about vitamin D and research studies have often given conflicting results.

APPLICATION OF VENOMS AS PAINKILLERS IN HUMAN MEDICINE

Dominik Hoppej, Mgr. Zuzana Motešická, PhD

Faculty of Chemical and Food Technology STU, Bratislava

dominik.hoppej@gmail.com

After success in the use of venoms in human medicine (tumour painting, antidiabetic drugs, anticoagulant drugs, etc.), there is a current interest in finding venom-derived painkillers. Currently used painkillers are not very efficient in quieting pain of patients with chronic pain or cancer. In 2006 a voltage gated sodium channel 1.7 was found, responsible for feeling pain. This channel is the first in the pain pathway. People who do not have this channel are unable to feel pain. By blocking this channel we could be able to eradicate pain.

As a consequence there are now research teams actively looking for substances able to block this channel. Possible substances include venoms which are mixtures of toxins produced by venomous species. Up to now they have found an opium-dependent toxin from tarantula's venom which, according to research on mice, can dramatically reduce the doses of opioids, with the same analgesic effect. However, it has also been discovered that mambalgins, toxins from the venom of black mamba, are opioid non-dependent. This means they are able to quieten pain without a need to give patient any opioids.

Most importantly is that this research has given us a better understanding of the mechanism of feeling pain. In this presentation a summary of the recent discoveries, which could lead in future to development of more efficient painkillers, will be given. The choice of painkiller is dependent on the type of pain we wish to quieten.

USING SMARTPHONE AS A DIAGNOSTIC DEVICE

Dávid Dikasz, Ing. Mária Vrábelová

Faculty of Chemical and Food Technology, STU Bratislava

david.dikasz@hotmail.com

Biometric sensors in smartphones have a future in health diagnostics. With the help of a fingerprint sensor these components can be used for evaluation of heart pulse and blood saturation at any time. The aim here is to analyse the principles of the functioning of these sensors and to compare their accuracy with other medical devices. Heartbeat measurements obtained with the help of the standard electrocardiograph (ECG) medical device were compared with the measurements of a photoplethysmogram (PPG) in a smartphone at different time intervals. No significant difference was observed between both techniques even though in some cases the performed values might be misinterpreted or inaccurate as a result of the external interruption.

In conclusion it should be stated that even though smartphones are not certified sensors for medical use, and they can be used only for information purposes, the values of medical devices and smartphone sensors illustrated closely comparable results. Therefore, they can already be widely used in preventive medicine.

.

RELATION BETWEEN GRID CELLS AND PLACE CELLS

Katarína Kavčiaková, Ing. Marek Lelovský

Faculty of Chemical and Food Technology STU, Bratislava

katarina.kavciakova@gmail.com

Based on experiments, spatial representation of environment is proved by activity of grid cells, place cells and boundary (border) cells. Freely moving lab rats are under the research for several months. A microelectrode is implanted to the rat's brain, while the electrode is connected to recording system. The system records the brain activity of the rat, firing patterns of cells and firing frequency. Experiments show that place cells tend to use the sensory, environmental and the rat's movement information. Properties of grid cells are still a subject of intense studies. For their connection to hippocampus, where the place cells are located, the grid cells are supposed to contribute to the spatial navigation.

INHIBITION OF OVARIAN CANCER CELL GROWTH BY COMBINING SELECTIVE PI3K AND RAS PATHWAY INHIBITORS

Beata Lojdl, Ing. Marek Lelovský

Faculty of Chemical and Food Technology STU, Bratislava

b.lojdl@gmail.com

Ovarian cancer is the major cause of death from gynecological malignancy, with rising number of young women who suffer from this type of cancer. Dysregulation of the phosphoinositide 3-kinase (PI3K) and extracellular signal-regulated kinase (ERK) pathways is common in ovarian cancer, providing potential new targets for 2nd line therapy. Scientists determined the inhibition of proliferation of an extensive panel of ovarian cancer cell lines, encompassing all the major histotypes, by the dual PI3K inhibitor PF-04691502 and a MEK inhibitor, PD-0325901. PD-0325901 suppressed growth of a subset of cell lines that were characterised by high basal RAS signalling. Strikingly, using PF-04691502 and PD-0325901 in combination resulted in synergistic growth inhibition in 5/6, of PF-04691502 resistant cell lines, and two cell lines resistant to both single agents showed robust synergistic growth arrest. These studies identify dual targeted inhibitors of PI3K in combination with inhibitors of RAS signalling as a potentially effective new approach to treating ovarian cancer.

LSD

Čajková Vanda, Csánová Kristína, PhDr. Veronika Polóniová

Faculty of Chemical and Food Technology STU, Bratislava

xcajkova@stuba.sk

LSD is a psychedelic drug commonly used for a „trip“ that is understood as a journey of mind. LSD is hard to make and it is illegal from 1980. The effects on human body influence perception, creativity, how users see things which are unreal. Taking LSD can lead even to paranoia. After overdosing of LSD there are cases of passing out or internal bleeding. A „trip“ is explained as a journey of LSD in your mind. There are „good trips“ and „bad trips“. After some research in the USA it was concluded that LSD is a seriously harmful and dangerous drug because cells in brain are able to store some traces of LSD which in an unexpected moment can be distributed back into the blood. After taking LSD people have also poor judgement. An interesting experiment with LSD shows how LSD can influence creativity and fantasy of an artist. The second experiment describes reaction of spiders under the influence of either caffeine or LSD. In conclusion of the experiment caffeine is more dangerous for spiders than LSD.

MECHANISM OF MUSCLE GROWTH

Jasmína Mičiaková, Ing. Marek Lelovský

Faculty of Chemical and Food Technology, STU Bratislava

xmiciakova@is.stuba.sk

Skeletal muscle is one of three major muscle types, the others being cardiac muscle and smooth muscle. Skeletal muscle is a form of striated muscle tissue, which is under the voluntary control of the somatic nervous system.

In order to produce muscle growth, a lot of stress has to be applied. This stress has to be greater than what the body or muscles had previously been adapted to. The main way to produce muscle growth is to lift progressively heavier weights. In this way muscle fibers tear apart and build stronger/bigger muscle tissue. In order to do this it is important to focus on the negative movement of an exercise.

Muscle building depends not only on lifting weights but also on gender, age, hormonal composition and on what you eat. Also sleep is essential.

Mikrobiologické aspekty v potravinárstve

DYNAMIKA RASTU IZOLÁTOV *S. AUREUS*

Kvočiková K., Medveďová A.

Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

karolinakvocikova@gmail.com

Úvod

Staphylococcus aureus je jedným z najčastejších ľudských patogénov, ktorí spôsobujú rôzne infekcie u oboch pohlaví a vo všetkých vekových skupinách. Z potravinárskeho hľadiska je tiež dôležité, že je jedným z troch najčastejších pôvodcov alimentárnych ochorení, a to vďaka produkcii termostabilných enterotoxínov, ktoré produkuje za vhodných podmienok a pri jeho dostatočnom pomnožení (Asperger, 1994). *S. aureus* je normálnou súčasťou ľudskej mikrobioty, ale pri narušení rovnováhy alebo v dôsledku jeho schopnosti produkovať rôzne toxíny sa môže stať patogénnym. Vďaka svojmu patogénnemu potenciálu je spojený s klinickými infekciami vrátane septického šoku, osteomyelitídy, pneumónie (Nagaraj, 2016), s niekoľkými typmi dermatitídy a infekcií gastrointestinálneho traktu a je hlavnou príčinou bakteriémie a infekčnej endokarditídy (Rubab a kol., 2018). Včasná detekcia organizmu a faktorov jeho patogenity je nevyhnutná na to, aby sa predišlo otázkam ohrozenia zdravia konzumentov a bezpečnosti potravín (Nagaraj, 2016). Navyše globálne rozšírenie a zvýšenie odolnosti tohto patogénu voči antibiotikám je stále veľkou hrozbou a výzvou pre odborníkov v mnohých oblastiach (Castro a kol., 2018).

S cieľom minimalizovať riziko jeho rastu v potravinách, surovinách a prežívanie v prostredí je potrebné poznať nielen jeho rastový potenciál, ale aj definovať pravdepodobnosť, s akou sme schopní predpovedať jeho pomnoženie na nežiaduce koncentrácie. Pri predpovedaní rastu mikroorganizmov za meniacich sa podmienok prostredia pomocou nástrojov prediktívnej mikrobiológie je dôležité poznať homogenitu konkrétneho mikrobiálneho druhu, pričom sa zohľadňuje pôvod jednotlivých zástupcov druhu, spôsob alebo miesto získania experimentálnych údajov. Len tak možno totiž predpovedať rast mikroorganizmov s dostatočnou presnosťou, správnosťou a to v ktorejkoľvek oblasti potravinárskej výroby a za akýchkoľvek podmienok výroby. Preto bolo cieľom tejto práce popísať dynamiku rastu izolátov *S. aureus* pochádzajúcich z potravín v modelovom prostredí živného média GTK bujónu pri teplote 15 °C. Zároveň bolo ďalším cieľom práce porovnať dynamiku rastu izolátov *S. aureus* s inými, bežne sa vyskytujúcimi zástupcami druhu *Staphylococcus*, a vyhodnotiť vplyv pôvodu izolátov na ich rastovú dynamiku.

Experimentálna časť

V práci sme použili 16 izolátov *S. aureus* a príbuzných druhov. Izoláty pochádzali z potravín mliečneho pôvodu a z čistiarní odpadových vôd. Mliečne produkty (parenica, ovčia bryndza, kozí syr, nepasterizované kozie mlieko), z ktorých boli izolované rôzne izoláty *S. aureus*, boli slovenského pôvodu, pričom pochádzali z piatich rôznych miest (Vráble, Turčianske Teplice, Bystrá, Kraľovany a Selce). V druhom prípade išlo o sledovanie zástupcov príbuzných druhov – *S. haemolyticus*, *S. epidermidis*, *S. pasteuri*, *S. capitis* subsp. *capitis* a *S. warneri*, izolovaných z čistiarne odpadových vôd Slavkov po membránovej filtrácii a z dosadzovacej nádrže.

Dynamiku rastu skúmaných 16 izolátov sme sledovali v modelovom prostredí v GTK bujóne pri 15 °C pomocou zrieďovacej kultivačnej metódy podľa STN EN ISO 4833-1.

Z kultivačných pokusov sa následne získali rastové parametre (dĺžka lag-fázy, rastová rýchlosť, čas znásobenia počtu mikroorganizmov, počet mikroorganizmov na začiatku a na konci rastovej čiary), na základe ktorých sa hodnotila dynamika rastu sledovaných izolátov.

Výsledky a diskusia

Na základe hodnôt získaných rastových parametrov sme popísali a porovnali rast a rastové parametre izolátov v modelovom prostredí, v GTK bujóne, pri 15 °C. Na základe dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že priemerná hodnota rastovej rýchlosti izolátov, izolovaných z mliečnych produktov, bola G_r = 0,093 ±0,068 log KTJ/ml.h (v_k = 73 %), pričom sa len o 7 % líšila od rastovej rýchlosti izolátov z odpadových vôd (G_r = 0,100 ±0,024 log KTJ/ml.h; v_k = 23 %). Výrazné rozdiely medzi týmito dvomi skupinami izolátov boli zaznamenané pri dĺžke lag-fázy, ktorá u mliečnych izolátov bola na úrovni 14,2 ±16,6 h (v_k = 117 %), a u izolátov z odpadových vôd dosahovala hodnoty až o takmer 89 % kratšie (*lag* = 1,58 ±2,2 h; v_k = 141 %).

Na základe dosiahnutých výsledkov teda možno konštatovať, že dynamika rastu zástupcov rodu *Staphylococcus* bola v najväčšej miere ovplyvnená pôvodom izolátov, z hľadiska konkrétnej matrice (kozie mlieko, kozí syr, ovčia bryndza, odpadová voda), odkiaľ boli izolované, ale aj z hľadiska geograficky odlišného pôvodu. Dynamika rastu bola rovnako ovplyvnená aj druhom stafylokokov, avšak vplyv kultivačného média a samotnej kultivácie rast neovplyvnil, keďže u všetkých 16 sledovaných izolátov, išlo o rovnaké kultivačné médium a rovnaké podmienky kultivácie. Navyše pri porovnaní dynamiky rastu mliečnych izolátov *S. aureus* možno konštatovať, že napriek odlišnému kultivačnému médiu, alebo roku získania experimentálnych údajov sa rastové parametre druhu *S. aureus* výrazne nelíšili a tak možno pri hodnotení rastu druhu *S. aureus* v závislosti od rôznych faktorov prostredia očakávať relatívne presné predpovede týkajúce sa rastu, prežívania alebo produkcie nežiaducich metabolitov.

Záver

Získané hodnoty sme porovnali aj s publikovanými hodnotami rastových parametrov *S. aureus*, pričom rastové parametre mliečnych izolátov sa len veľmi nepatrne líšili v dôsledku toho, že publikované hodnoty boli získané z pokusov z modelového prostredia mlieka, nie z modelového prostredia GTK bujónu. Na základe toho možno predpokladať vysokú presnosť predpovedanie rastu, prežívania *S. aureus* pomocou nástrojov prediktívnej mikrobiológie.

Poďakovanie
Táto práca bola podporená grantom APVV-15-0006 a VEGA 1/0532/18.

Literatúra

1. ASPERGER, H. *Staphylococcus aureus*. In *Intestional Dairy Federation*: The significance of pathogenic microorganisms in raw milk, **1994**, ISBN 92-9098-016-8, 215p.
2. CASTRO, A. - SILVA, J. - TEIXEIRA, P. *Staphylococcus aureus*, a food pathogen: virulence factors and antibiotic resistance. *Center for Biotechnology and Fine Chemistry*, Portuguese Catholic University, Portugal, **2018**, 213-239.
3. NAGARAJ, S. - RAMLAL, S. - KINGSTON, J. - BATRA H.V. Termostabilization of indigenous multiplex polymerase chain reaction reagents for detection of enterotoxigenic *S. aureus*. In *Journal of Microbiology, Immunology and Infection*, **2016**, 54, 191-198.
4. RUBAB, M. - SHAHBAZ, H.M. - OLAIMAT, A.N. - OH, D.H. Biosensors for rapid and sensitive detection *of Staphylococcus aureus* in food. In TURNER, A.P.F (ed.) *Biosensors and Bioelectronics*, **2018**, ISSN 0956-5663, 49-57.

DYNAMIKA RASTU *ESCHERICHIA COLI* PSII V MLIEKU V ZÁVISLOSTI OD TEPLOTY

Kočiš – Kovaľ Martin, Medveďová Alžbeta

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

xkociskoval@is.stuba.sk

Úvod

Zo všetkých enterobaktérií, ktoré sú súčasťou črevnej mikrobioty človeka, je *Escherichia coli* prevládajúcim organizmom. Nachádza sa u ľudí ako súčasť normálnej črevnej mikrobioty už krátko po pôrode. Počas niekoľkých hodín, rýchlo kolonizuje črevný trakt a stáva sa súčasťou bežného osídlenia hrubého čreva (Görner a Valík, 2004).

E. coli je veľká a rôznorodá skupina baktérií, ktorú môžeme zaradiť k najznámejším mikroorganizmom v celej mikrobiológii. Je definovaná ako fakultatívne anaeróbna, katalázopozitívna, oxidázonegatívna a gramnegatívna tyčinkovitá baktéria z čeľade *Enterobacteriacea*. *E. coli* je indikátorom fekálneho znečistenia životného prostredia a potravín, indikátorom účinnosti pasterizácie a sanitácie a indikátorom sekundárnej kontaminácie (Molenda, 1994). Okrem bežných saprofytických zástupcov tohto druhu, treba v potravinárskej mikrobiológii myslieť aj na možnú prítomnosť patogénnych subtypov *E. coli*, ktoré sa rozdeľujú do 6 základných skupín označených ako EHEC, EPEC, EIEC, EAggEC, ETEC a ETEC (Valík a Prachar, 2009).

Jej bunky dosahujú veľkosť v rozmedzí 1 – 1,5 μm x 2 – 6 μm a obvykle sa pohybujú pomocou peritrichnej flagely. Optimálna teplota rastu je 37 °C, ale dokáže rásť v širokom rozsahu teplôt od 6 do 45 °C. Niektoré kmene dokážu odolávať aj vyšším teplotám, a vyznačujú sa termorezistenciou. Pri teplote 55 °C prežívajú 60 minút a pri teplote 60 °C je to 15 minút. Devitalizáciu buniek dosiahneme procesom pasterizácie. Je pomerne odolná voči nepriaznivým podmienkam a pri zníženej teplote dobre prežíva v kyslých potravinách (pH 3,6 – 4,0). Kmene *E. coli* rastú na väčšine médií a tvoria hladké, okrúhle a vypuklé kolónie s priemerom 2 – 3 mm (Wilshaw a kol., 2000).

Experimentálna časť

Počas výskumu sme pracovali s izolátom *E. coli* (PS II), ktorý bol izolovaný z tradičných slovenských parených syrov. Izolát bol uchovávaný v BHI bujóne pri teplote 5 ±1 °C. Štandardnú suspenziu izolátu sme pripravili z 24-hodinovej kultúry vyrastenej v BHI bujóne pri teplote 37 °C. Túto suspenziu sme inokulovali za aseptických podmienok do 300 ml UHT ošetreného kravského mlieka, tak aby jej počiatočná denzita bola na úrovni 10^3 log KTJ/ml. Ako živné médium sme používali UHT mlieko s obsahom tuku 1,5 % (Rajo a.s., Bratislava, Slovensko). Paralelne nainokulované vzorky sme inkubovali v termostate za aeróbnych podmienok pri teplotách 6, 7, 8, 10, 12, 15, 18, 21, 25, 30, 35, 37, 40, 43 a 46 °C. Denzita *E. coli* bola stanovovaná v pravidelných časových intervaloch pomocou zrieďovacej kultivačnej metódy na GTK agare podľa STN EN ISO 4833-1.

Rastové krivky a prislúchajúce rastové parametre skúmaného izolátu sme analyzovali a vypočítali pomocou mechanistického modelovania s využitím modelu podľa Baranyiho

a Robertsa (1994). V sekundárnej fáze matematického modelovania sme použili Ratkowskeho model a CTMI model, ktoré boli použité na opísanie vplyvu teploty na rýchlosť rastu testovaného izolátu.

Výsledky:

Našim cieľom bolo sledovať rast *E. coli* PS II v mlieku v závislosti od inkubačnej teploty. Aby sme opísali rastovú schopnosť EC PS II, vykonali sme experimenty v mlieku v rozmedzí teplôt 6 – 46 °C s cieľom pokryť celé rozmedzie teplôt, v ktorých je schopný rásť. Všetky rastové krivky sa vyznačovali sigmoidným tvarom a boli opísané Baranyiho modelom. S postupne sa zvyšujúcou inkubačnou teplotou bol rast sledovaného izolátu stále intenzívnejší, čo sa prejavilo skracovaním dĺžky trvania lag fázy a vyššou rastovou rýchlosťou v exponenciálnej fáze. V stacionárnej fáze dosahoval izolát pri všetkých teplotách, pri ktorých bol zaznamenaný jeho rast, počty vyššie ako 8 log poriadkov. Pri teplote 7 °C, čo je najnižšia teplota pri ktorej izolát rástol, ale veľmi pomaly počas 23 dní a rýchlosťou 0,01 log KTJ/ml. Pri optimálnej teplote 40 °C, EC PS II dosiahla v priebehu 13 hodín najvyššiu rýchlosť rastu 1,039 log KTJ/ml.

Pomocou CTMI modelu boli definované kardinálne teploty pre rast izolátu a to minimálna teplota rastu 5,06 °C, optimálna teplota 40,07 °C a maximálna teplota 47,03 °C.

Záver:

Na základe výsledkov môžeme konštatovať, že *E. coli* prežíva v mlieku aj pri chladiarenskej teplote 6 °C, pričom fáza odumierania sa dostavila zhruba po 9 dňoch. Výsledky, ktoré sme získali v tejto práci poskytujú cenné informácie, na základe ktorých môžeme predpovedať dynamiku rastu *E. coli* v mlieku a mliečnych výrobkoch. Tieto výsledky nám umožňujú navrhnúť kritéria, ktoré zabezpečia požadovanú hygienickú a zdravotnú bezpečnosť potravín a výrobkov, pri ktorých druh *E. coli* môže spôsobiť nielen nežiaduce senzorické zmeny výrobkov, ale predovšetkým môže svojou prítomnosťou predstavovať zdravotné riziko pre konzumentov.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená grantom APVV-15-0006 a VEGA 1/0532/18.

Literatúra

1. Baranyi, J., Roberts, T.: A dynamic approach to predicting bacterial growth in food. International Journal of Food Microbiology, **1994**, 23, 277–294.
2. Görner, F., Valík, Ľ.: Aplikovaná mikrobiológia požívatín. 1. vyd. Bratislava: Malé centrum, **2004.** 528 s. ISBN 80-967064-9-7.
3. Molenda, J. R.: *Escherichia coli* (including O157: H7): an environmental health prospetive. Dairy, Food and Environmental Sanitation, **1994**, 14, 7142-7147
4. STN EN ISO 4833-1:2013. Mikrobiológia potravinárskeho reťazca. Horizontálna metóda na stanovenie počtu mikroorganizmov. Časť 1: Metóda počítania kolónií kultivovaných pri 30 °C zalievaním inokula. Bratislava: Slovenský ústav technickej normalizácie, **2013.**
5. Valík, Ľ., Prachar, V.: Pôvodcovia ochorení z požívatín a minimalizácia ich rizika. Bratislava: Nakladateľstvo STU, **2009,** 167s. ISBN 978-80-227-3200-0.
6. Valík, Ľ.: Hodnotenie rizika patogénnych mikroorganizmov v surovom mlieku. In: MPaRV SR [online]. Bratislava: MPaRV SR, [cit. 17 október 2018]. <http://www.mpsr.sk/index.php?navID=525&navID2=525&sID=111&id=8134>.
7. Wilshaw, G. A., Cheasty, T., Smith, H. R.: *Escherichia coli*. In: Lund, B. M., Baird Parker, T. C., Gould, G. W.: Microbiological safety and quality of food. Gaitherburg: Aspen Publisher**, 2000,** 1136–1137. ISBN 9780834213234.

FENOTYPIZÁCIA A GENOTYPIZÁCIA REZISTENTNÝCH KOLIFORMNÝCH BAKTÉRIÍ Z HĽADISKA PRÍTOMNOSTI ŠIROKOSPEKTRÁLNYCH β–LAKTAMÁZ

Cverenkárová K., Lépesová K., Bírošová L.

Ústav potravinárstva a výživy, FCHPT STU v Bratislave

klara.cverenkarova@gmail.com

Úvod

β-laktámové antibiotiká v súčasnosti patria k najpoužívanejším antimikrobiálnym látkam pre liečbu bakteriálnych infekcií. Vedci a lekári sa však čoraz častejšie stretávajú so situáciami, kedy je liečba infekcie antibiotikami zdĺhavá a často aj neúspešná. Za tento negatívny trend sú často zodpovedné baktérie produkujúce širokospektrálne β-laktamázy (ESBL)–enzýmy zodpovedné za hydrolýzu širokospektrálnych β-laktámových antibiotík. Mimoriadne problematický je výskyt ESBL u koliformných baktérií, ktoré spôsobujú časté ochorenia. V tejto práci sme sa zamerali na stanovenie fenotypu a genotypu rezistencie u koliformných baktérií izolovaných z povrchových a odpadových vôd. Zároveň sme sledovali aj podporné mechanizmy mikrobiálnej rezistencie, ako je nadprodukcia efluxných púmp alebo tvorba biofilmu.

Experimentálna časť

Vzorky povrchovej vody boli odobraté z jazier na kúpanie v Bratislave – Zlaté piesky, Kuchajda a Veľký Draždiak; v Rakúsku – Neziderské jazero (Neuseedler See) a riek na Slovensku – Čierny Balog a Kremnička**.** Odpadové vody boli odobrané z ČOV Nitra a z ČOV Levice.

Na charakterizáciu izolátov koliformných baktérií sme vybrali viaceré kmene z povrchových ako aj z odpadových vôd. Z každého typu vody sme zvolili po 15 kmeňov. Druhovo prevažovala *Escherichia coli* (27 kmeňov), ďalej *Klebsiella pneumoniae* (2 kmene) a *Enterobacter cloaceae* (1 kmeň). Pre stanovenie citlivosti rezistentných izolátov na ATB sme zvolili testovací kit MIKROLATEST® MIC pre čeľaď *Enterobacteriaceae*. Pre fenotypovú konfirmáciu prítomnosti ESBL u rezistentných izolátov sme využili metódu dvojitého diskového testu synergie - DDST [1]. Na genotypizáciu izolátov pochádzajúcich z povrchových a odpadových vôd sme použili viacero PCR testovaní s následným elektroforetickým rozdelením PCR produktov na agarózovom géli. Použili sme 3 multiplex PCR zmesi: Multiplex 1, ktorá zahŕňa detekciu génov bla_{TEM}, bla_{SHV} a bla_{OXA} , ďalej Multiplex 2, ktorá zahŕňa CTX-M enzýmy skupín 1, 2 a 9 [2] a Multiplex Group II pre detekciu génov tetracyklínovej rezistencie *tet A* a *tet E*, ktoré kódujú špecifické efluxné pumpy pre tetracyklín [3]. Ďalej boli vykonané dve simplex PCR testovania pre gény $bla_{CTX\text{-}M15}$ [4] a $bla_{CTX\text{-}M8/25}$ [2]. Nadprodukciu efluxných púmp sme sledovali pomocou fluorometrickej metódy s etídium bromidom [5]. Posledným sledovaným faktorom bola tvorba biofilmu, ktorú sme stanovili kolorimetrickou metódou pomocou merania retencie kryštálovej violete [6].

Výsledky a diskusia

Pri stanovení citlivosti rezistentných izolátov voči antibiotikám sme zistili, že 60 % všetkých izolátov bolo multirezistentných, t. j. odolných voči min. 3 triedam antibiotík. U izolátov z odpadových vôd to bolo 93 %. Spomedzi všetkých testovaných izolátov boli najviac odolné kmene identifikované ako *K. pneumoniae* z povrchovej vody – až voči 17 antibiotikám zo 6 antibiotických tried. U izolátov z povrchovej vody bol fenotypizáciou potvrdený 1 producent ESBL a AmpC a 4 inhibítor rezistentné kmene. U izolátov z odpadových prítokových vôd bol potvrdený 1 producent ESBL, 1 producent a 1 hyperproducent AmpC, 2 možní producenti AmpC a 5 inhibítor rezistentných kmeňov.

Pomocou PCR metódy bola u izolátov z povrchových vôd potvrdená prítomnosť týchto génov rezistencie: TEM (53 %), CTX-M-8/25 (27 %), CTX-M-2 (20 %), SHV (13 %), CTX-M-1 (13 %), *tet A* (13 %) a OXA (7 %). U izolátov z odpadových vôd boli prítomné tieto gény rezistencie: *tet A* (87 %), *tet B* (87 %), TEM (87 %), CTX-M-8/25 (60 %), OXA (33 %), CTX-M-1 (33 %), CTX-M-2 (33 %) a CTX-M-15 (13 %). Všetky izoláty z povrchových vôd vykazovali nadprodukciu efluxných púmp, pričom u izolátov z odpadových vôd nebol takýto mechanizmus rezistencie zaznamenaný. Až 80 % izolátov z povrchovej vody patrilo medzi veľmi silných producentov biofilmu. Zvyšných 20 % boli silní producenti. V odpadovej vode z ČOV bola situácia opačná – 73 % izolátov bolo silným producentom a zvyšné izoláty sa radili medzi veľmi silných producentov biofilmu.

Záver

Na základe výsledkov tejto práce môžeme tvrdiť, že izoláty z odpadových vôd odobraných z ČOV boli odolnejšie voči antibiotikám a vo väčšej miere obsahovali aj gény rezistencie, zatiaľ čo izoláty z povrchových vôd sa vyznačovali lepšími schopnosťami produkcie biofilmu a nadmerne produkovali efluxné pumpy.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektov VEGA 1/0096/17, APVV-16-0171 a Výskumnej agentúre SR (ITMS: 2623012006).

Literatúra

[1] Hrabák, J. a kol. 2008. Průkaz beta-laktamáz širokého spektra (ESBL) a typu AmpC u enterobakterií. Praha: Státní zdravotní ústav, **2008**, 9 s.

[2] Dallenne, C. a kol. 2010. Development of a set of multiplex PCR assays for the detection of genes encoding important β-lactamases in Enterobacteriaceae. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. **2010**, 65(3), s. 490-495.

[3] Ng, L.-K. a kol. 2001. Multiplex PCR for the detection of tetracycline resistant genes. *Molecular and Cellular Probes*. **2001**, 15(4), s. 209-215.

[4] Memariani, M. a kol. 2015. Occurrence of SHV, TEM and CTX-M β-Lactamase Genes Among Enteropathogenic Escherichia coli Strains Isolated From Children With Diarrhea. *Jundishapur Journal of Microbiology*. **2015**, 8(4).

[5] Martins, M. a kol. 2013. A Simple Method for Assessment of MDR Bacteria for Over-Expressed Efflux Pumps. *The Open Microbiology Journal*. **2013**, 7(1), s. 72-82.

[6] Beenken, K. E. a kol. 2003. Mutation of sarA in Staphylococcus aureus Limits Biofilm Formation. *Infection and Immunity*. **2003**, 71(7), s. 4206-4211.

VÝSKYT REZISTENTNÝCH STAFYLOKOKOV V POTRAVINÁCH

Petra Beranová, Alžbeta Medveďová

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

beranova.petra1@gmail.com

Úvod

Staphylococcus aureus je kokovitá baktéria bežne sa vyskytujúca u 50 % ľudí. Za normálnych okolností sa u nich vyskytuje ako neškodná súčasť ich pokožky a slizníc, avšak pri narušení prirodzenej obranyschopnosti sa môže prejaviť ako patogén. Má totiž pozoruhodnú schopnosť produkovať najrôznejšie spektrum toxických metabolitov (Správa o zoonózach, 2012). Je potrebné ešte uviesť, že stafylokoky pôsobia na organizmus aj vnútorne, ako to opisujú Bhatia a Zahoor (2007): choroby prenášané potravinami sú na celom svete veľkým problémom. K dnešnému dňu bolo opísaných 250 rôznych chorôb prenášaných potravou a baktérie sú príčinou dvoch tretín z nich. Najvážnejším typom otravy jedla je bakteriálna otrava, ktorá môže byť spôsobená bakteriálnou infekciou alebo intoxikáciou potravy (Görner a Valík, 2004). Medzi prevládajúcimi baktériami, ktoré sa na tom podieľajú, je *Staphylococcus aureus* a jednou z hlavných príčin gastroenteritíd vyplývajúcej z konzumácie potravy, v ktorej rastú a toxíny produkujú enterotoxigénne stafylokoky (Casey a kol., 2007). Na ich liečbu sa bežne využívajú antibiotiká, avšak neustály vývoj nových antibiotík ide ruka v ruke s rozvojom rezistencie mikroorganizmov voči nim. Iróniou tohto trendu je nadmerná schopnosť baktérií prispôsobovať sa a odolávať aj najnovším druhom antibiotík a vznik tzv. multirezistentných baktérií (Kutschy a kol., 2003).

Experimentálna časť

V práci sme sledovali výskyt koagulázopozitívnych stafylokokov v 15 mliečnych výrobkoch vyrobených zo surového mlieka a porovnali sme mieru kontaminácie jednotlivých skupín mliečnych výrobkov. Ďalšou časťou práce bolo získať reprezentatívne izoláty z Baird-Parkerovho agaru a identifikovať ich pomocou Gramovho farbenia a mikroskopie, katalázového testu, oxidázového testu, API testu, MALDI TOF hmotnostnej spektroskopie. V záverečnej časti práce sme izoláty vystavili pôsobeniu voči 7 antibiotík (ciprofloxacín, cefoxitín, gentamicín, tetracyklín, vankomycín, penicilín, chloramfenikol) v živnom médiu t.j. v agarových platniach s prídavkom jednotlivých antibiotík o určenej koncentrácii podľa európskej normy určujúcou hranice rezistencie (EUCAST) a u vybraných 7 izolátov sme určili minimálnu inhibičnú koncentráciu pomocou MIC testu.

Výsledky a diskusia

Na základe našich zistení možno konštatovať, že najväčšie zastúpenie stafylokokov bolo v tekutých mliečnych výrobkoch s počtom 6,1 ±6,46 log KTJ/ml (*vk* = 219 %), nasledovala skupina bryndzí s počtom 5,58 ±5,52 KTJ/g (*vk* = 87 %) a najnižšie zastúpenia stafylokokov bolo v syroch vyrobených zo surového mlieka 5,26 ±5,46 KTJ/g (*vk* = 158 %). Výsledky identifikačných testov

(Gramovo farbenie a mikroskopia, katalázový test, oxidázový test, API test, MALDI TOF hmotnostná spektroskopia) neboli úplne jednoznačné. V 90 % prípadov boli výsledky všetkých testov rozdielne a len v 10 % prípadoch nastala úplná zhoda, z čoho len v 6 % sa identifikoval druh *Staphylococcus aureus*. V 15 testovaných vzorkách potravín sa najčastejšie vyskytovali koagulázopozitívne stafylokoky rezistentné voči cefoxitínu a to v počte 14 vzoriek, 13 vzoriek obsahovalo stafylokoky rezistentné voči gentamicínu, penicilínu a vankomycínu. 9 vzoriek obsahovalo tetracyklín rezistentné stafylokoky, 5 vzoriek chloramfenikol rezistentné stafylokoky. Najmenej často sa vyskytovali ciprofloxacín rezistentné stafylokoky, ktoré sa nachádzali len v dvoch vzorkách. Z vybraných 7 izolátov sme zistili pomocou určenia MIC, že voči penicilínu a tetracyklínu boli absolútne rezistentné až 3 izoláty.

Záver

Na základe výsledkov z identifikačných testov vyplýva, že surové mlieko a výrobky z neho majú širokú škálu zastúpenia rôznych druhov baktérií. Z výsledkov vyplýva, že mikroskopickým pozorovaním by sme mali *S. aureus* rozpoznať podľa kokovitého tvaru buniek a ich usporiadania do tvaru strapca hrozna. Vyrastené kolónie určené na počítanie na Baird-Parkerovom agare by sme charakterizovali ako čierne, lesklé, s vypuklým povrchom a obkolesením viditeľnou zónou presvetlenia. Je dôležité, aby povrch ich kolónií bol hladký, nie sa veľmi odlišujúci, pretože práve v takýchto prípadoch môže dôjsť k nesprávnemu odčítaniu a zahrnutiu aj druhu *S. xylosus* do výsledkov.

Rezistencia voči antibiotikám, aspoň jednému z použitých, sa potvrdila u všetkých testovaných izolátov. Najväčšia miera rezistencie bola voči antibiotiku cefoxitínu a penicilínu. Odolnosť voči ostatným antibiotikám sa pohybovala relatívne nižšie. Aj vyšetrenie na minimálnu inhibičnú koncentráciu potvrdzuje, že baktérie voči penicilínu sú rezistentnejšie, čo však vyplýva z prirodzenej prítomnosti β-laktamázy u rodu *Staphylococcus*.

Na základe všetkých uvedených faktov vyplýva, že je dôležité dodržiavať technologické procesy, hygienické zásady a nevyhnutné sú aj pravidelné kontroly v celom potravinovom reťazci. Vždy je lepšie konať preventívne a včas zamedziť možnej kontaminácii surovín a hotových požívatín, ešte skôr ako sa dostanú k spotrebiteľovi, ako potom čeliť epidémiám z konzumácie potravín a narastajúcej rezistencii baktérií voči antibiotikám.

Poďakovanie
Táto práca bola podporená grantom APVV-15-0006 a VEGA 1/0532/18.

Literatúra

BHATIA, A. - ZAHOOR, S. *Staphylococcus aureus* Enterotoxins: A Review. In *Journal of Clinical and Diagnostic Research*. 2007, vol. 1, p. 188-197.

CASEY, A.L. - LAMBERT, P.A. - ELLIOTT, T.S.J. Staphylococci. In *International Journal of Antimicrobial Agents*. 2007, vol. 29, p. 23-32.

GÖRNER, F. - VALÍK, Ľ. Aplikovaná mikrobiológia požívatín. 1. vyd. Bratislava: Malé centrum, 2004. 528 s. ISBN 80-967064-9-7.

KUTSCHY, P. – VINŠOVÁ, J. – BERKEŠ, D. – TÖRÖK, M. Základy farmaceutickej chémie. Košice: Univerzita P.J. Šafárika v Košičiach, 2003, 149 s.

Správa o zoonózach, pôvodcoch zoonóz a alimentárnych nákazách v Slovenskej republike za rok 2012. MPaRV SR. 2012. ISBN 978-80-970552-9-5, 120 s.

MIKROBIOLOGICKÁ BEZPEČNOSŤ ČERSTVÝCH OVOCNÝCH A ZELENINOVÝCH NÁPOJOV

Tomáš Franko ; Lucia Bírošová

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

xfrankot1@is.stuba.sk

Úvod

Čerstvé ovocné a zeleninové šťavy a smoothie v dnešnej dobe neustále naberajú na popularite. Zložky týchto nápojov sú v surovom stave, preto je ich mikrobiologická bezpečnosť veľmi dôležitá. Smoothie nápoj je definovaný, ako mixovaný nápoj zo surového ovocia alebo zeleniny. Tento typ nápoja je zaradený do kategórie „RAW food" čiže surová potravina. Táto kategória je typická tým, že suroviny, ktoré sa používajú na prípravu produktov, sú v surovom stave a neprešli tepelným opracovaním resp. teplotou vyššou ako 45 ºC. Týmto spôsobom spracovania resp. prípravy smoothie by sme mali dosiahnuť veľmi dobré nutričné hodnoty pripraveného nápoja. To znamená zachovanie vitamínov a minerálnych látok, ktoré sú obsiahnuté v surovinách (de Moura a kol., 2017). Prítomnosť rôznych druhov mikroorganizmov vplýva na chemickú skladbu a tým dokáže ovplyvniť aj celkové účinky smoothie. Tento nápoj má priaznivé účinky na organizmus človeka, no na druhej strane musíme zhodnotiť a uviesť aj riziká, ktoré vyplývajú práve z mikrobiologického hľadiska použitých surovín pri príprave smoothie nápoja. Pri mikrobiálnej kontaminácii rezistentnými baktériami sa zdravotné riziko ešte zvyšuje. Bakteriálna rezistencia je schopnosť baktérií prežiť účinok letálnej alebo inhibičnej koncentrácie daného antibiotika. Niektoré druhy baktérií majú túto schopnosť prirodzene danú, veľkým problémom je však získaná rezistencia. Vznik získanej rezistencie môže byť spôsobený mutáciami, selekciou a výmenou génov medzi kmeňmi a druhmi (Campos a kol., 2013). Prítomnosť rezistentných baktérii v surovinách, môže spôsobiť vznik infekcie s následnou komplikovanou liečbou. Prítomnosť týchto baktérií môže zhoršiť liečbu infekcie, dokonca v niektorých prípadoch je liečba antibiotikami neúčinná. Rezistentné baktérie zhoršujú klinické príznaky infekcie (Lee Ventola, 2015).

Experimentálna časť

Na stanovenia boli použité vzorky smoothie nápoja, ktoré boli zakúpené z troch rôznych prevádzok „fresh - barov" z Bratislavy. Na jednotlivé stanovenia skupín mikroorganizmov sme použili agarové média, Chromocult Coliform agar na stanovenie koliformných baktérií, Slanetz-Bartley agar na stanovenie enterokokov, GKCH agar na stanovenie kvasiniek a vláknitých húb, MS agar na stanovenie stafylokokov a GTK agar pre celkové aeróbne baktérie. Rozterom sme aplikovali 0,1 ml vzorky nápoja na povrch diagnostického, selektívneho média. Na stanovenie skupín baktérií rezistentných voči antibiotikám boli pridané do diagnostického média tieto antibiotiká: ampicilín, ciprofloxacín, gentamicín, chloramfenikol, tetracyklín a vankomycín. Po aplikácii vzorky sme Petriho misky kultivovali v termostate, pričom podmienky kultivácie pre jednotlivé mikroorganizmy boli nasledovné: koliformné baktérie 37ºC/24 hodín, enterokoky 40ºC/ 48 hodín, aeróbne baktérie 37ºC/24 hodín, kvasinky a vláknité huby 20-25ºC/48-72 hodín, stafylokoky 37ºC/48 hodín. Po inkubácii sme spočítali počet vyrastených kolónii na paralelných Petriho miskách. Koliformné baktérie a enterokoky boli detegované na základe charakteristického ružového sfarbenia kolónií na príslušnom diagnostickom médiu. Kolónie kvasiniek boli matné a okrúhle, vláknité huby vytvárali ploché mycéliové kolónie. Kolónie stafylokokov boli žlté so zmenou farby média.

Výsledky

Počet celkových aeróbnych baktérií sa pohyboval od 2,6 do 3,5 log KTJ/ml, pričom vyššie hodnoty sme zaznamenali skôr v prípade zeleninových (zelených) smoothies. . Počet stafylokokov bol v rozmedzí od 1,3 až po 2,8 log KTJ/ml, pričom v jednej z prevádzok sme v dvoch vzorkách nezaznamenali prítomnosť stafylokokov. Počet koliformných baktérii sa pohyboval v intervale od 2,1 až 2,9 log KTJ/ml. Hodnoty enterokokov boli zaznamenané v intervale od 1,1 až 2,6 log KTJ/ml. Počet kvasiniek a vláknitých húb sa pohyboval od 1,8 do 2,9 log KTJ/ ml. . Na základe makroskopického a mikroskopického vzhľadu, sme väčšinu vláknitých húb identifikovali ako zástupcov rodu *Alternaria spp., Cladosporium* spp. a *Penicillium spp.*, Prítomnosť koliformných baktérií rezistentných voči antibiotikám sme zaznamenali v nápojoch zo všetkých prevádzok. V jednej z prevádzok to boli iba zelené smoothie. V špenátovom smoothie sme detegovali rezistenciu voči ampicilínu (1,8 -2,2 log KTJ/ml), chloramfenikolu (1,7 log KTJ/ml) a tetracyklínu (1,5 log KTJ/ml) a v brokolicovom iba rezistenciu voči ampicilínu (1,3 log KTJ/ml). Odolnosť koliformných baktérií voči tetracyklínu (1,7 log KTJ/ml) bola detegovaná iba v jednej prevádzke, vo vzorke kde dominovala zelenina. Odolnosť enterokokov proti antibiotiku ciprofloxacín nebola zaznamenaná v žiadnej vzorke. V prevádzke A bola zaznamenaná odolnosť enterokokov voči gentamicínu (1,7 log KTJ/ml), vankomycínu (1,7 log KTJ/ml) a ampicilínu (1,9 log KTJ/ml). Ďalšia vzorka pozostávala z ovocia, kde bola detegovaná rezistencia enterokokov voči gentamicínu (1,6 log KTJ/ml) a vankomycínu (1,5 log KTJ/ml). Pri vzorke s obsahom zeleninovej zložky, špenátu v prevádzke B sme detegovali výskyt enterokokov, ktoré boli odolné voči ampicilínu (1,6 log KTJ/ml). Vzorka č.2 z prevádzky B (3 zeleninové zložky) obsahovala enterokoky rezistentné voči ampicilínu (2 log KTJ/ml) a vankomycínu (2,4 log KTJ/ml).

Záver

Zo získaných výsledkov možno konštatovať, že celkovo horšiu mikrobiologickú skladbu mal nápoj, ktorý obsahoval aspoň jednu zeleninovú zložku. Preukázali sme výskyt koliformných baktérií a enterokokov, ktoré vykazovali rezistenciu voči testovaným antibiotikám. Tieto poznatky je možné použiť nato, aby sme dbali na primeranú, rozumnú konzumáciu tohto druhu nápoja, no hlavne aby sme sa hľadali nové riešenia ako znížiť, alebo eliminovať mikrobiologické riziká.

Poďakovanie

Táto záverečná práca vznikla s podporou projektov: grant VEGA 1/0096/17, APVV-16-0171.

Literatúra

1. de MOURA, C.S.R. a kol. 2017. Characterization and evaluation of stability of bioactive compounds in fruit smoothies. Food Sci - Technol (Campinas). vol.37 no.2. ISSN 1678-457X.
2. CAMPOS, J. a kol. 2013. Microbiological quality of ready-to-eat salads: An underestimated vehicle of bacteria and clinically relevant antibiotic resistance genes. International Journal of Food Microbiology. vol. 166, issue 3. p.464-470.
3. VENTOLA LEE, C. 2015.The Antibiotic Resistance Crisis Part 1: Causes and Threats. A Peer- Reviewed Journal for Managed Care and Hospital Formulary Management. vol. 40, issue 4. p. 277-283.

CHARAKTERIZÁCIA BAKTÉRIÍ REZISTENTNÝCH VOČI ANTIBIOTIKÁM IZOLOVANÝCH Z NÁPOJOV TYPU SMOOTHIE

Micajová B., Bírošová L.

Ústav potravinárstva a výživy, FCHPT, STU v Bratislave

baskam@ymail.com

Úvod

V posledných rokoch sledujeme výrazné zmeny v životospráve ľudí. Na jednej strane stúpa počet ľudí trpiacich obezitou v dôsledku stravovania vo fastfoodoch, na strane druhej uvedomelejšia časť populácie sa snaží stravovať zdravo. Aj stravovanie podlieha istým trendom. Hitom medzi ľuďmi, ktorí sa snažia žiť zdravo, sa v dnešnej dobe stávajú najmä pokrmy zo zeleniny a ovocia ako šaláty, čerstvé šťavy a smoothie, ktoré sú ľahko dostupné v uliciach miest, prípadne sú jednoduché aj z hľadiska domácej prípravy. Nápoje typu smoothie sa pripravujú rozmixovaním surového ovocia a/alebo zeleniny, sú nutrične bohaté, bonusom je vysoký obsah vitamínov, keďže nedochádza k ich termickej deštrukcii. Avšak je potrebné si uvedomiť, že ide o nepasterizované produkty, v ktorých sú prítomné mikroorganizmy. Mikrobiota surového ovocia a zeleniny je spravidla veľmi bohatá, takže mikrobiologická akosť smoothie je závislá predovšetkým od dodržiavania správnej výrobnej praxe v prevádzkach vyrábajúcich tieto nápoje. Je tiež dôležité poznamenať, že ani po dôkladnom umytí surovín, nedosiahneme nulový obsah mikroorganizmov, pretože mnohé z nich tvoria biofilm, ktorý oplachovaním neodstránime. Potraviny, podobne ako voda, predstavujú významný vektor šírenia baktérií rezistentných voči antibiotikám (ATB) v prostredí, preto bol cieľom práce monitoring a charakterizácia koliformných baktérií rezistntných voči antibiotikám vo vzorkách smoothie pochádzajúcich z rôznych prevádzok v Bratislave.

Experimentálna časť

Vzorky smoothie boli získané zo 6 prevádzok v Bratislave (Hodžovo námestie, Pribinova (2), Liga pasáž, Seberíniho, Bufet FCHPT) a jedna vzorka bola pripravená v laboratóriu. Z každej prevádzky boli odobraté 2 až 3 rôzne druhy smoothie, aby mohla byť monitorovaná aj závislosť kvantitatívneho a kvalitatívneho zastúpenia mikroorganizmov od zloženia vzoriek. Počet rezistentných koliformných baktérií sme stanovili kultivačne na Chromocult Coliform agare s prídavkom ATB. Následne sme izololvali rezistentné kolónie a identifikovali sme ich pomocou MALDI-TOF. Stanovili sme citlivosť izolátov na ATB kvapkovou metódou. Pre jednotlivé rezistentné kmene sme stanovili tvorbu biofilmu spektrofotometricky s kryštálovou violeťou [4]. Keďže jedným z mechanizmov bakteriálnej rezistencie je vylúčenie ATB pomocou efluxných púmp, na stanovenie ich nadprodukcie sme využili Agar Cartwheelovu metódu [1]. V prípade izolátov rezistentných voči ceftazidimu a meropenemu sme detegovali produkciu ESBL a karbapenemáz fenotypovou metódou [2; 3].

Výsledky a diskusia

Celkový počet koliformných baktérií vo vyšetrovaných vzorkách smoothie sa pohyboval od 5,5 do 7,3 log KTJ/mL. Podarilo sa nám izolovať 110 koliformných baktérií rezistentných voči ATB. Izoláty boli identifikované najčastejšie ako *Enterobacter cloacae, E. asburiae, Klebsiella pneumoniae, K. oxytoca*, ale vyskytli sa aj menej známe druhy ako napr. *Morganella morganii, Raoultella ornithinolytica, Rahnella aquatilis* a i. Až na tri kmene, všetky izoláty sú ampicilín-rezistentné, pričom môže ísť o prirodzenú rezistenciu, v mnohých prípadoch sa jedná o multirezistentné kmene (50%). Z doteraz preskúmaných izolátov vykazuje 15% veľmi silnú, 37% silnú a 6% strednú produkciu biofilmu. U 2 kmeňov sme zaznamenali nadprodukciu efluxných púmp. Produkcia ESBL ani karbapenemáz, skúmaná fenotypizačne, sa nepotvrdila ani u jedného kmeňa.

Záver

Smooothie predávané v Bratislavských prevádzkach a propagované ako „zdravá výživa", obsahuje baktérie rezistentné voči ATB. Mnohé izololované kmene sú patogénne, resp. potenciálne patogénne. Ostatné izoláty síce nepredstavujú priame ohrozenie zdravia spotrebiteľa, avšak prispievajú k šíreniu génov rezistencie medzi baktériami.

Poďakovanie

Táto záverečná práca vznikla s podporou projektov: grant VEGA 1/0096/17, APVV-16-0171 a Výskumnej agentúry SR (ITMS 2623012006).

Literatúra

[1] Martins M. 2013. A Simple Method for Assessment of MDR Bacteria for Over-Expressed Efflux Pumps. Open Microbiol J. 7, 2013, s. 72-82.

[2] Hrabák J. a kol. Průkaz beta-laktamáz širokého spektra (ESBL) a typu AmpC u enterobakterií. Státní zdravotní ústav.

[3] Hrabák J. a kol. 2012. Detection of carbapenemases in enterobacteria by MALDI-TOF mass spectrometry, inhibitor-based phenotypic tests, and molecular microbiology techniques. Clinical Microbiology and Infection 20, 2014, s. 839-853.

[4] O'Toole G. A. 2011. Microtiter Dish Biofilm Formation Assay. J Vis Exp. 47, 2011, s. 2437.

POROVNANIE VÝSKYTU KOLIFORMOV A ENTEROKOKOV REZISTENTNÝCH VOČI ANTIBIOTIKÁM V TROCH ČISTIARŇACH ODPADOVÝCH VÔD NA SLOVENSKU

Bačová I., Lépesová K., Bírošová L.

Ústav potravinárstva a výživy, FCHPT, STU v Bratislave

ivkabacova@zoznam.sk

Úvod

Medzi najčastejších pôvodcov infekčných ochorení ľudí a zvierat patria baktérie a vírusy. Pacienti pri liečbe siahajú často po antibiotikách, v mnohých prípadoch však neopodstatnene, pretože na ochorenia vírusového pôvodu antibiotiká nemajú žiadny účinok [3]. Ich neuvážené a nadmerné užívanie vedie k zvýšenému obsahu ich rezíduí v odpadových vodách. Subinhibičné koncentrácie antibiotík majú na prítomné baktérie z medicínskeho hľadiska negatívny vplyv, nakoľko dochádza k mutáciám ich DNA, čo vedie k vzniku bakteriálnej rezistencie. Keďže čistiarne odpadových vôd nedokážu dostatočne eliminovať rezíduá liečiv a stabilizované kaly, zvyčajne používané ako hnojivá na poľnohospodárske pôdy [2], sú plné už rezistentných baktérií, gény rezistencie sa môžu šíriť ďalej do životného prostredia. Čistiarne odpadových vôd sú preto považované za hlavné miesto vzniku baktérií rezistentných voči ATB [1].

Cieľom tejto práce bolo preto porovnať výskyt koliformov a enterokokov rezistentných voči antibiotikám (ATB) v troch čistiarňach odpadových vôd (ČOV) na Slovensku.

Experimentálna časť

V tejto práci sme sa zamerali na monitoring rezistentov v prítokových a odtokových vodách, ako aj vo vzorkách stabilizovaného kalu z troch komunálnych ČOV (Nitra, Vráble, Levice). Rezistentné koliformné baktérie (KFB) sme detegovali po 24h kultivácii na diagnostickom médiu Chromocult Coliform agar s prídavkom piatich druhov ATB rôznej triedy. Použité koncentrácie zohľadňovali hranice rezistencie dané Európskym výborom pre testovanie antimikrobiálnej citlivosti (EUCAST) používaných v EÚ a Inštitútom pre klinické a laboratórne normy (CLSI) používaných v USA. Rezistentné enterokoky sme stanovovali po 48 hodinovej kultivácii na Slanetz- Bartley agare, s pridaním štyroch druhov ATB v koncentráciách daných EUCAST-om.

Výsledky a diskusia

Rezistentné koliformné baktérie sme detegovali v signifikantných množstvách v prítokových vodách všetkých troch ČOV, pričom v Leviciach približne o 1 logaritmický poriadok menej než vo Vrábľoch a v Nitre. Najviac rezistentov sme pozorovali voči ampicilínu, približne 97 % z celkového počtu koliformov v prípade oboch použitých noriem. Nosnú skupinu KFB predstavoval druh *E. coli*, u ktorého sme zaznamenali približne rovnaké výsledky. Prítomné enterokoky vykazovali rezistenciu voči všetkým použitým ATB.

V prípade odtokových vôd sme pozorovali pokles koliformných rezistentov oproti prítokovým vodám o niekoľko logaritmických poriadkov. KFB vykazovali rezistenciu predovšetkým voči

ampicilínu a gentamicínu. Najlepšie výsledky sme potvrdili v ČOV Nitra, pretože sme v odtokových vodách nedetegovali žiadne rezistentné kmene *E. coli* ani enterokoky.

Vo vzorkách kalu sa nedostatočná účinnosť ČOV pri eliminácii ATB z odpadových vôd ukázala veľmi výrazne. Množstvá prítomných rezistentných KFB, ako aj *E. coli*, sa pohybovali od 3 do 9 logaritmických poriadkov, v závislosti od druhu antibiotika a jeho použitej koncentrácie. V prípade enterokokov boli najlepšie výsledky opäť v ČOV Nitra, pretože prejavovali rezistenciu len voči ampicilínu.

Záver

Účelom našej práce bolo porovnanie výskytu baktérií rezistentných voči antibiotikám v troch komunálnych ČOV na západnom Slovensku, nakoľko práve čistiarne odpadových vôd predstavujú významné ohnisko vzniku a šírenia rezistencie. Pri pozorovaní sme sa zamerali na koliformné baktérie (predovšetkým *E. coli*) a enterokoky, ktoré sa vyskytujú v odpadových vodách v značnej miere. Výskumom sme potvrdili, že celosvetový problém bakteriálnej rezistencie sa výrazne týka aj nášho územia.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektov: grant VEGA 1/0096/17, APVV-16-0171 a Výskumnej agentúry SR (ITMS 2623012006).

Literatúra

[1] Everage T. J., Boopahy R., Nathaniel R., Lafleur G., Douget J.: A survey of antibiotic-resistant bacteria in a sewage treatment plant in Thibodaux, Louisiana, USA, International Biodegradation & Biodegradation, 2014

[2] Harris S., Morris C., Morris D., Cormican M., Cummins E.: Antimicrobial resistant Escherichia coli in the municipal wastewater system: Effect of hospital effluent and environmental fate, Science of the Total Environment, 2014

[3] Online zdroj: eb445_amr_generalfactsheet_en.pdf

TERMOREZISTENCIA *STAPHYLOCOCCUS AUREUS* A *ESCHERICHIA COLI*

Zelmanová, B., Lehotová, V., Medveďová, A.

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

b.zelmanova@gmail.com

Úvod

Pri tradičnej výrobe parených syrov je východiskovou surovinou tepelne neošetrené mlieko, ktoré sa spracováva na ovčí hrudkový syr a ten následne podlieha procesu parenia. Riziko z konzumácie takýchto syrov vyplýva z predpokladu, že prirodzená rezistencia mikroorganizmov voči zvýšeným teplotám môže byť faktorom zodpovedným za prežitie mnohých potenciálne patogénnych mikroorganizmov počas procesu parenia (60 – 70 °C) [1]. Ide predovšetkým o potenciálne patogénne baktérie *Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus*, ktoré po konzumácii takéhoto produktu môžu u spotrebiteľov vyvolať alimentárne intoxikácie a ohroziť ich zdravie. Druh *S. aureus* sa vyznačuje najmä schopnosťou produkovať termostabilné stafylokokové enterotoxíny. U *E. coli* treba vziať do úvahy výskyt jej patogénnych kmeňov v prostredí, i keď je častokrát len neškodným saprofytom, dokonca niektoré kmene sú pre zdravie svojho hostiteľa pospešné [2; 3; 4].

Cieľ práce

Charakterizácia dynamiky odumierania izolátov *Staphylococcus aureus* 14733 a *Escherichia coli* PSI v modelovom prostredí GTK bujónu a v reálnej potravinovej matrici UHT mlieku pri inkubačných teplotách 51, 53, 55, 57, 61, 63 °C.

Experimentálna časť

Do 300 ml GTK bujónu (Biolife, Miláno, Taliansko)/UHT mlieka (1,5 %, Bratislava, Slovensko) predtemperovaného na požadovanú teplotu sme inokulovali čistú 18 h kultúru sledovanej v každej paralelke dosiahli počiatočnú koncentráciu populácie buniek mikroorganizmu približne 10^6 KTJ/ml. Paralelne inokulované vzorky živného média boli inkubované staticky, pri aeróbnych podmienkach, v závislosti od inkubačnej teploty (51 − 63 °C). V stanovených časových intervaloch sme odoberali príslušné množstvo inokula, pričom naočkované Petriho misky sa následne inkubovali pri teplote 37 °C po dobu 24 hodín za aeróbnych podmienok. Po inkubácii sme vyhodnocovali počty kolónií izolátov *E. coli* PSI a *S. aureus* 14733 vyrastených na Petriho miskách. Pomocou základných nástrojov prediktívnej mikrobiológie boli následne vypočítané parametre odumierania týchto izolátov v závislosti od zvyšujúcej sa teploty a príslušné *D*-hodnoty a *z*-hodnoty charakterizujúce termorezistenciu izolátov pochádzajúcich z mliečneho prostredia.

Výsledky a diskusia

Na základe dosiahnutých výsledkov možno skonštatovať, že u oboch izolátov sa potvrdil trend, že so zvyšujúcou sa inkubačnou teplotou termorezistencia mikroorganizmu klesá, o čom svedčia aj získané *D*-hodnoty. Pre izolát 14733 v GTK bujóne sme na základe letalitných čiar vypočítali nasledovné, a to: D_{51} = 4,50 h, D_{53} = 2,89 h, D_{55} = 1,25 h, D_{57} = 0,66 h, D_{61} = 0,16 h, D_{63} = 0,07 h, pričom príslušná *z*-hodnota bola vypočítaná na 6,55 °C. Pri odumieraní *S. aureus* 14733 v prostredí UHT mlieka sa preukázalo, že tento izolát vykazuje v prostredí potravinovej matrice značne vyššiu termorezistenciu, pravdepodobne dôsledkom protektívneho vplyvu nutričných látok

prítomných v mlieku, o čom vypovedajú aj vyššie získané *D*-hodnoty: D_{51} = 13,20 h, D_{53} = 3,96 h, D_{55} = 1,68 h, D_{57} = 1,11 h, D_{61} = 0,18 h, D_{63} = 0,17 h. Pre izolát 14733 v prostredí UHT mlieka bola *z*-hodnota definovaná na 6,27 °C. Izolát *E. coli* PSI v prostredí GTK bujónu vykazoval nižšiu termorezistenciu v porovnaní s izolátom 14733, s príslušnými *D*-hodnotami: D_{51} = 3,63 h, D_{53} = 0,40 h, D_{55} = 0,38 h, D_{57} = 0,30 h, D_{61} = 0,07 h, D_{63} = 0,10 h. Príslušná *z*-hodnota v GTK bujóne bola stanovená na *z* = 8,50 °C. Pri sledovaní dynamiky odumierania izolátu PSI v prostredí UHT mlieka som opäť zaznamenala dlhší priebeh jeho odumierania v porovnaní s prostredím GTK bujónu, čo preukazuje vyššiu mieru odolnosti daného izolátu voči teplotnému šoku v prostredí reálnej potravinovej matrice. Túto skutočnosť potvrdzujú aj príslušné dosiahnuté výsledky: D_{51} = 3,87 h, D_{53} = 1,19 h, D_{55} = 0,68 h, D_{57} = 0,86 h, D_{61} = 0,13 h, D_{63} = 0,06 h. Pre izolát PSI v prostredí UHT mlieka bola vypočítaná *z* = 5,93 °C. V porovnaní s izolátom *S. aureus* 14733, vykazoval izolát PSI pomerne odlišný, rýchlejší priebeh odumierania, predovšetkým pri nižších inkubačných teplotách.

Záver

Prevenciou výskytu sledovaných mikroorganizmov *E. coli* a *S. aureus* nielen v mliečnych výrobkoch, je získanie informácií o ich raste a prežívaní v príslušných potravinových matriciach a definovanie rozsahu ich vplyvu na mikrobiologickú kvalitu finálneho produktu. V snahe prispieť k mikrobiologickej neškodnosti a zdravotnej bezpečnosti tradičných slovenských parených syrov vyrábaných zo surového mlieka sme zistili, že enterotoxigénny izolát *S. aureus* 14733 bol značne termorezistentnejší ako izolát *E. coli* PSI. Na základe vypočítaných *D*-hodnôt môžeme tiež skonštatovať, že pri jednotlivých inkubačných teplotách preukázali príslušné izoláty vyššiu mieru termorezistencie v prostredí UHT mlieka v porovnaní s GTK bujónom, čo pravdepodobne súvisí s prítomnosťou nutričných látok v mlieku, t.j. lipidov, sacharidov, bielkovín, ktoré mali pravdepodobne protektívny účinok na populáciu buniek izolátu na bunky pred teplotným šokom.

Poďakovanie: Práca bola podporená grantom APVV-15-0006 a VEGA projektom č. 1/0532/18.

Literatúra

[1] Lehotová, V.; Urgelová, K.; Valík, Ľ.; Medveďová, A.: Vplyv teploty na dynamiku prežívania bakteriálnych izolátov druhu *E. coli* a *S. aureus*. In *Preveda*: Interaktívna konferencia mladých vedcov, **2017**, no. 1585. ISBN 978-80-972360-1-4.

[2] Studeničová, A.; Medveďová, A.; Valík, Ľ.: Effect of different environmental factors on the growth dynamics of *Staphylococcus* aureus in model medium. V *Potravinárstvo Slovak Journal of Food Sciences*, **2012**, vol. 6, p. 37-41.

[3] Yang, X.; Wang, H.: Escherichia coli: Pathogenic *E. coli* (Introduction). In Batt, C.A.; Tortorello, M.-L. (eds.) *Encyclopedia of Food Microbiology*. Cambridge: Academic Press, **2014**, p. 695-701. ISBN 978-0-12-384730-0.

[4] Gičová, A. Stanovisko: Hodnotenie rizika expozície pre *E. coli* v potravinovom reťazci v SR. **2012**, [cit. 2018-01-15]. MPaRV SR. Dostupné na internete: <http://www.mpsr.sk/index.php?navID=525&navID2=525&sID=111&id=7084>

SLEDOVANIE DYNAMIKY RASTU MIKROSKOPICKEJ HUBY *GEOTRICHUM CANDIDUM* V ZÁVISLOSTI OD TEPLOTY

Mikušová Dominika, Koňuchová Martina

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

xmikusovad1@is.stuba.sk

Úvod

Mlieko a mliečne výrobky majú nezastupiteľný význam v ľudskej výžive, sú základnými potravinami, ktoré by mali byť každodennou súčasťou pestrého jedálneho lístka (Valík, 2006). Tvaroh patrí k najrozšírenejšiemu typu prírodných, čerstvých, nezrejúcich syrov. Vo všeobecnosti sa tvaroh vyrába kyslým zrážaním mlieka kyslomliečnymi bakteriálnymi kultúrami bez alebo s malým prídavkom syridla (Keresteš, 2007).

Pri výrobe tvarohu môže nastať množstvo chýb, ktoré majú technologické, fyzikálne či mikrobiálne príčiny. V súvislosti so schopnosťou mikroskopických húb znášať nízke *pH* je za kontamináciu tvarohu veľmi často zodpovedný aj rod *Geotrichum*. *G. candidum* môžeme nájsť ako súčasť mikrobioty kravského, kozieho a ovčieho mlieka. V potravinárstve sa kultúrne kmene tohto druhu využívajú ako štartovacia kultúra pri výrobe a zrení niektorých syrárskych výrobkov (ovčí hrudkový syr, bryndza, kamembertský syr) (Görner a Valík, 2004; Koňuchová a kol., 2016). Na druhej strane prítomnosť tejto mikroskopickej huby vo výrobkoch po pasterizácii svedčí o sekundárnej kontaminácii z technologických zariadení a náradia po nedostatočnej sanitácii, z ovzdušia alebo z obalových materiálov, a teda vedie k zníženiu kvality a následnému kazeniu potravín (Pottier a kol., 2008).

Experimentálna časť

Cieľom práce bolo získať kvantitatívne a kvalitatívne údaje popisujúce rast zástupcov druhu *G. candidum* v tvarohu (obsah tuku 2,5 %; Rajo a.s.) v závislosti od teploty (4, 6, 8, 10, 12 °C). V tejto práci sme použili dva izoláty (G a I) a jeden zbierkový kmeň *G. candidum* CBS 557.83.

Do reálneho kultivačného média sme inokulovali kultúry *G. candidum*, tak aby počiatočná koncentrácia sledovaných zástupcov nepresiahla 2,5 log KTJ.g^{-1}. Koncentrácia buniek mikroskopickej huby *G. candidum* bola v závislosti od času a teploty inkubácie vyhodnotená pomocou Baranyiho primárneho modelu.

Výsledky a diskusia

Druh *G. candidum* patrí k mikroskopickým hubám spôsobujúcim kazenie a následné znehodnotenie rôznych mliečnych výrobkov, vrátane tvarohu. Na zabezpečenie zdravotnej a mikrobiologickej bezpečnosti výrobku počas celej jeho doby spotreby a na to, aby sa mohli vykonať preventívne opatrenia je potrebné poznať rastovú aktivitu tohto mikrobiálneho druhu v reálnom médiu. Práve z tohto dôvodu sme sa zamerali na štúdium rastu 3 kultúr *G. candidum* v tvarohu za podmienok skladovania deklarovaných výrobcom (4 – 8 °C) a reálnych teplôt skladovania u spotrebiteľa (10 a 12 °C).

Zbierkový kmeň *G. candidum* CBS 557.83 a oba izoláty *G. candidum* (G, I) boli schopné zvyšovať svoje počty už pri teplote 4 °C, z čoho vyplýva, že táto mikroskopická huba dokáže

znehodnocovať tvaroh uskladnený pri chladiarenských teplotách. Postupným zvyšovaním inkubačnej teploty sa vo všeobecnosti zvyšovala rastová aktivita sledovaných zástupcov a skracoval sa čas adaptačnej fázy. Pri zvýšení teploty z 4 °C na 8 °C sa rýchlosť množenia kultúr *G. candidum* v priemere zrýchlila viac ako 2-násobne. Tento poznatok je dôležitý z hľadiska znehodnotenia tvarohu pri chladiarenských teplotách.

Pre potravinársku prax je dôležité poznať čas, za ktorý sa kontaminujúce mikroorganizmy pomnožia na úroveň, ktorá predstavuje hygienické alebo zdravotné riziko. Tento poznatok im následne umožňuje správne určenie doby spotreby vyrábaných potravín a podmienok uchovávania tak, aby sa ku konzumentovi dostali kvalitné a bezpečné potraviny. Z uvedeného dôvodu sme sa zamerali na výpočet času potrebného na nárast počtov prekračujúcich hygienický limit na proces výroby 3 log KTJ.g^{-1}.Ako začiatočnú predikovanú inokuláciu sme zvolili najpravdepodobnejšiu mieru kontaminácie, a to 1 KTJ na 250 g (4.10^{-3} KTJ.g^{-1}) a 1 KTJ.g^{-1}. Pri počiatočnej koncentrácii 4.10^{-3} KTJ.g^{-1} predpokladáme, že druh *G. candidum* by v tvarohu pri teplote 4 °C dosiahol počty 10^{3} KTJ.g^{-1} v priemere za 19 dní. Zvýšením počiatočnej denzity na 1 KTJ.g^{-1} by sa čas potrebný na presiahnutie hygienicky nevyhovujúcej koncentrácie skrátil na 12,5 dňa. Nedodržiavaním teploty skladovania tvarohu by sa doba pomnoženia výrazne skrátila. Pri teplote 10 °C a začiatočnej koncentrácií 4.10^{-3} KTJ.g^{-1} by v priemere u všetkých zástupcov bol hygienický limit prekročený za 5,9 dňa a pri teplote 12 °C za necelých 5,5 dní.

Záver

Po zámernej inokulácii hygienicky nežiaducej mikroskopickej huby *G. candidum* do tvarohu môžeme skonštatovať, že aj napriek prítomnosti ochrannej kultúry HOLDBAC® YM-XPM, je prostredie tvarohu vhodné na rast tejto mliečnej huby. Inhibičný účinok protektívnej kultúry sme nepozorovali a potvrdila sa aj indikátorová funkcia tohto organizmu v kyslomliečnych výrobkoch. Z uvedeného vyplýva, že je dôležité klásť dôraz na dodržiavanie hygienických podmienok počas spracovania surovín a následného uchovávania finálneho výrobku.

Literatúra

[1] Görner, F.; Valík, Ľ. Aplikovaná mikrobiológia požívatín. 1. vyd. Bratislava: Malé centrum, 2004. 528 s. ISBN 80-967064-9-7.
[2] Hudecová, A.; Valík, Ľ.; Liptáková, D. Influence of temperature on the surface growth of *Geotrichum candidum*. In Acta Chimica Slovaca. 2009, vol. 2, s. 75-87.
[3] Keresteš, J. Syry, výživa a zdravie. Považská Bystrica: Eminent, 2007. 176 s. ISBN 80-969693-6-4.
[4] Koňuchová, M. a kol. Využitie druhu *Geotrichum candidum* v mliekarenskom priemysle. In Chemické listy. 2016, roč. 110, s. 491-497.
[5] Pottier, I. a kol. Safety assessment of dairy microorganisms: *Geotrichum candidum*. In International Journal of Food Microbiology. 2008, vol. 126, p. 327-332.
[6] Valík, Ľ. Prospešnosť konzumácie mlieka. In Výživa a zdravie. 2006, roč. 50, číslo 3-4.

Ochrana materiálov a objektov dedičstva

OCHRANA OLOVA V ATMOSFÉŘE S OBSAHEM KYSELINY OCTOVÉ POMOCÍ KOROZNÍCH INHIBITORŮ

Klára Kuchťáková, Šárka Msallamová, Milan Kouřil

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha stred)

klara.kuchtakova@seznam.cz

Úvod

Historické sbírky, obsahující řadu kovových předmětů, mezi které patří i olověné buly, jsou často uchovávány v podmínkách depozitářů muzeí a úložných prostor, kde dochází k uvolnění těkavých organických kyselin ze dřeva či obalových materiálů. K těmto látkám patří především kyselina octová, jejímž působením dochází k degradaci olova, kdy se na povrchu tvoří nežádoucí objemné a nesoudržné korozní produkty. Použití inhibitorů koroze patří k jednomu ze způsobů, jak tyto předměty chránit. Cílem této práce bylo vyzkoušet látky s inhibičním účinkem na korozi olova v důsledku působení par kyseliny octové, porovnat jejich účinnost a vlastnosti ochranných vrstev, které vznikly jejich aplikací.

Experimentální část

Jako inhibitory byly použity roztoky dekananu sodného, Pragokor O 170, komerční přípravek na bázi dikarboxylových solí, benztriazolu, cyklohexylaminu, thiomočoviny a benzoanu sodného. Účinek jednotlivých inhibitorů byl zkoušen rezistometrickou metodou na broušeném povrchu olověného čidla 2 hodiny ponořeného v inhibitoru a povrchu pokrytém korozními produkty na bázi uhličitanů po následném ponoru v inhibitoru po dobu 2 a 24 hodin. Takto povrchově upravená čidla byla exponována v prostředí kyseliny octové o koncentraci 0,001 mol/l. Pro hodnocení vzhledu a vlastností povrchu olova po ošetření inhibitory byly připraveny olověné vzorky 3x3 cm, které byly vystaveny stejným podmínkám jako olověná čidla. Hodnocení změn jednotlivých povrchů proběhlo pomocí fotodokumentace, snímků z elektronového rastrovacího mikroskopu a měřením úhlu smáčení před a po aplikaci inhibitoru. K vyhodnocení vlastností ochranných vrstev, vytvořených interakcí s jednotlivými inhibitory, byly v laboratoři navrženy mechanické zkoušky adheze a otěruvzdornosti.

Výsledky a diskuze

Z rezistometrického měření bylo zjištěno, že všechny použité látky vytváří pro olovo ochrannou vrstvu. Nejnižší korozní rychlosti v atmosféře s kyselinou octovou byly naměřeny u olověných čidel ošetřených roztokem cyklohexylaminu a benztriazolu. Z hlediska korozní rychlosti při expozici olověného čidla v inhibitoru dosahuje nejlepších výsledků použití benztriazolu, u ostatních inhibitorů jsou korozní rychlosti v řádu stovek až tisíců μm/a, což je dáno mechanismem vzniku vrstvy nebo přítomností vody jako stimulátoru koroze ve vodných roztocích. Korozní rychlost u vzorků s korozními produkty na bázi uhličitanů je větší než u vzorků s čistým povrchem. S dobou ponoru v inhibitoru pak účinnost inhibitoru roste. K nejmenším změnám vzhledu povrchu docházelo při použití roztoku dekananu sodného a benztriazolu. Tyto ochranné povrchy byly také vysoce hydrofobní a vykazovaly nejlepší mechanické vlastnosti.

Závěr

Všechny vybrané látky se prokázaly jako inhibitory koroze olova v atmosféře s kyselinou octovou, nejlepších výsledků pak dosahoval především cyklohexylamin a benztriazol. S přihlédnutím na barevnou změnu povrchu olova po aplikaci inhibitoru lze vybrat z daných látek jako nejlepší inhibitor pro ochranu olova benztriazol, který se jako inhibitor využívá v restaurátorské praxi běžně i pro jiné kovy.

Literatura

[1] Selwyn, L., et al. Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional. 1st ed. Canada: Canadian Conservation Institute, 2004.
[2] Tétreault, J., et al. Studies of lead corrosion in acetic acid environments. Studies in Conservation, 1998, vol. 43, p. 17–32.
[3] Pecenová, Z., Kouřil, M. Ochrana historického olova proti parám kyseliny octové. Koroze a ochrana materiálu, 2016, vol. 60, no. 1, p. 28–34.
[4] Kreislová, K. Inhibitory koroze. Koroze a ochrana materiálu, 1996, vol. 2, no. 40, p. 25–29.

VYUŽITIE NÍZKOTEPLOTNEJ ATMOSFÉRICKEJ PLAZMY V PROCESOCH REŠTAUROVANIA DREVENÝCH MATERIÁLOV

Lenka Lopatková, Simona Klempová

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

lenkalopa@gmail.com, klempovasimona@gmail.com

Úvod

Kultúrne dedičstvo môže byť definované ako komplexný súbor hmotných pamiatok – či už umeleckej alebo symbolickej povahy – zverených minulosťou do rúk každej jednotlivej kultúry, a tým celému ľudstvu. Ako podstatná súčasť prejavu a obohatenia kultúrnej identity, ako odkaz všetkým národom, ako úschovňa ľudských skúseností, kultúrne dedičstvo dáva každému osobitnému miestu jeho rozlíšiteľné znaky, a preto je konzervovanie a reštaurovanie objektov kultúrneho dedičstva základným kameňom každej kultúrnej politiky.[1]

Objekty kultúrneho dedičstva vykazujú veľkú variabilitu materiálov, nehovoriac o tom, že sú to často heterogénne systémy, drevené historické nábytky nevynímajúc. Pozostávajú zo vzájomne sa ovplyvňujúcich zložiek, čo má vplyv aj na aplikované postupy pri konzervovaní a reštaurovaní takýchto objektov.[2] Základnými operáciami, vykonávanými konzervátorom či reštaurátorom, sú čistenie a sterilizácia, kedy sa odstraňuje povrchový nános, vytváraný kontaminantmi. Povrchový nános je zvyčajne definovaný ako nahromadená vrstva povrchových nečistôt (prach, výlučky hmyzu, vláknité huby, chemické látky, vznikajúce pri reakcií s kyslíkom, ozónom, oxidmi síry a dusíka, produkty oxidácie a degradácie materiálu, toxické zvyšky z predchádzajúcich konzervačných zásahov, znečisťujúce látky zo vzduchu a pod.).[2]

Čistenie a sterilizácia predstavujú zväčša dve oddelené operácie. Drevený objekt reštaurátor najprv mechanicky očistí. Na dezinfekciu a čiastočné odstránenie nečistôt sa v bežnej reštaurátorskej praxi používa vodný roztok Ajatinu. V prípade napadnutia zbierkového objektu drevokazným hmyzom alebo plesňami sa používa prípravok Bochemit. Nakoniec sa povrch objektu očistí povrchovo aktívnou látkou (PAL) a terpentínom. Nielenže je celý proces zdĺhavý a namáhavý, ale navyše reštaurátor prichádza do kontaktu s látkami, ktoré sú zdraviu škodlivé a neekologické.[3] Celý proces čistenia a sterilizácie by tak mohlo zjednodušiť použitie nízkoteplotnej atmosférickej plazmy (NTAP).

Cieľom našej práce bolo porovnať štandardné postupy čistenia dreveného historického objektu s aplikáciou NTAP z hľadiska účinnosti odstránenia povrchového depozitu.

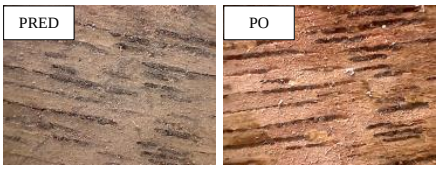
Experimentálna časť

Experiment bol vykonaný na drevenej doske zo šijacieho stroja, pochádzajúceho z reštaurátorskej dielne Historického múzea SNM. Na doske bola nahromadená vrstva povrchových nečistôt (prach, olej na údržbu šijacieho stroja a mikrobiologické kontaminanty). Pozorovateľné bolo aj napadnutie

drevokazným hmyzom a na niektorých miestach bola doska mechanicky poškodená. Dosku sme najprv očistili štetcom od viditeľných nečistôt. Následne boli vykonané:

a) štandardné postupy čistenia (vodou, terpentínom a PAL);
b) opracovanie NTAP (atmosféra vzduchu, Ar a CO_2);
c) kombinácia štandardných postupov a aplikácie NTAP.

Výsledky a diskusia



Obr. č. 1: Plazma v atmosfére Ar v kombinácii s vlhčením vodou a čistením vodou.

Obr. č. 2: Plazma v atmosfére Ar v kombinácii s vlhčením vodou a čistením vodným roztokom PAL.

Porovnávacie hodnotenie účinnosti jednotlivých postupov sa vykonalo prostredníctvom optickej mikroskopie. Po následnej konzultácii a vizuálnom zhodnotení opracovaných plôšok dosky reštaurátorom sme vybrali dva najvhodnejšie postupy čistenia a sterilizácie, ktoré sú zdokumentované na obr. 1 a 2. V experimente sa tak môže ďalej pokračovať už len s dvoma vybranými postupmi, pričom objekt a postup opracovania by sa mal podrobnejšie preskúmať, aby sa kvantifikoval a zefektívnil účinok plazmy.

Záver

Vďaka aplikácii NTAP sme eliminovali použitie škodlivých chemikálií a nadbytočný fyzický kontakt reštaurátora s objektom pri čistení. Na základe získaných pozitívnych výsledkov nášho predbežného experimentu sa môže začať ďalší výskum týkajúci sa použitia NTAP pri konzervovaní a reštaurovaní drevených objektov kultúrneho dedičstva.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s odbornou pomocou doc. Ing. Kataríny Vizárovej, PhD., doc. Ing. Radka Tiňa, PhD. a s podporou PlasmArt MŠ SR a STU pre projekt č. APVV-15-0460.

Literatúra

[1] The International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property. Definition of cultural heritage: References to documents in history. https://bit.ly/2xOLx1J (accessed Sep 29, 2018).
[2] Vizárová, K., - Tiňo, R., - Reháková, M. Čistene a sterilizácia nízkoteplotnou plazmou v procesoch konzervovania prírodných organických materiálov. Zborník Slovenského národného múzea – História. Bratislava: Slovenské národné múzeum, 2018 [V tlači].
[3] Slovenské národné múzeum. Štandardné postupy pri konzervovaní zbierkových predmetov. https://bit.ly/2QkMk15 (accessed Sep 27, 2018).

ČIŠTĚNÍ POVRCHU POLYESTEROVÝCH SKELNÝCH LAMINÁTŮ

Kateryna Popova, Vítězslav Knotek, Radek Fajgar,

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

kateryna.i.popova@gmail.come-mailová

Polyesterové skelné lamináty jsou kompozitní materiály tvořeny vyztuží ze skelných vláken a pojivem z nenasycené polyesterové pryskyřice. Oproti tradičním materiálům mají řadu výhodných vlastností, které se dají dále upravovat přidáváním různých přísad. Proto se polyesterové skelné lamináty během druhé poloviny 20. století staly jedním z nejpoužívanějších ve výtvarné praxi materiálem.

Při venkovní expozici sochařských objektů z polyesterových skelných laminátů dochází k znečistění jejích povrchu prachem, mastnotami a depozity biologického původu a ke žloutnutí laminátu vlivem UV záření. Daná práce byla zaměřená na vyzkoušení chemických, fyzikálních a chemicko-mechanických metod čištění povrchu polyesterových skelných laminátů a vyhodnocení jejích účinnosti a vlivu testovaných metod na základní materiál.

Experiment byl proveden na vzorcích přirozeně stárnutého sklolaminátu, orientačně rozdělených do tří skupin podle barvy depozitů (vzorky se šedými, hnědými a zelenými depozity) a umělé připravených vzorcích pryskyřic Havelpol-1 a Havelpol-2 bez a s přidáváním pigmentovací pasty. Byly vyzkoušeny následující metody:

- chemické čištění komerčním prostředkem SONAX, destilovanou vodou, ethanolem nebo 50% roztokem ethanolu v destilované vodě po dobu 10 s, 30 s a 2 min;
- chemicko-mechanické čištění prostředkem SONAX, destilovanou vodou, ethanolem nebo 50% roztokem ethanolu v destilované vodě v kombinací s kartáčky různé tvrdosti po dobu 1 min;
- fyzikální čištění tryskáním s použitím balotiny B 112, balotiny B 9, korundu F 220, korundu F 80 nebo ořechových skořápek;
- čištění ArF excimerovým laserem a CO2 laserem při různých nastaveních.

Účinnost uvedených metod byla vyhodnocována pomocí fotodokumentace, měření pH, sledování změny barevnosti, měření drsnosti povrchu a měření úbytku hmotnosti vzorků při dlouhodobé expozice v čisticích prostředcích.

Na základě provedených zkoušek bylo zjištěno, že největší praktický význam pro čištění povrchu polyesterových skelných laminátů mají chemické čištění a fyzikální čištění tryskáním. Výhodami chemického čištění je jednoduchost a opakovatelnost zásahu a možnost zvolit čisticí prostředek podle typu znečištění. V průběhu experimentu bylo zjištěno, že nejúčinnějšími při odstraňování šedých depozitů byly destilovaná voda a prostředek SONAX, při odstraňování hnědých depozitů byla nejúčinnější destilovaná voda, při odstraňování zelených depozitů biologického původu nejúčinnějším byl 50% roztok ethanolu, u kterého se dá očekávat i krátkodobý biocidní účinek. Nevýhodou chemické metody je obtížnost odstraňování nečistot z mikrotrhlin na povrchu materiálu.

Použití kartáčků v kombinací s chemickými prostředky nemá vliv na výsledek čištění a může způsobit vznik škrábanců na povrchu materiálu.

Výhodou fyzikálního čištění tryskáním je možnost odstranění depozitů z povrchu materiálu i zežloutlé horní vrstvy polyesterové pryskyřice a snížení hloubky a množství mikrotrhlin. Mezi nevýhody tryskání patří zejména to, že zásah nemůže být opakován. Bylo stanoveno, že při tryskání

korundem a balotinou dochází ke zvýšení drsnosti povrchu sklolaminátu, proto je vhodnější použit měkké ořechové skořápky, šetrnější vůči základnímu materiálu.

Čištění excimerovým laserem je nutné provádět fokusovaným paprskem; energie nefokusovaného paprsku není dostačující pro odstranění nečistot a zežloutlé vrstvy a způsobuje degradaci sklolaminátu vlivem UV záření. Nevýhodou metody je náročnost na vybavení a čas. CO2 laser není pro čištění polyesterových skelných laminátů vhodný, protože způsobuje výrazné poškození povrchu.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci projektu České umění 50. – 80. let ve veřejném prostoru: evidence, průzkumy, restaurování, identifikační kód projektu DG16P02B030. Projekt je podpořený Ministerstvem kultury v rámci Programu aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI).

Literatura

[1] Ehrenstein, G. Polymerní kompozitní materiály; Scientia: Praha, 2009.
[2] Schätz, M. Moderní materiály ve výtvarné praxi; SNTL - nakladatelství technické literatury: Praha, 1982.
[3] Studies in cleaning plastics. POPART Preservation Of Plastic ARTefacts in museum collections. http://popart-highlights.mnhn.fr/active-conservation-of-plastic-artefacts/studies-in-cleaning-plastics/index.html (staženo 26.8.2018)
[4] Chaintore, O.; et al. Conserving contemporary art. Issues, Methods, Materials, and Research; The Getty Conservation Institute: Los Angeles, 2012.
[5] Johansson, I.; et al. Handbook for cleaning/decontamination of surface; Elsevier, 2007.
[6] Pesonen-Leinonen, E.; et al. Can contact angle measurements be used to predict soiling and cleaning of plastic flooring materials?. In Contact Angle, Wettability and Adhesion; Mittal, K., Ed.; CRC Press, 2006; Vol. 4, pp 203–214.
[7] Zmeškal, O.; et al. Barevné prostory a správa barev. Docplayer. https://docplayer.cz/16462229-Barevne-prostory-a-sprava-barev.html (staženo 20.8.2018).
[8] Nezdařilíková, M. Metrologická konfirmace měřídla. Bakalářská práce, Vysoké účení technické v Brně, 2011.

VYUŽITIE PLAZMOVÝCH ÚPRAV PRI ČISTENÍ KOVOVÝCH NITÍ V HISTORICKÝCH TEXTÍLIACH

Rebeka Zembjaková, Milena Reháková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie Radlinského 9, 81237 Bratislava

rebeka.zembjakova@gmail.come-mailová

Úvod

Kultúrne dedičstvo reprezentuje rozsiahle bohatstvo spoločnosti a jeho procesu ochrany sa profesijne venujú reštaurátori, ktorí sa pokúšajú navrátiť objekty dedičstva do pôvodného – „originálneho“ stavu. V súčasnosti však ich práca nie je moţná bez poznania technickej a prírodovednej stránky procesov a reakcií, ktoré počas prirodzeného starnutia spôsobujú zmeny – degradáciu materiálov. Ich poznaniu sa venujú prírodovedne zameraní odborníci – konzervační vedci (conservation scientists). Jednou zo skupín hmotného kultúrneho dedičstva, ktoré nám zanechali minulé generácie, sú historické textílie. Jedným z najčastejších problémov, ktoré je nutné riešiť pri historických textilných predmetoch, je väčšia či menšia miera znečistenia, ktorá má negatívny dopad na zachovanie a stav materiálu. Preto je nutné pristúpiť k čisteniu, ako prvotnému a prvoradému konzervačnému zásahu. Hlavné problémy pri čistení historického textilu vyplývajú zo skutočnosti, že sú často predmetmi rôznorodého materiálového zloženia – obsahujú jemné materiály citlivé na vonkajšie podmienky, organické farbivá a iné materiálovo odlišné zložky (spony, gombíky, kovové nite) [1].

Experimentálna časť

Práca je zameraná na štúdium alternatívnych metód čistenia pomocou nízkoteplotnej atmosférickej plazmy [2] a prešetrenie jej účinku na historické kovové nite. Na preskúmanie boli vybrané vzorky kovových pozamentov rôzneho anorganického a organického charakteru, odlišných vzorov a spôsobu tkania, ktoré pochádzajú z 19. a 20. storočia. Analýza materiálu bola vykonaná pomocou XRF, FTIR spektroskopie a optickej mikroskopie. Následne bol monitorovaný účinok plazmy vizuálne, spektroskopicky a metódou SED-EDS. Podmienky nastavenia plazmovacieho zariadenia (plazmová tryska pri atmosférickom tlaku, frekvencii 20 kHz, napätí 10 kV, príkone 300 W, Diener Electronics GmbH + Co.) boli modifikované tak, aby nepoškodzovali kovový povrch a ani textilné jadro nite. Cieľom bolo odstránenie znečistenia z povrchu objektu.

Výsledky a diskusia

41 skupín vzoriek kovových nití, ktoré sú pochádzajú z 19. a 20. storočia z územia Slovenska, bolo spektroskopicky a mikroskopicky kategorizovaných a bližšie popísaných. XRF analýza podala informáciu o tom, ţe kovové nite sú prevaţne medeného alebo strieborného zloţenia a to buď samostatne, alebo s prímesami. FTIR analýzou bolo určené zloţenie textilného vlákna. Prevaţovala celulóza u 24 vzoriek, hodváb obsahovalo 13 vzoriek, ale meranie ukázalo aj ich kombináciu a to v 4 prípadoch. Nízkoteplotná argónová plazma s atmosférickým tlakom má veľký potenciál pre reštaurovanie a konzervovanie kovových nití s obsahom striebra. Sulfid strieborný ako produkt korózie môţe byť lokálne redukovaný bez poškodenia povrchu, pričom väčší účinok bol pozorovaný pri väčšej vrstve Ag2S [3]. Je potrebné dbať aj na to, ţe v jadre nite sa nachádza

textilné vlákno, či už je to hodváb, celulóza, prípadne u novodobých textílií syntetický materiál, ktoré má ostať nepoškodené a teda je vhodné zvoliť kratšiu dobu aplikácie plazmy a vyhovujúcu vzdialenosť. Experimentálne bolo zistené, že z tohto pohľadu vyhovujú podmienky vzdialenosť plazmovej trysky 0,5 cm; čas pôsobenia menej než 20 s [4]. Pri pokusoch s čistením s nízkoteplotnou argónovou plazmou s atmosférickým tlakom na povrchoch kovových nití zlatej farby nebol pri týchto podmienkach zaznamenaný žiadny pozitívny efekt, práve naopak. Plazma kov poškodzovala a začierňovala ho, respektíve kladný účinok nebol viditeľný ani vizuálne a ani mikroskopicky.

Záver

Táto práca prináša základný rekognoskačný vstup do problematiky alternatívneho čistenia kovových historických nití pomocou nízkoteplotnej atmosférickej plazmy a naznačuje uvažovaný smer ďalšieho, hlbšie zameraného výskumu na základe doteraz zistených prvotných poznatkov. V ďalšom experimente sa pristúpi k sledovaniu účinku plazmy generovanej inými zariadeniami a inými pracovnými plynmi.

Poďakovanie
Práca vznikla s podporou projektu APVV 15-0460 Konzervovanie a stabilizácia objektov kultúrneho dedičstva z prírodných organických materiálov nízkoteplotnou plazmou.

Literatúra
[1] Tímár-Balázsy, A.; Eastop, D. Chemical Principles of textile Conservation. Burlington, MA:Elsevier Ltd., 1998. ISBN 0-7506-2620-8.
[2] Mather, R. R. Surface modification of textiles by plasma threatments. Edinburgh: Heriot-Watt University, 2009.
[3] Leissner, J.; Vohrer, U. Das Forschungsprojekt Plasmatechnologie. Die Forschungsallianz Kulturerbe. 2012.
[4] Žemberyová, J. Štúdium plazmových úprav na historické textilné materiály. Bratislava: Bakalárska práca, FCHPT STU, 2018.

APPLICATION OF INSTRUMENTAL METHODS FOR PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF GILDING

Aldona Jedrusik

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

aldona.jedrusik@stuba.sk

This research focuses on the gold-like decoration of 18th century chasuble used for visual imitation of more expensive brocade fabrics weaved with metal threads. The need to investigate the gilded surface arised as the conservation of the object posed specific challenges related to the technique of gilding. Detail characterization of complex system of layers was crucial for an effective treatment.

As the preference for minimal intervention has the strongest impact on the application of investigation methods, the visual examination was the first line approach to study the object.
This has preceded and directed instrumental analysis in which the structure and composition of the object is determined by analytical methods requiring sampling. Although it showed uniformity of the layer of gilding, it had many losses filled in attempt to disguise the damage.
The surface was showing various signs of deterioration. Cracking and discoloration and corrosion of metal components were observed. A corrosion layer developed on metal surface over time as a result of chemical reactions with atmospheric pollutants. The metalic alloys have been oxidizing and turning brown. The stiffer character of gilded layer, results in deformations of the textile support. The optical microscopy was used to identify the morphology and topography of the surface.

Following, UV imaging was used for localising and mapping specific areas on which further invasive analysis might be performed. It allowed for clear distinguishment of materials that seem similar in the visible range but are different in their nature. The UV investigation have highlighted the areas covered by deposits and revealed few types of later treatment with different fluorescence. This method has been an invaluable support for mapping the points for the subsequent methods that require samples and finally SEM-EDS and XRF responsibly for complementary investigation of surface topography and determination of chemical elements present in metal alloy.

The samples were examined by optical microscopy before the preparations for cross-sections. Following, cross-sections provided information about structure of original gilding technique and later treatments. Next, the staining tests were conducted to determine the presence or absence of certain chemical compounds.

Previous treatments were visually and technically separated from the original substrate. A brittle yellowish-white transparent film seemed to be cellulose nitrate film. Therefore, the approaches to confirm or deny this assumption were applied. Both burning and organic solvent tests were conducted. Although it required relatively big sample, burning test was useful for classifying the adhesive film according to the odour of the sample was and the flame. Moreover FTIR spectra aquired revealed the presence of certain IR absorption bands. As the assumptions were definately confirmed, it allowed to characterize both original and secondary binding media. The sampling of the last identified treatment was impossible to be conducted carefully, respecting the integrity of the object. However, it exhibited pale blue fluorescence in UV light which supported the idea that the layer of inpainting was an aged synthetic media.

The study has focused on the evaluation and application of combined methods for the safe and efficient materials analysis. The information obtained as the result of implementation of combination of certain non-invasive and invasive investigation methods gave a possibility to characterize the structure and composition of material used for both intentional and unintentional gold-like surfaces, specify their condition and observed the damage and surface deposits, as well as the opportunity to date the previous restoration treatments. These findings clearly demonstrate that the instrumental methods which has been applied can be used efficiently for complex characterization of gilded surface.

References

[1] Sawicki, M. Research into non-traditional gilding techniques as a substitute for the traditional matte water-gilding method, Preprints of the ICOM Committee for Conservation 13th Triennal Meeting Rio de Janeiro 22-27 September 2002, ICOM-CC, vol. 2, pp.524-33.
[2] Thornton, J. All that glitters is not gold: other surfaces that appear to be gilded. In: Gilded metals: history, technology and conservation. Draymann-Weisser, T. ed., Archetype Publications, London 2000, pp. 307-17.
[3] Timar-Balazsy, Á., Eastop, D.: Chemical Principles of Textile Conservation, Taylor&Francis Group, New York 1998, pp.116-27.

VPLYV ÚČINKU PLAZMY NA VLASTNOSTI ČIERNOBIELEJ ŽELATÍNOVEJ FOTOGRAFIE

Blanka Zachariášová, Katarína Haberová, Viera Jančovičová

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

blanuska.zachariasova@gmail.com

Úvod

Fotografie sú typické svojou jedinečnosťou a umeleckou hodnotu, dôkazom čoho sú mnohé snahy o ich zachovanie a zabránenie mechanickému či mikrobiálnemu poškodeniu alebo rôznym zmenám vznikajúcich v procese starnutia, ako je blednutie farby alebo strata hustoty farby. V posledných rokoch sa v literatúre objavujú informácie o využití nízkoteplotnej atmosférickej plazmy práve v oblasti objektov kultúrneho dedičstva, medzi iným aj v oblasti fotografie. Ošetrenie pomocou plazmového výboja je možnou netoxickou a časovo nenáročnou alternatívou, predovšetkým v oblasti inaktivácie mikroorganizmov a čistenia fotografií. Z hľadiska zachovania obrazového aj informačného obsahu fotografie je nevyhnutné zabezpečiť, aby plazma nemala deštruktívny charakter na fotografický obraz.

Cieľom práce bolo pripraviť senzitometrické kliny s rôznou denzitou fotografického obrazu čiernobielej halogenidostriebornej želatínovej fotografie na rôznych typoch fotografického papiera a vyhodnotiť zmeny denzitometrických, kolorimetrických a spektrálnych vlastností pripravených vzoriek a porovnať ich stabilitu v závislosti od doby pôsobenia plazmového výboja na fotografiu.

Experimentálna časť

Na prípravu klinov sme použili 2 typy fotografického papiera FOMABROM od firmy Forma Bohemia (Hradec Králové): N 112 (normálny, matný) a N 111 (normálny, lesklý). Expozíciou prostredníctvom zväčšovacieho prístroja Magnifax 4 sme zhotovili kliny s rôznou denzitou políčok P1 – P8 (pričom P1 predstavuje najsvetlejšie políčko a P8 je najtmavšie políčko). Doba expozície bola 0 – 32 s (s krokom 4 s), teda biele políčko nebolo exponované. Na vyvolávanie bola použitá pozitívna vývojka a prerušenie bolo uskutočnené deionizovanou vodou po dobu 2 min. Následne došlo k ustáleniu v ustaľovači a na záver sa vzorky prepierali vo vode približne po dobu 20 min.

Na ošetrenie fotografického papiera sa použila nízkoteplotná ADRE plazma pri atmosférickom tlaku („Atmospheric Discharge with Runaway Electrons“ (atmosférický výboj s unikajúcimi elektrónmi)) a ako pracovný plyn sa použil vzduch. Pripravené vzorky boli umiestnené do komory plazmy a boli vystavené pôsobeniu vzduchovej plazmy po dobu 0,5; 1; 3; 5 a 10 minút pri energii 0,6 J.

Pomocou spektrálneho denzitometra a spektrometra SpectroDens (TECHKON) sme odmerali súradnice L^*, a^*, b^* a hodnoty denzít všetkých políčok. Na meranie absorpčných spektrier vzoriek bol použitý spektrofotometer EXCALIBUR series DIGILAB s nástavcom pre ATR techniku so štandardnými nastaveniami.

Výsledky a diskusia

Predmetom nášho skúmania bolo zistiť, do akej miery môže ovplyvniť plazmový výboj vlastnosti a dlhodobú stabilitu fotografického obrazu. Preto sme pristúpili k štúdiu vplyvu nízkoteplotnej vzdušnej plazmy na optické vlastnosti fotografie a na štruktúru želatíny ako hlavnej zložky svetlocitlivej vrstvy. Fotografické kliny boli zhotovené pri rovnakých expozičných podmienkach. Vzorky boli ošetrené pomocou ADRE plazmy (0,6 J), ako pracovný plyn sa použil vzduch. Zmeny boli pozorované a vyhodnocované na základe údajov získaných pomocou optických (denzity a súradnice L^*, a^*, b^*) a spektrálnych metód (FTIR spektroskopia).

Vplyvom plazmy dochádzalo k zmenám denzity. U fotografického obrazu na matnom papieri denzita klesla, naopak u fotografického obrazu na lesklom papieri dochádzalo k jej nárastu. K najvýznamnejším zmenám fotografického obrazu v dôsledku plazmovania došlo po 3 minútach pôsobenia vzdušnej plazmy. V procese plazmovania nedošlo k veľkým zmenám v štruktúre želatíny, ktoré by boli viditeľné v FTIR spektrách, výnimkou je tvorba menšieho množstva oxidačných produktov, ktoré vidíme v FTIR spektre najtmavšieho políčka (P8) na papieri N 112 po tom, čo oplazmované vzorky stáli v laboratóriu 7 dní. Proces oxidácie je v tomto prípade nežiaducim sprievodným javom.

Vzorky vystavené účinkom plazmy po dobu 10 min boli následne podrobené urýchlenému starnutiu v komore Q-sun 1 deň a 5 dní. V prípade neoplazmovaných vzoriek v dôsledku urýchleného starnutia fotografického obrazu N 112 došlo k zmenám hodnôt L^*, a^*, b^*, pričom najvýraznejšie zmeny boli pozorované pri súradnici b^*, konkrétne pri najsvetlejších políčkach. Naopak pri vzorkách, ktoré boli podrobené účinkom vzduchovej plazmy sme dospeli k záveru, že plazmovanie neovplyvnilo svetelné starnutie fotografického obrazu.

Záver

Štúdium vplyvu účinku plazmy na vlastnosti čiernobielej želatínovej fotografie bolo úspešné, nakoľko sme preukázali, že plazmový výboj nemal deštrukčný účinok na fotografický obraz, keďže v procese pôsobenia plazmového výboja nedošlo k veľkým zmenám v štruktúre želatíny, teda degradačné účinky boli po ošetrení plazmou minimálne.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu APVV-15-0460: Konzervovanie a stabilizácia objektov kultúrneho dedičstva z prírodných organických materiálov nízkoteplotnou plazmou.

Literatúra

[1] Zachariášová B. Vplyv účinku plazmy na vlastnosti čiernobielej želatínovej fotografie (Bakalárska práca). Bratislava: STU, 2018.
[2] Haberová K. Identifikácia historických fotografií a možnosti využitia plazmochemických úprav pri ich ochrane. Bratislava, 2018.
[3] Kačenková L. Vplyv svetelného starnutia na vlastnosti fotografickej podložky (Bakalárska práca). Bratislava: STU, 2013.

ZRYCHLENÉ TESTOVÁNÍ SVĚTLOSTÁLOSTI INTERIÉROVÝCH NÁBYTKOVÝCH POVLAKŮ

Michaela Kulhánková

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

xckulhankova@fch.vutbr.cz

Úvod

V současné době je rozvoj technologií ve velkém progresu a každý se snaží vyvinout lepší materiály a další, ještě účinnější povrchové úpravy těchto materiálů. Jedním z odvětví, kde se těchto nových materiálů využívá je truhlářství. V tomto oboru už dávno nejde jen o práci se dřevem, využívají se také různá lamina, fólie, patinace, laky a nátěry.
Nejčastějším truhlářským výrobkem jsou dvířka, a to jak kuchyňská, tak mnohem využívanější nábytková. Můžeme se s nimi setkat v obývacích a dětských pokojích, koupelnách, ložnicích či domácích pracovnách a samozřejmě také v kancelářích nebo ordinacích. Široké využití těchto dvířek klade mnohem větší požadavky na variabilitu, protože každý prostor je jinak náročný na materiál a také jinak stylizován.
Jelikož jsou dvířka většinou na místech ozářených slunečním světlem, postupem času degradují.
To může být způsobeno mnoha faktory jako je světlo, vlhkost, nebo teplota. Z tohoto důvodu se vyvíjí velké množství variant, které se mohou používat v odlišných podmínkách, aby se této degradaci co nejvíce předešlo. Bohužel ji úplně zabránit nejde, a proto se provádí testy na jejichž základě se stanoví životnost nábytkových dvířek zhotovených určitou metodou za daných podmínek.
Díky tomu, že se nábytková dvířka nachází v interiéru, je sluneční záření jedním z nejdůležitějších faktorů, který ovlivňuje degradaci, zvláště pak světlostálost. Tím, že se nacházejí uvnitř obydlí, tedy za okenním sklem, prochází skrz pouze část slunečního záření a většina škodlivého UV záření je sklem pohlcena.
Tato práce je součástí smluvního výzkumu pro firmu Trachea, a.s.. Výzkumným úkolem bylo metodou zrychleného testování posoudit světlostálost zkoumaných vzorků. S ohledem na závazky řešitelů projektu není možné uvést jejich přesné názvy.

Experimentální část

Tato práce byla zaměřena na zrychlené testování světlostálosti, při kterém byly vzorky vystaveny intenzivnímu osvětlení xenonové výbojky přes okenní filtr. Cílem bylo zjistit odhad reálné životnosti a porovnat výsledky 16 testovaných vzorků smluvního výzkumu.
Dodané vzorky byly očištěny a naskládány do sluneční komory, kde byly vystaveny intenzivnímu osvětlení xenonové výbojky, které se nejvíc podobá slunečnímu záření. Po každé expozici byly měřeny pomocí spektrofotometru v rozmezí 380–730 nm a byla tak získávána reflektanční spektra a barvové souřadnice, ze kterých se následně daly posuzovat barevné změny. Dohromady proběhlo 22 takovýchto cyklů, což je celkem 396 hodin ozáření.
Z naměřených a spočítaných dat byla vypočítána dávka ozáření a pro 3 scénáře také odhadovaná reálná životnost. Výsledky byly zpracovány do 3 druhů grafů: graf reflektančních spekter při různých dobách expozice, graf závislosti barvové odchylky na době osvitu a přepočet na ekvivalentní dny a znázornění naměřených hodnot L*a*b* v trojrozměrném barvovém prostoru CIE 1976 L*a*b*.

Závěr

Otestované vzorky byly podle své reakce na ozáření rozděleny do 4 kategorií, kde byly jejich společné trendy chování znázorněny v grafech. Nejčastějším jevem bylo, že po prvním ozáření barvová odchylka výrazně vzrostla a s větším počtem hodin osvitu už se téměř neměnila. Dalším několika vzorkům s přibývajícím časem osvitu lineárně rostla jejich barvová odchylka. Následující 2 kategorie měli minimální zastoupení. Dva vzorky nebyly čistě bílé, byly spíše zbarvené do hněda a měly na povrchu rýhy a vzor dřeva. Proto se u nich také mnohem více projevila barevná změna, kdy byla hned po prvním měření barvová odchylka větší než 2, což je právě postřehnutelný rozdíl. Jeden vzorek měl hned po prvním ozáření velkou barvovou odchylku, ale s přibývajícím ozářením se začala postupně zmenšovat a po posledním ozáření skončila téměř na původní hodnotě.
Nakonec byly tyto 4 kategorie porovnány a nejčastější kategorie (počáteční nárůst, ale poté už konstantní průběh) byla vybrána jako nejlepší interiérová nábytková povrchová úprava.

Literatura

[1] Kulhánková, M. Zrychlené testování světlostálosti interiérových nábytkových povlaků. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 34 s.

CIELENÝ VÝBER ROZPÚŠŤADIEL VHODNÝCH NA ČISTENIE POVRCHOV V OBJEKTOCH KULTÚRNEHO DEDIČSTVA

Martina Fusková, Lucia Ponická, Milena Reháková

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

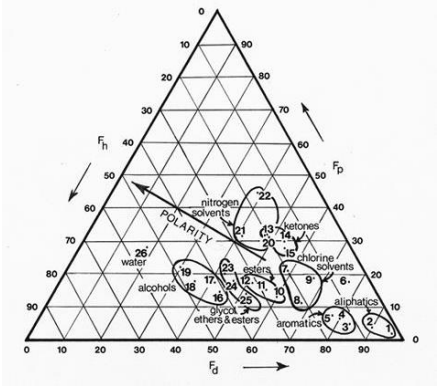
m.fuskova@hotmail.sk

Úvod

Na čistenie výtvarných diel sa v reštaurátorskej praxi bežne využíva široká škála organických rozpúšťadiel a ich zmesí. Problémom môže byť ich agresivita voči originálnym zložkám farebnej vrstvy, ktorých odstránenie je nežiaduce. Moderné metódy čistenia využívajú organické rozpúšťadlá a ich zmesí cielene – analýzou zloženia povrchu a následným výberom týchto kompozícií na základe ich fyzikálno-chemických vlastností. Polarita rozpúšťadiel je vyjadrovaná relatívnou permitivitou ε_r (dielektrickou konštantou) zlúčeniny. Polárnosť rozpúšťadla sa zväčšuje so zvyšujúcou sa hodnotou tejto konštanty a rozhoduje o tom, aké typy chemických zlúčenín dokáže rozpustiť a s akými inými rozpúšťadlami alebo zlúčeninami je miešateľné. Parameter rozpustnosti (δ) vyjadrený ako odmocnina hustoty kohéznej energie stanovuje medzimolekulové príťažlivé sily rozpúšťadla ako súčet nepolárnych disperzných síl δ_D (Van der Waalsových), polárnych síl δ_P a vodíkových väzieb δ_H - Hansenových parametrov rozpustnosti a platí:

$$\delta^2 = \delta_D{}^2 + \delta_P{}^2 + \delta_H{}^2 \quad (1)$$

V praxi sa často využíva tzv. Teasov diagram rozpustnosti organických rozpúšťadiel (obr. 1), ktorý je rovinným zobrazením redukovaných parametrov rozpustnosti (F_D, F_P, F_H) rôznych druhov rozpúšťadiel. Poznaním zloženia povrchu možno vypočítať aj parameter rozpustnosti danej látky (polyméru) a na jeho základe vybrať rozpúšťadlo, príp. zmes čo najvhodnejšiu na rozpúšťanie danej vrstvy.



Obr. 1: Teasov diagram s polohami niektorých dôležitých skupín rozpúšťadiel

Experiment

Na odstraňovanie damarového laku z olejomaľby pochádzajúcej z 19.st., ktorého prítomnosť bola dokázaná FTIR spektroskopiou, bolo navrhnutých niekoľko čistiacich sústav s rozdielnymi fyzikálno-chemickými parametrami: *n-heptán* a *xylén* ako zástupcovia nepolárnych rozpúšťadiel, zmesi nepolárnych a polárnych rozpúšťadiel *n-heptán/xylén/izopropanol/acetón* (1:1:1:1) a *izopropanol/toluén* (1:1). Výber bol konzultovaný aj s reštaurátorom s ohľadom na jeho predchádzajúce skúsenosti. Vybrané rozpúšťadlá sa použili pri sledovaní rozpustnosti modelových lakov damary pred aj po urýchlenom svetelno-tepelnom starnutí a pri čistení reálneho povrchu objektu kultúrneho dedičstva.

Výsledky

Rozpustnosť modelových vzoriek damary (damara prchavá, damara matná) sme sledovali 2 metódami. Pri vizuálnom posúdení sme stanovili stupeň rozpustnosti: rozpustná (R), napučaná (S), nerozpustná (N). Gravimetricky sme stanovili hmotnostný úbytok lakov po rozpúšťaní, vyjadrený v % vzhľadom na počiatočnú hmotnosť. Údaje sú zhrnuté v tabuľke 1.

Tab.1: Rozpustnosť lakov damary v organických rozpúšťadlách hodnotená vizuálne a gravimetricky

		n-heptán	**xylén**	**zmes 4 rozpúšťadiel**	**izopropanol : toluén**
damara prchavá	pred starnutím	S/69,3	R/100	R/100	R/100
	po starnutí	S/64,0	R/100	R/100	R/100
damara matná	pred starnutím	N/62,7	R/100	R/100	R/100
	po starnutí	N/66,7	R/100	S/97,3	S/77,3

Záver

Vplyvom urýchleného starnutia došlo k zmene rozpustnosti damary matnej v zmesiach organických rozpúšťadiel, čo svedčí o chemických zmenách na povrchu laku. Zmesi polárno-nepolárnych rozpúšťadiel sa použili aj pri čistení reálneho objektu olejomaľby. Z nich účinnejšia sa ukázala zmes izopropanolu a toluénu, ktorej parametre rozpustnosti sú najbližšie k parametrom rozpustnosti damary.

Literatúra

[1] Wolbers, R. Cleaning painted surfaces. Aquaeos Methods. London: Archetype Publications Ltd, 2000. ISBN 1-873132-36-0
[2] 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
[3] Stavroudis, Ch. 2007. A Novel Approach to Cleaning II: Extending the Modular Cleaning Program to Solvent Gels and Free Solvents, Part 1. In WAAC Newsletter. 2007, Volume 29, Number 3. Dostupné na: http://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn29/wn29-3/wn29-304.pdf

Organická technológia a katalýza

ŠTÚDIUM TRANSFORMÁCIE ETANOLU NA JEDNODUCHÉ ALKÉNY

Matúš Petrík, Blažej Horváth

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

matus.petrik72@gmail.com

Úvod

Z etanolu sa katalytickými reakciami pri zvýšenej teplote dajú pripraviť priemyselne významné zlúčeniny, medzi ktoré patria aj alkény. Je snaha pripraviť čo najúčinnejšie katalyzátory pre dané transformácie etanolu, aby sa zaznamenali čo najvyššie výťažky produktov pri čo najnižšej teplote a najväčšej životnosti katalyzátora.

Primárnym cieľom mojej práce je pripraviť také katalyzátory, na ktorých sa dosiahne vysoká selektivita na etén, propén, C4 frakcie, 1,3-butadién a acetaldehyd. Reakčnú schému pre študovanú reakciu možno znázorniť nasledovne [1-5]:

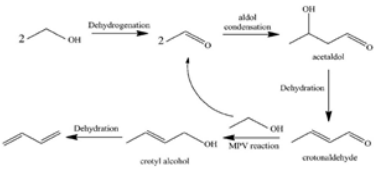
$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$

$CH_3CH_2OCH_2CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3CH_2OH$

$2CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_2{=}CHCH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CHCH_3$

$CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow 2CH_3CH{=}CH_2$

Reakčná schéma [1,2]



Reakčná schéma [3,4,5]

Experimentálna časť

Použité katalyzátory boli na báze tantalu, medi, zinku, horčíka a draslíka, ktoré boli nanesené na nosiči, akými bol najčastejšie oxid kremičitý alebo oxid horečnatý. Pripravený zgranulovaný katalyzátor sa vložil do reaktora a reakcia prebiehala pri rôznych teplotách. Reakčné produkty boli

analyzované plynovým chromatografom vybaveným FID detektorom, niektoré kvapalné vzorky boli analyzované GC-MS technikou.

Výsledky a diskusia

Študovala sa aktivita katalyzátorov, ktorí obsahovali ako aktívnu zložku najmä tantal alebo meď. Ďalej sa skúmala aktivita pridaného zinku, horčíka alebo draslíka. Identifikovali sa katalyzátory na ktorých jednotlivé alkény vznikali s najvyššími výťažkami. Taktiež sa skúmala aktivita katalyzátora, ktorý bol pripravený rôznymi metódami, či už metódou „incipient wetness“ alebo mechanickým zmiešaním. Taktiež sa študovala sa aktivita katalyzátorov po pridaní acetaldehydu do reakčnej zmesi.

Záver

Z pohľadu reakčnej teploty sa zistilo, že najvyššia selektivita pre dané produkty sa dosahuje pri najvyšších testovaných teplotách, 500-550 °C. Najvyššiu selektivitu na etylén, 44,75%, vykazoval katalyzátor, ktorý obsahoval ako aktívnu zložku tantal nanesenú na oxide kremičitom. Najselektívnejší katalyzátor na propylén (14,67%) a na acetaldehyd (49,58 %) obsahoval ako aktívne zložky tantal, meď a draslík nanesené na oxide kremičitom. Na C4 frakcie (31,08%) a 1,3-butadién (33,87%) bol najselektívnejší katalyzátor s aktívnymi zložkami ako tantal, meď a horčík nanesené na oxide kremičitom. Pri porovnaní rôznych metód prípravy katalyzátorov sa zistilo, že metódou „incipient wetness“ sa pripraví účinnejší katalyzátor ako mechanickým zmiešaním oxidov kovov.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA č. 1/0808/18.

Literatúra

[1] Chen, G.; Li, S.; Jiao, F.; Yuan, Q.. Catal. Today **2007**, 125, 111–119.
[2] Zhang, X.; Wang, R.; Yang, X.; Zhang, F. Microporous Mesoporous Mater. **2008**, 116, 210–215.
[3] Mao, R.L.V.; Nguyen, T.M.; McLaughlin, G.P. Appl. Catal. **1989**, 48, 265–277.
[4] Zaki, T. J. Colloid Interface Sci. **2005**, 284, 606-613.

KATALYTICKÁ OXIDÁCIA FURFURALU

Kristína Košútová a Tomáš Soták

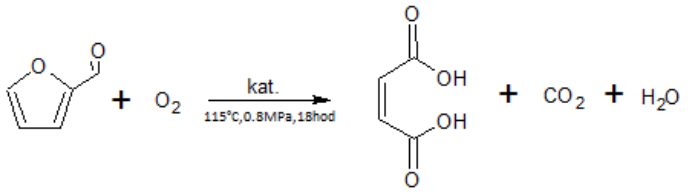
Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

kosutova.kristina@gmail.com

Úvod

Negatívny vplyv spracovania fosílnych zdrojov pri výrobe chemikálií na životné prostredie a znižovanie zásob týchto zdrojov má za následok upriamenie pozornosti na výrobu chemikálií z obnoviteľných zdrojov. Vhodným spracovaním biomasy z nej vieme získať rôznu škálu produktov, ktoré sú dôležité pre chemický priemysel. Dehydratáciou xylózy nachádzajúcej sa v hemicelulóze získavame furfural (FUR), ktorý je ako intermediát významný pre viaceré priemyselné aplikácie. Z FUR sa vyrábajú biopalivá a rôzne chemikálie.

Mnoho autorov sa dodnes zaoberalo štúdiom katalytickej premeny FUR v kvapalnej fáze[1,2]. My sa však zameriavame na štúdium procesu oxidácie FUR v kvapalnej fáze na kyselinu maleínovú (MAc) v prítomnosti katalyzátorov na báze železa.



Experimentálna časť

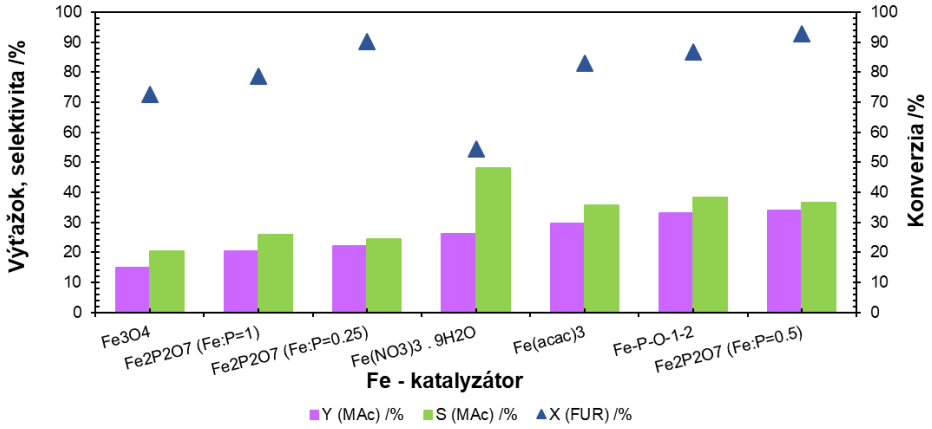
Oxidácia FUR sa uskutočňovala vo vsádzkových reaktoroch vyrobených z nehrdzavejúcej ocele s objemom 10 ml. Do sklenených vložiek sa navážili príslušné množstvá FUR, katalyzátora a vody. Uzavretá reakčná zmes sa natlakovala kyslíkom na tlak 0,8 MPa. Takto pripravené reaktory sme vložili do vopred vyhriateho ohrevu so silikónovým olejom na 115 °C zakryli ich alobalom a nechali reakciu bežať 18 hodín pri neustálom miešaní.

Po 18 hodinách sa reaktory vybrali z ohrevu a nechali ochladiť, následne sme ich odtlakovali a produkt reakcie prefiltrovali, čím sme sa zbavili vzniknutého polyméru a zvyškov katalyzátora.

Konverzia FUR sa zisťovala plynovou chromatografiou a výťažok MAc sa stanovoval gravimetricky.

Výsledky a diskusia

Študoval sa vplyv rôznych typov Fe katalyzátorov. Pre porovnanie sa použili fosfátové typy železa $Fe_2P_2O_7$ s rôznymi mólovými pomermi Fe:P a FePO-1-2, oxid a dusičnan železa Fe_3O_4 a $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$, ako aj organický acetylacetonát $Fe(acac)_3$. Reakcia prebiehala pri teplote 115 °C, tlaku O_2 0,8 MPa po dobu 18 hodín. Cieľom bolo porovnať katalyzátory a zistiť, ktorý je najvhodnejší pre oxidáciu FUR.



Nízke výťažky MAc pod 30 % boli dosiahnuté použitím katalyzátorov $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Fe_3O_4 a $Fe_2P_2O_7$ s mólovými pomermi Fe:P=0,25 príp. 1. Vzhľadom na pomerne nízku konverziu FUR (len o niečo vyše 50%) v prípade použitia dusičnanu Fe ako katalyzátora vznikala MAc s pomerne vysokou selektivitou 48,2 %. Vzhľadom na to, že dusičnan je rozpustný vo vode a je to homogénny katalyzátor, tento typ nie je vhodný pre nami študovaný proces a je vhodnejšie sa zamerať na heterogénne typy katalyzátorov, z dôvodu recyklácie katalyzátora. Použitím prvých dvoch spomínaných katalyzátorov sa dosiahla konverzia FUR 54,5 % a 72,6 %, čo sú v porovnaní s ostatnými katalyzátormi najnižšie hodnoty. Použitím pyrofosfátov železa konverzia FUR vzrástla. V prítomnosti katalyzátora $Fe(acac)_3$ sa oxidáciou FUR získala požadovaná MAc vo výťažku 29,5 % pri konverzii FUR 83,1 %. Ako najúčinnejšie katalyzátory s najlepšími výsledkami sa ukázali fosfátové typy Fe. Použitím pyrofosfátového katalyzátora $Fe_2P_2O_7$, ktorý bol pripravený v mólovom pomere Fe:P = 0,5 sa dosiahol výťažok kyseliny 33,8 % so selektivitou tvorby MAc 36,4 %. a v prítomnosti fosfátového FePO-1-2 katalyzátora sa požadovaná MAc získala vo výťažku 33,1 % so selektivitou 38,2 %.

Záver

Najlepší výsledok oxidácie furfuralu v kvapalnej fáze na kyselinu maleínovú sa dosiahol použitím kalcinovaného katalyzátora $Fe_2P_2O_7$ pripraveného v mólovom pomere Fe:P = 0,5. Pri konverzii furfuralu 92,8 % bol výťažok kyseliny maleínovej 33,8 % so selektivitou tvorby 36,4 %.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu VEGA č. 1/0808/18.

Literatúra

[1] Shi, S.; Guo, H.; Yin, G. Catal. Commun. **2011**, 12, 731-733.
[2] Soták, T.; Hronec, M.; Gál, M.; Dobročka, E.; Škriniarová, J. Catal. Lett. **2017**, 147, 2714-2723.

ŠTÚDIUM OXIDÁCIE PROPÉNU NA HETEROGÉNNYCH KATALYZÁTOROCH

Samuel Kubela, Blažej Horváth

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

samo.kubela@gmail.com

Úvod

Propén je jedným z hlavných produktov pyrolýzy ropných frakcií a jedným z najvýznamnejších petrochemických surovín. Hlavnými odoberateľmi propénu sú výroby polypropylénu a propylénoxidd. Vzhľadom na zvýšený dopyt po polyuretánoch a stagnujúci dopyt po polyetyléne a polypropyléne, možno očakávať, že dopyt po propylénoxide sa bude zvyšovat na úkor polypropylénu.

V súčasnosti sa propylénoxid produkuje hlavne oxidáciou propénu hydroperoxidmi, vzniká však veľké množstvo odpadu, navyše hydroperoxidy sú nestabilné látky. Je preto snaha nájsť iné vhodné oxidačné činidlá na túto reakciu, pričom ako najvhodnejšie sa javia kyslík pre jeho dostupnosť a oxid dusný.

Cieľom mojej práce je nájsť katalyzátor pre oxidáciu propénu pomocou oxidu dusného alebo vzdušného kyslíka s čo najvyšším výťažkom a čo najvyššou selektivitou na propylénoxid.

Experimentálna časť

Katalyzátory použité pri mojej práci boli na báze železa, molybdénu a striebra, nanesené na rôznych formách oxidu kremičitého, zväčša s prídavkom chloridu draselného ako promótora. Priemer granúl použitého katalyzátora sa pohyboval v rozmedzí 0,3-0.7 mm, reakcia prebiehala pri teplotách v rozmedzí 320-550 °C, reakčné produkty sa analyzovali pomocou FID a TCD detektorov na plynovom chromatografe s teplotou kolóny 140°C.

Študovanou veličinou pri experimentálnej práci bol najmä výťažok na propylénoxidu pri použití jednotlivých katalyzátorov a oxidovadiel. Ďalej bol študovaný vplyv reaktivácie katalyzátora zahriatím na teplotu 530°C a prefukávaním vzduchom na výťažok propylénoxidu. Reakčné teploty za použitia vzduchu ako oxidovadla boli v rozmedzí 320-550 °C, za použitia oxidu dusného 320°C, čo je empiricky overená najvhodnejšia teplota na túto reakciu z pohľadu selektivity na propylénoxid.

Záver

Najvyššie výťažky propylénoxidu pri reakcii s propénu s oxidom dusným, až 34% pri teplote 320°C, sa dosiahli pri použití rôznych katalyzátorov na báze molybdénu a železa nanesených na oxide kremičitom.

Najvyššie výťažky propylénoxidu pri reakcii s propénu so vzduchom, 4,3% pri 320°C, sa dosiahli pri použití katalyzátora na báze železa naneseného na oxide kremičitom. Je potrebné zdôrazniť, že vzduch je výrazne lacnejším oxidačným činidlom než oxid dusný, navyše ide o reakciu, kde termodynamicky preferovaným produktom je akroleín, preto pri používaní vzduchu ako oxidačného činidla sa zatiaľ musíme uspokojiť s nižšími výťažkami propylénoxidu. Aktuálna odborná literatúra uvádza výťažky propylénoxidu pri oxidácii vzduchom rádovo od desatín do niekoľko mála percent.

Poďakovanie

Autori ďakujú za podporu grantu VEGA č. 1/0808/18.

Literatúra

[1] Horváth, B.; Soták, T.; Hronec, M. Appl. Catal., A. **2011**, 405, 18-24.

[2] Thömmes, T.; Zürcher, S.; Wix, A.; Reitzmann, A.; Kraushaar-Czarnetzki, B. Appl. Catal., A. **2007**, 318, 160-169.

[3] Horváth, B.; Hronec, M.; Vávra, I.; Šustek, M.; Križanová, Z.; Dérer, J.; Dobročka, E. Catal. Commun. **2013**, 34, 16-21.

KATALYTICKÉ PREMENY BIOMASY NA ORGANICKÉ KYSELINY

Lucia Pšidová, Tomáš Soták

Oddelenie organickej technológie katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

psidovalucia@gmail.com

Úvod

Nárast populácie a technologický pokrok vedie k zvyšovaniu nárokov na energiu. Najpoužívanejšími zdrojmi energie sú v súčasnosti fosílne palivá, avšak ich zdroje sa postupne vyčerpávajú a ich spaľovanie má za následok globálne otepľovanie. Tieto problémy podnietili záujem o štúdium biomasy ako zdroja pre výrobu bio-palív, dôležité je však aj jej uplatnenie pri výrobe rôznych chemikálií. Lignocelulózová biomasa je tvorená polymérmi, ktoré pozostávajú z aromatickej a polysacharidovej časti. Aromatickou časťou je lignín a polysacharidická časť je zložená z hemicelulózy a z celulózy. Katalytickým štiepením celulózy sa získavajú rôzne cenné chemikálie ako napríklad glukóza, organické kyseliny, polyoly, alkylglukozidy a 5-hydroxymetylfurfural. Glukóza, ktorá v týchto štiepnych procesoch vzniká, môže ďalej podliehať oxidácií a podľa použitého typu katalyzátora a reakčných podmienok vznikajú priemyselne dôležité kyseliny s dĺžkou uhlíkového reťazca od C_1 po C_6. Medzi ne patria napríklad kyselina mravčia (FA) a kyselina octová (AA) [1, 2].

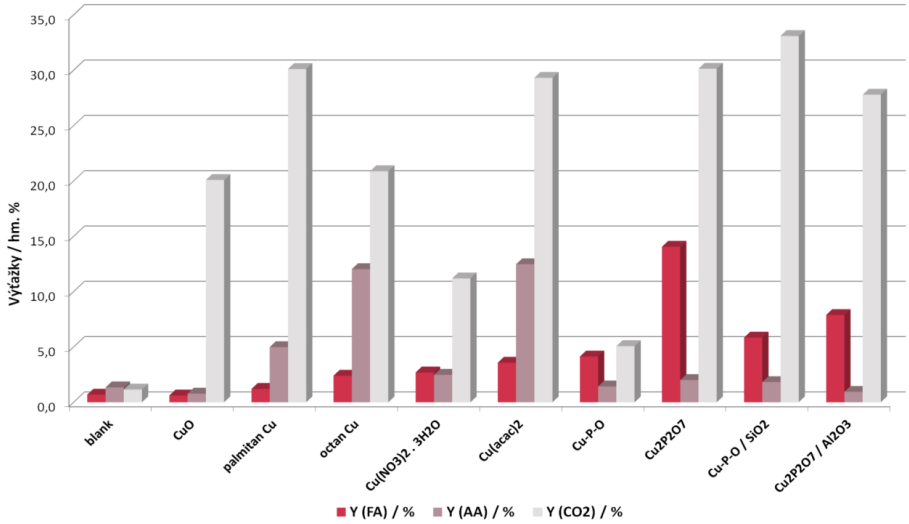
Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bolo štúdium katalyzátorov na báze medi v procese oxidácie celulózy na FA, ako hlavný produkt reakcie. Vedľajšími sledovanými produktmi boli AA a CO_2. Reakcie boli uskutočňované vo vsádzkových vysokotlakových nerezových reaktoroch s teflónovou vložkou. Ako násada bola použitá prášková celulóza, príslušný katalyzátor a destilovaná voda. Všetky reakcie prebiehali za stáleho miešania po dobu 5 hodín, pri stálej teplote 200 °C a tlaku O_2 1,0 MPa. Kvapalné produkty, FA a AA, boli analyzované plynovou chromatografiou metódou priamej kalibrácie. Plynný CO_2, bol stanovovaný gravimetricky, zrážaním s nasýteným roztokom $Ba(OH)_2$.

Výsledky a diskusia

V grafe 1 sú porovnané výsledky štúdia procesu oxidácie celulózy na FA ako hlavný produkt. Ako katalyzátory boli testované rôzne organické aj anorganické zlúčeniny medi. Pri reakcii bez použitia katalyzátora neboli zaznamenané takmer žiadne výťažky reakčných produktov. Ako katalyzátory vo forme organických zlúčenín medi boli použité palmitan meďnatý, octan meďnatý a acetylatetát meďnatý ($Cu(acac)_2$). Najvyšší výťažok FA (3,6%), sa dosiahol s použitím acetylacetátu meďnatého. Pri použití všetkých troch katalyzátorov boli pozorované vysoké výťažky nežiaduceho CO_2, dosahujúce 20-30%. Ďalšou nevýhodou týchto katalyzátorov je, že sú homogénne, čo komplikuje ich separáciu od reakčnej zmesi. Ako katalyzátory na báze anorganických zlúčenín medi boli použité CuO, $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$, nekalcinovaný katalyzátor vo forme Cu-P-O a jeho kalcinovaná forma $Cu_2P_2O_7$. Pri použití CuO boli výťažky kvapalných produktov porovnateľné ako pri reakcii bez katalyzátora a dosiahla sa iba zvýšená produkcia

nežiaduceho CO_2. Pri použití $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ bol výťažok FA 2,7% a AA 2,5%. Nakoľko sa však jedná o homogénny katalyzátor, pre tieto experimenty nie je vhodnou voľbou. Najvyšší výťažok FA 14,1% sa dosiahol s použitím pyrofosfátu $Cu_2P_2O_7$, pričom výťažky vedľajších produktov boli 2,0% AA a 30,1% CO_2. Pri použití jeho nekalcinovej formy Cu-P-O vznikalo iba malé množstvo nežiaduceho CO_2, avšak výťažok FA bol nižší o 10%. Modifikáciou pyrofosfátu $Cu_2P_2O_7$ nanesením na nosič sa nedosiahlo požadované zvýšenie aktivity katalyzátora, pri použití nosiča SiO_2 bol výťažok FA 5,8% a pri použití nosiča Al_2O_3 7,9%.



Graf 1 Vplyv rôznych katalyzátorov na výťažky kyseliny mravčej, kyseliny octovej a CO_2

Záver

Táto práca sa zaoberala katalytickou oxidáciou celulózy, jednej zo zložiek biomasy, na FA ako hlavný reakčný produkt. Študovala sa aktivita rôznych katalyzátorov vo forme zlúčenín medi. Experimenty preukázali, že najvhodnejším katalyzátorom v tomto procese je $Cu_2P_2O_7$. Pri použití tohto katalyzátora sa dosiahol výťažok FA 14,1%.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu VEGA č. 1/0808/18.

Literatúra

[1] Deng, W.; Zhang, Q.; Wang, Y. Catal. Today **2014**, 234, 31–41.
[2] Zhang, J.; Sun, M.; Liu, X.; Han, Y. Catal. Today **2014**, 233, 77–82

PRÍPRAVA CYKLOPENTYLMETYLÉTERU POUŽITÍM HETEROGÉNNYCH KATALYZÁTOROV

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@ijso.sk

Úvod

Cyklopentylmetyléter (CPME) predstavuje environmentálne prijateľnejšiu alternatívu typických éterických rozpúšťadiel používaných pri rutinných organických reakciách, ako Et_2O, THF, DME a dioxán. Bol testovaný ako vhodné organické rozpúšťadlo pre rôzne syntézy. Niektoré jeho vlastnosti, ako nízka teplota varu (379 K), nízka tvorba peroxidov, stabilita pri kyslých i bázických podmienkach, nízka rozpustnosť vo vode a malý rozsah medzí výbušnosti, ho predurčujú na úspešné využitie v priemyselnej produkcii.

Dostupné éterické rozpúšťadlá nie je odporúčané používať pre priemyselné syntézy alebo vývoj procesov, pretože so sebou nesú mnohé nevýhody, ako napríklad nízku teplotu vzplanutia, ľahkú tvorbu peroxidov a rozpustnosť vo vode, čo znemožňuje ich recykláciu.

Práve CPME sa javí byť vhodným rozpúšťadlom pre priemyselné aplikácie vďaka jeho vyššie spomínaným priaznivým fyzikálno-chemickým vlastnostiam.

Experimentálna časť

V tejto práci bol CPME syntetizovaný v prietokovom reaktore za prítomnosti rôznych katalyzátorov na báze aluminy a zeolitov na pevnom lôžku. Reakčnou zmesou bol roztok cyklopentanolu (CYPol) a metanolu (MeOH) v nadbytku. Reakčná zmes sa dávkovala lineárnym dávkovačom na lôžko katalyzátora, kde prebiehala samotná reakcia. Do reaktora bol tiež privádzaný dusík. Vznikajúci produkt bol následne chladený vzduchom a odberal sa do slzovej banky ponorenej do ľadového kúpeľa. Reakcie prebiehali dve až šesť hodín pri rôznych reakčných podmienkach. Sledoval sa vplyv teploty, hmotnostného pomeru MeOH:CYPol, zaťaženia katalyzátora a prietoku dusíka. Konverzia cyklopentanolu, výťažok a selektivita tvorby CPME sa stanovovali plynovou chromatografiou metódou priamej kalibrácie.

.

Výsledky a diskusia

Účinnosť katalyzátora γ-Al_2O_3 bola testovaná pri rôznych reakčných teplotách, hmotnostných pomeroch MeOH:CYPol, zaťaženiach katalyzátora a prietokoch dusíka.

Pri teplote reakcie 200 °C a pomere MeOH : CYPol = 10:1 sa dosahoval len veľmi nízky výťažok CPME po troch hodinách reakcie, a to 0,7 % pri 30,8 % - nej konverzii CYPol. 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 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 zrejmé,

že vyššie výťažky CPME sa dosiahli použitím vyššej reakčnej teploty a vhodnejší je nižší pomer MeOH : CYPol, t. j. menšieho nadbytku MeOH.

Konverzia CYPol klesala so zvyšovaním zaťaženia katalyzátora. Pri zaťažení 0,05 $g \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$, teplote 280 °C a hmotnostnom pomere MeOH:CYPol 5:1 bola konverzia takmer 98 %, avšak výťažok CPME bol len 10,4 %. Postupným zvyšovaním zaťaženia katalyzátora na 0,25 $g \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$ sa dosiahol výťažok CPME 25,5 % pri konverzii CYPol 86,3 %. Ďalším zvyšovaním zaťaženia klesla konverzia CYPol na 66 % a výťažok CPME na 22 %.

Prietok dusíka nepreukázal vplyv na výťažok CPME a konverziu CYPol. Pri prietokoch od 0 do 30 $ml \cdot min^{-1}$, teplote 280 °C, hmotnostnom pomere reaktantov 5:1 a zaťažení 0,25 $g \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$ sa dosiahli výťažky CPME okolo 21 % a konverzia CYPol okolo 83 %.

Najlepší výsledok na katalyzátore γ-Al_2O_3 bol dosiahnutý pri reakčnej teplote 280 °C, zaťažení katalyzátora 0,25 $g \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$ a hmotnostnom pomere MeOH:CYPol 5:1, a to výťažok CPME 25,5 % pri konverzii CYPol 86,3 %. Tento výsledok bol zreprodukovaný.

Bola tiež testovaná účinnosť troch rôznych katalyzátorov na báze zeolitov pri rôznych teplotách, zaťažení katalyzátora 0,25 $g \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$ a hmotnostnom pomere reaktantov 5:1. Pri teplote 100 °C bola dosiahnutá konverzia CYPol len okolo 17 %, pričom nebol detegovaný výťažok CPME. Pri zvýšení teploty na 120 °C sa zaznamenal nárast konverzie CYPol na 27 % a výťažok CPME cca 3 %. Najlepší výsledok sa dosiahol pri teplote 150 °C – výťažok CPME 11,3 % pri konverzii CYPol 82,1 %.

Záver

V tejto práci bol testovaný vplyv rôznych reakčných teplôt, hmotnostných pomerov reaktantov MeOH : CYPol, zaťažení katalyzátora a prietokov dusíka na výťažok CPME v prítomnosti γ-Al_2O_3 katalyzátora a viacerých katalyzátorov na báze zeolitov. Výsledky ukázali, že vyšší výťažok CPME sa dosahuje pri menších nadbytkoch MeOH voči CYPol, zaťažení katalyzátora 0,25 $g \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$ a prietok dusíka nemá na reakciu významný vplyv. Katalyzátor γ-Al_2O_3 vyžaduje vyššie reakčné teploty ako katalyzátory na báze zeolitov.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu VEGA č. 1/0808/18 a projektu APVV-17-302.

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.

DUSÍKOM MODIFIKOVANÉ UHLÍKOVÉ KATALYZÁTORY PRE OXIDÁCIU CYKLOPENTANÓNU

Anton Závada, Denisa Holokáčová, Dana Gašparovičová

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Fonko17@azet.sk

Úvod

Dikarboxylové kyseliny, ktorých využitie sa v súčasnosti spomína najmä v súvislosti s produkciou polyamidov a iných polymérnych materiálov, sa vyrábajú najmä oxidačnými procesmi. Selektívna oxidácia cykloalkanónov použitím kyseliny dusičnej ako oxidačného činidla je významným konvenčným postupom výroby spomínaných kyselín. Pri použití kyseliny dusičnej v procese oxidácie vzniká veľké množstvo oxidov dusíka, ktoré majú nepriaznivý vplyv na životné prostredie. V súčasnosti sa veľký dôraz kladie na použitie produktov spracovania obnoviteľných zdrojov, ako sú furfural a 5-hydroxymetylfurfural, ako východiskových látok na produkciu cyklopentanónu a dikarboxylových kyselín. Cyklopentanón je zlúčenina s mnohostranným využitím. Používa sa na syntézu fungicídov, farmaceutík, gumárenských chemikálií a vonných chemikálií. Potenciálne môže byť použitý na prípravu polyamidov, dieselových palív alebo palív pre prúdové motory a stabilizátorov polyolefínov. Uhlíkové materiály nachádzajú v priemysle široké uplatnenie. Používajú sa nielen ako nosiče v heterogénnej katalýze, ale aj ako samostatné katalyzátory. Výborná chemická stabilita ich predurčuje na to, aby boli vhodnými katalyzátormi v oxidačných procesoch. Práca je zameraná na prípravu katalyzátorov na báze modifikovanej uhlíkovej černe Vulcan a ich použitie v selektívnej oxidácii cyklopentanónu na kyselinu glutárovú.

Experimentálna časť

Na prípravu katalyzátorov bola použitá uhlíková čerň Cabot Vulcan XC 72. Katalyzátory boli pripravené demineralizáciou s HCl, oxidáciou s HNO_3 a modifikáciou 2M roztokom močoviny s následnou aktiváciou v prúde N_2 pri teplote 500 °C, 700 °C a 900 °C. Obsah kyslých a bázických funkčných skupín na povrchu modifikovaných uhlíkových materiálov bol stanovený Boehmovou titráciou. Selektívna oxidácia prebiehala v reaktore so sklenenou vložkou pri teplote 90 °C a tlaku 0,35 MPa 210 minút. Konverzia cyklopentanónu a výťažky kyseliny glutárovej, kyseliny jantárovej a kyseliny šťavelovej sa stanovovali plynovou chromatografiou metódou priamej kalibrácie.

Výsledky a diskusia

Boehmove titrácie ukázali, že modifikácia uhlíkovej černe s HCl viedla k zvýšeniu obsahu kyslých a bázických skupín oproti sušenej uhlíkovej černi. V oxidácii cyklopentanónu s použitím katalyzátora na báze uhlíkovej černe demineralizovanej s HCl sa dosiahla konverzia cyklopentanónu 29 % a výťažok kyseliny glutárovej 8 %. Na povrchu uhlíkovej černe demineralizovanej s HCl a oxidovanej s HNO_3 sa pozorovalo zvýšenie obsahu kyslých funkčných skupín. Modifikácia uhlíkovej černe Vulcan demineralizovanej s HCl a oxidovanej s HNO_3 roztokom 2M močoviny a následná aktivácia v prúde N_2 pri teplote 500 °C viedla k zvýšeniu obsahu kyslých funkčných skupín a k zníženiu obsahu bázických skupín vzhľadom na uhlíkovú čerň demineralizovanú s HCl

a oxidovanú s HNO_3 a uhlíkovú čerň demineralizovanú s HCl. S katalyzátorom, ktorý bol pripravený demineralizáciou uhlíkovej černe, oxidáciou s HNO_3, následnou modifikáciou s 2M roztokom močoviny a aktiváciou v N_2 pri 500 °C sa dosiahla porovnateľná konverzia cyklopentanónu ako v experimente s uhlíkovou čerňou demineralizovanou s HCl, ale vyšší výťažok kyseliny glutárovej (11 %). Zvýšenie teploty aktivácie močovinou modifikovanej uhlíkovej černe modifikovanej HCl, HNO_3 a 2M močovinou malo pozitívny vplyv na konverziu cyklopentanónu a na tvorbu kyseliny glutárovej. Z výsledkov Boehmovej titrácie vyplýva, že so zvyšovaním teploty aktivácie (700 °C, 900 °C) sa znížil obsah kyslých funkčných skupín a zvýšil obsah bázických funkčných skupín na povrchu pripravených katalyzátorov. V experimente s katalyzátorom aktivovaným pri teplote 900 °C sa dosiahla konverzia cyklopentanónu 41 %, výťažok kyseliny glutárovej 16 % a selektivita na tvorbu kyseliny glutárovej 39 %. Vyššia teplota aktivácie viedla k nárastu výťažku vedľajšieho produktu, kyseliny jantárovej. Tvorba kyseliny šťavelovej sa v oxidácii cyklopentanónu nepozorovala.

Záver

V práci sme sledovali vplyv modifikácie uhlíkovej černe Vulcan a vplyv teploty aktivácie dusíkom modifikovanej uhlíkovej černe na priebeh oxidácie cyklopentanónu na kyselinu glutárovú. Najlepšie výsledky sme dosiahli s katalyzátorom na báze dusíkom modifikovanej uhlíkovej černe pripraveným demineralizáciou s HCl, oxidáciou s HNO_3, modifikáciou 2M roztokom močoviny a následnou aktiváciou v prúde N_2 pri teplote 900 °C. V experimente s uvedeným katalyzátorom sme stanovili konverziu cyklopentanónu 41 % a výťažok kyseliny glutárovej 16 %.

Poďakovanie

Autori ďakujú za finančnú podporu Grantu VEGA 1/0808/18.

Literatúra

[1] Elvers, B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **2015**, 20, 5346 – 5357.
[2] Weissermel, K.; Arpe, H. J. Industrial Organic Chemistry **1997**, 253 - 277.
[3] Shafeeyan, M.S.; Wan Daud W.M.A.; Houshmand A.; Shamiri A. J. Anal. Appl. Pyrolysis., **2010**, 89, 143-151.
[4] Seredych, M.; Hulicova-Jurkacova, D.; Lu, M.; Bandosz, J. T. Carbon, **2008**, 209, 86 – 94.

DUSÍKOM MODIFIKOVANÉ KATALYZÁTORY NA BÁZE UHLIA PRE OXIDÁCIU CYKLOHEXANÓNU NA KYSELINU ADIPOVÚ

Jakub Kajánek, Veronika Kupkovičová, Dana Gašparovičová

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

jakubkajanek@gmail.com

Úvod

Kyselina adipová je cennou surovinou pre chemický a petrochemický priemysel, kde je primárne používaná na výrobu polyamidu 6,6 a tiež pre potravinársky priemysel, kde sa používa ako látka upravujúca pH. Ročná produkcia kyseliny adipovej sa odhaduje na 2,85 mil. ton (2016). Celosvetovo najrozšírenejší proces výroby kyseliny adipovej je katalytická dvojstupňová oxidácia cyklohexánu cez zmes cyklohexanónu a cyklohexanolu (tzv. KA - olej) na konečný produkt. V druhom stupni oxidácie sa ako oxidačné činidlo používa HNO_3, ktorá sa v procese redukuje až na N_2O, skleníkový plyn, ktorý negatívne vplýva na kvalitu životného prostredia. Nové alternatívne spôsoby výroby kyseliny adipovej sú zamerané na minimalizáciu nepriaznivých vplyvov na životné prostredie a používanie ekologických oxidačných činidiel, vzduch, molekulový kyslík, ako aj na vývoj nových vysokoúčinných katalyzátorov. Aktívne uhlie a uhlíková čerň vzbudzujú v posledných rokoch čoraz väčšiu pozornosť vďaka ich špecifickej poréznej štruktúre, veľkému mernému povrchu a nízkej cene. Práca je zameraná na posúdenie vplyvu zavedenia dusíka na uhlíkovú čerň Vulcan a teploty aktivácie modifikovanej uhlíkovej černe na priebeh oxidácie cyklohexanónu na kyselinu adipovú.

Experimentálna časť

Na prípravu katalyzátorov bola použitá uhlíková čerň Vulcan (Cabot XC 72). Katalyzátory boli pripravené modifikáciou s HCl, oxidáciou s HNO_3 a modifikáciou roztokom močoviny s následnou aktiváciou v N_2 pri rôznych teplotách. Katalyzátory boli charakterizované metódou Boehmovej titrácie, za účelom stanovenia množstva celkových kyslých a bázických povrchových funkčných skupín. Oxidačné reakcie prebiehali v poloprietokovom reaktore so sklenenou vložkou pri teplote 100 °C a tlaku 0,35 MPa. Konverzia cyklohexanónu a výťažok kyseliny adipovej a nižších dikarboxylových kyselín, kyseliny glutárovej, kyseliny jantárovej a kyseliny šťavelovej sa stanovovali plynovou chromatografiou metódou priamej kalibrácie.

Výsledky a diskusia

V oxidácii cyklohexanónu bez použitia katalyzátora sa za študovaných podmienok dosiahla konverzia cyklohexanónu 16 % a nepozorovala sa tvorba kyseliny adipovej, ani nižších dikarboxylových kyselín. Katalyzátor na báze uhlíkovej černe demineralizovanej s HCl vykazoval v študovanom procese konverziu cyklohexanónu 43 %, výťažok kyseliny adipovej bol stanovený na úrovni 13 %. V procesoch s katalyzátormi, pripravenými demineralizáciou uhlíkovej černe s HCl, oxidáciou s HNO_3 a následnou modifikáciou močovinou, aktivovanými v prúde molekulového dusíka pri teplotách 500 °C, 700 °C a 900 °C sa pozoroval nárast konverzie cyklohexanónu s rastúcou teplotou aktivácie. Výsledky Boehmovej titrácie ukázali nárast množstva

kyslých funkčných skupín na povrchu uhlíkovej černe oxidovanej s HNO_3. Obsah bázických skupín sa v porovnaní s katalyzátorom modifikovaným s HCl výrazne nezmenil. Modifikácia uhlíkovej černe močovinou a následnou aktiváciou v dusíku viedla k nárastu množstva bázických funkčných skupín s rastúcou teplotou aktivácie v N_2. Obsah kyslých skupín sa s teplotou aktivácie znižoval. V experimente s katalyzátorom aktivovaným v N_2 pri teplote 700 °C sa dosiahol porovnateľný výťažok kyseliny adipovej ako v experimente s katalyzátorom aktivovaným pri 500 °C. Najvyšší výťažok kyseliny adipovej (15 %) sa stanovil v experimente s katalyzátorom pripraveným modifikáciou s močovinou a následnou aktiváciou pri teplote 900 °C. V oxidácii cyklohexanónu s uvedeným katalyzátorom sa za študovaných podmienok zaznamenala tvorba kyseliny glutárovej (4 %) a kyseliny jantárovej (3 %). Tvorba kyseliny šťavelovej sa za študovaných podmienok nepozorovala.

Záver

Výsledky katalytických testov ukázali, že katalyzátor pripravený modifikáciou uhlíkovej černe s HCl, HNO_3, močovinou a aktiváciou v N_2 pri teplote 500 °C vykazoval v oxidačnom procese porovnateľnú konverziu cyklohexanónu ako katalyzátor pripravený modifikáciou uhlíkovej černe s HCl. Pozoroval sa pozitívny vplyv teploty aktivácie v dusíku na konverziu cyklohexanónu. Najvyššia konverzia cyklohexanónu (58 %) sa za študovaných podmienok dosiahla v reakcii s katalyzátorom pripraveným demineralizáciou s HCl, oxidáciou s HNO_3 a modifikáciou uhlíkovej černe močovinou s následnou aktiváciou v N_2 pri teplote 900 °C. V experimente s uvedeným katalyzátorom sa stanovil výťažok kyseliny adipovej 15 %.

Poďakovanie

Autori ďakujú za finančnú podporu Grantu VEGA 1/0808/18.

Literatúra

[1] Murzin, D. Chemical reaction technology **2015**, 241-245.
[2] Weissermel, K.; Arpe, H. J. Industrial Organic Chemistry **1993**, 239-243.
[3] Schuchardt, U.; Cardoso, D.; Sercheli, R. App. Catal., A **2001**, 211, 1-17.
[4] Boehm, H. P. Carbon **1994**, 32, 759-769.

Potravinárska a kozmetická chémia a technológia

POTRAVINÁRSKA CHEMOFÓBIA SPOTREBITEĽOV

Dávid Žuffa, Lucia Minarovičová, Michaela Lauková

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

david.zuffa@gmail.com

Úvod

Rozvoj chémie, potravinárstva a vysoký dopyt po trvanlivých a bezpečných potravinách viedol k používaniu nových chemických látok a výrobných metód. Legislatívne nariadenie o uvádzaní presného zloženia potravín priviedlo mnohých spotrebiteľov do rozpakov, pretože sa prvýkrát stretli s niektorými látkami či pojmami. Neznalosť týchto látok môže prirodzene vyvolať u spotrebiteľov nedôveru a strach. Obávajú sa, že tieto látky majú negatívne vlastnosti, nepriaznivý vplyv na ľudské zdravie alebo sú dokonca toxické. Kategorizácia aditívnych látok a ich označenie E-kódmi vyvolalo dojem, že sa jedná o umelo vytvorené chemikálie v laboratóriu, ktoré sa v prírode bežne nevyskytujú a ľudskému organizmu sú neznáme a škodlivé. Mnohí spotrebitelia si však neuvedomujú, že medzi takto označené látky patria napríklad aj vitamíny.

Experimentálna časť

Súčasťou práce bol aj dotazník, ktorého úlohou bolo zistiť postoj verejnosti k používaniu a konzumácii prídavných látok v potravinách. Na otázky odpovedalo 104 respondentov. Dotazník pozostával z deviatich otázok, ktoré skúmali vedomosť širokej verejnosti o chemofóbii, E kódoch a preferenciách pri kúpe potravín vzhľadom na viacero faktorov.

Výsledky a diskusia

Z celkového počtu 104 respondentov bolo 67 % žien a 33 % mužov. Veľká väčšina (73 %) opýtaných bolo vo veku 19-25 rokov, čo mohlo byť spôsobené tým, že dotazník som šírili najmä medzi spolužiakov a ďalších študentov pomocou sociálnej siete Facebook. 47 % zo 104 respondentov bolo študentmi vysokej školy, 18 % malo ukončené stredoškolské vzdelanie s maturitou, 16 % malo ukončené vysokoškolské vzdelanie II. stupňa. Vysokoškolské vzdelanie I. stupňa malo ukončených 10 % opýtaných, 8 % bolo študentov strednej školy alebo gymnázia, 1 % opýtaných malo ukončené stredoškolské vzdelanie bez maturity a ani jeden z opýtaných nemal ukončené iba základné vzdelanie. Ďalšou otázkou som zisťoval, či sa respondenti už stretli s pojmom chemofóbia. Viac ako polovica (56 %) respondentov sa s týmto pojmom ešte nestretla. V nasledujúcej otázke som skúmal, či respondenti poznajú správny význam pojmu chemofóbia. Na výber mali zo štyroch možností, pričom iba jedna bola správna. Správna odpoveď znie strach, averzia, predsudok k chemickým látkam. Túto možnosť zvolilo až 85,6 % opýtaných, podľa čoho usudzujem, že význam pojmu je známy. V šiestej otázke (obr. 12) som sa pýtal na označenie prídavných látok E-kódom a či respondenti vedia, čo toto označenie znamená. Opäť mali na výber zo štyroch možností, pričom správna odpoveď bola „Je to látka, ktorej použitie v potravinách bolo schválené Európskou úniou a bol jej pridelený "E" kód“. Takmer polovica respondentov (47 %) označila správnu odpoveď, len 1 % sa vyjadrilo, že nevie, čo toto označenie znamená a zvyšok opýtaných označil dva časté mýty o týchto látkach za správnu odpoveď. Podľa 27 % opýtaných znamená „E“ označenie, že látka je emulgátor a podľa 25 % respondentov, že to je umelá látka,

ktorá sa v prírode nevyskytuje. Ďalšími otázkami som zisťoval, ako označenie týchto látok ovplyvňuje spotrebiteľov pri výbere a kúpe potravín. Otázky som postavil na zložení jogurtov, ktoré bolo fiktívne. Zložením boli oba jogurty úplne identické, ale líšili sa označením prídavnej látky v potravine. S veľkou prevahou by si až 72 % opýtaných vybralo podľa zloženia jogurt, na ktorého obale je uvedené zahusťovadlo pektíny. Iba 28 % by si vybralo ten s E 440, pričom pod týmto kódom sa ukrývajú práve pektíny, ktoré si zvolila väčšina opýtaných. V otázke osem ma zaujímal aj vizuálny vplyv na výber jogurtu. Skúmal som, či opýtaní uprednostnia jogurt so sýtou farbou a pridanými farbivami alebo farebne menej výrazný jogurt bez pridaných farbív. Až 81 % opýtaných by si radšej vybralo jogurt bez sýtej farby a bez pridaných farbív. Poslednou otázkou som chcel zistiť, ktorý faktor ovplyvňuje pri kúpe spotrebiteľov najviac. Na porovnanie som použil faktory: nízka cena, sýta (verná) farba, označenie „Bio“, vyšší podiel prírodných zložiek, vyšší podiel látok označených E-kódmi, prídavok antioxidantov a prídavok vitamínov. Respondenti mohli ku každému faktoru priradiť jednu z odpovedí: jednoznačne kúpim, nabáda ma ku kúpe, nerozhoduje, odrádza ma od kúpy, rozhodne nekúpim. Nízka cena jednoznačne nabáda spotrebiteľov ku kúpe, avšak nie je rozhodujúcim aspektom. Sýta farba u väčšiny spotrebiteľov nerozhoduje, avšak nabáda väčšinu ku kúpe. Prekvapením bolo pre mňa zistenie, že označenie „Bio“ nerozhoduje u väčšiny spotrebiteľov, veľa ich to však nabáda ku kúpe a niektorých to dokonca odrádza od kúpy. Vysoký podiel prírodných zložiek jednoznačne nabáda ku kúpe a u pomerne veľkej časti respondentov dokonca rozhoduje o kúpe výrobku. Ako som predpokladal, vyšší podiel látok označených E-kódmi spotrebiteľov odrádza. Toto však môže byť v protiklade s niekoľkými aspektmi, pretože kód E je pridelený aj čisto prírodným látkam ako sú vitamíny, antioxidanty či prírodné farbivá. Najmä prídavok vitamínov v potravine nabáda veľké množstvo spotrebiteľov ku kúpe daného výrobku, a tieto vitamíny môžu byť označené kódom E. Môžem dedukovať, že tieto protikladné odpovede sú spôsobené nedostatočnou či nesprávnou informovanosťou laickej verejnosti o prídavných látkach a ich označovaní alebo chemofóbiou.

Záver

V mojej práci som zadefinoval pojem chemofóbia týkajúci sa prídavných látok v potravinách. Pokúsil som sa priblížiť legislatívu, podmienky schvaľovania a použitia týchto látok v potravinách. Prídavné látky som rozdelil do základných skupín, ktoré som charakterizoval pomocou ich účinkov a použitím v potravinách a z každej kategórie som vybral niekoľko základných a najpoužívanejších látok, u ktorých som bližšie popísal ich štruktúru, pôvod a účinky na ľudský organizmus. Pri všetkých bližšie popísaných látkach môžem konštatovať, že v množstvách používaných pri potravinárskej výrobe nemajú negatívny vplyv na ľudské zdravie, ale naopak, môžu mať pozitívny účinok. Dotazníkom som chcel zistiť povedomie a postoj spotrebiteľov k prídavným látkam a či „trpia“ chemofóbiou. Množstvo odpovedí bolo protikladných, čo pripisujem práve chemofóbii alebo zlej informovanosti spotrebiteľov o prídavných látkach. Podľa môjho názoru by bolo vhodné zlepšiť informovanosť širokej verejnosti o prídavných látkach v potravinárskych výrobkoch, o procese ich schvaľovania a ich účinkoch na ľudské zdravie. Bolo by možné predísť dezinformáciám a zneužívaniu tejto skutočnosti firmami, ktoré na nej stavajú marketingové kampane.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantu VEGA č. 1/0487/16.

ANTIRADIKÁLOVÉ ÚČINKY VYBRANÝCH RASTLINNÝCH SILÍC (ÉTERICKÝCH OLEJOV)

Tholtová M., Uličná L., Pažoureková S.

Laboratóriá kozmetológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Slovenská republika

xtholtovam@stuba.sk, xulicnal@stuba.sk

Úvod

Antiradikálová aktivita látok je schopnosť brániť biologický systém pred exogénnymi faktormi - vonkajšími, dostávajúcimi sa do organizmu z vonkajšieho prostredia a endogénnymi faktormi – vnútornými, vznikajúcimi v priebehu metabolizmu [1]. Súčasný zákazník si vyžaduje zavádzanie kozmetických výrobkov s obsahom účinných látok, ktoré pôsobia proti voľným radikálom a tým spomaľujú starnutie pokožky. Trendom výskumných pracovníkov v kozmetickom priemysle je vyhľadávať potenciálne nové látky, ktoré majú dobrú antioxidačnú účinnosť a zavádzať ich do vybraných kozmetických výrobkov.

Cieľom tejto práce bolo porovnať antiradikálovú aktivitu 4 vybraných silíc (éterických olejov) s potenciálom využitia v kozmetických produktoch.

Experimentálna časť

Našimi hodnotenými látkami boli 4 vybrané éterické oleje s predpokladane dobrým antiradikálovým účinkom. Ako štandard na porovnanie bol použitý α- tokoferol s preukázaným antioxidačným účinkom.

Tabuľka č.1 Hodnotené éterické oleje

Éterický olej (prírodné silice)	*Zdroj*
Škoricová silica	CALENDULA, a.s., Slovenská republika
Klinčeková silica	CALENDULA, a.s., Slovenská republika
Tymiánová silica	CALENDULA, a.s., Slovenská republika
Bazalková silica	CALENDULA, a.s., Slovenská republika
α- tokoferol	SIGMA-ALDRICH, Nemecko

Jednou zo základných metód na stanovenie antiradikálovej aktivity je metóda využívajúca „zhášanie“ radikálu DPPH (2,2-difenyl-1-pikryl-hydrazyl), ktorý ako akceptor atómu vodíka môže prechádzať (účinkom antioxidačne/antiradikálovo pôsobiacej látky AH) do stabilnej formy **($DPPH^{\cdot} + AH \rightarrow DPPH_2 + A^{\cdot}$)** [3].

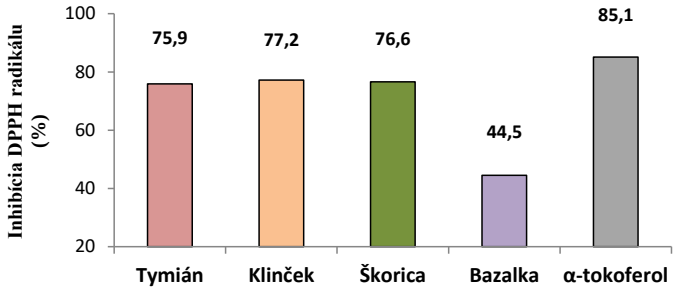
Radikál DPPH sa v etanole prejavuje intenzívnym fialovým sfarbením a absorbuje pri 517 nm. Pôsobením antioxidantov sa jeho zafarbenie mení: z fialovej prechádza na žltú. Rýchlosť a miera odfarbenia je úmerná antiradikálovej aktivite [2].

Výsledky a diskusia

Zo stanovených hodnôt absorbancií (A) sme vypočítali hodnoty antioxidačnej aktivity ako percento inhibovaných DPPH radikálov (angl. Scavenging Effect, SE%) podľa rovnice:

$$SE\ (\%) = \frac{[A_{Kontrola} - A_{test}]}{A_{kontrola}} * 100\%$$

$$A_{kontrola} = A_{DPPH+EtOH} - A_{EtOH}$$
$$A_{test} = A_{antioxidant+DPPH} - A_{antioxidant+EtOH}$$



Graf 1 Inhibícia radikálu DPPH hodnotených látok v čase t = 60 minút (n = 6) a koncentrácia hodnotených rastlinných silíc a tokoferolu: 5mg/ml

Záver

Uvedenou metódou sa preukázal antiradikálový/antioxidačný potenciál všetkých štyroch rastlinných silíc, ktorý je porovnateľný s osvedčenými antioxidantami. Okrem tejto vlastnosti majú vybrané éterické oleje aj antiseptické, dezinfekčné, protizápalové a prekrvujúce účinky, preto je priaznivé ich použitie v kozmetických výrobkoch.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, na základe zmluvy číslo APVV-16-0088.

Literatúra

[1] Kimáková, T. Antioxidanty a ich význam v prevencii chronickych ochoreni. Vedecká monografia, **2017**; 151 s. ISBN 978-80-8152-512-4.
[2] Muchová, J. Lekárska chémia a toxikológia. Vydavateľstvo Univerzity Komenského, **2004;** 152 s. ISBN 80-223-1943-1.
[3] Teixeira, J.; Gaspar, A.; Garrido, E.M; Garrido, J.; Borges, F. BioMed Res Int. **2013,** 251754.

NÁVYKY VYSOKOŠKOLÁKOV ŠTUDUJÚCICH NA SLOVENSKU V OBLASTI ÚSTNEJ HYGIENY

Veronika Hamranová[a], Jarmila Hojerová[a], Hedviga Péliová[b]

[a]Oddelenie potravinárskej technológie, FCHPT STU v Bratislave,
[b]de Miclén, a.s., člen spoločnosti GSK, Levice

veronikahamranova@gmail.com

Úvod

Zdravie ústnej dutiny síce nemá zásadný vplyv na mortalitu populácie, ale významne ovplyvňuje kvalitu života a zdravie človeka. Svetová zdravotnícka org. (WHO) definuje ústne zdravie: *„Je to stav bez chronickej bolesti ústnej dutiny a tváre, čeľustí a krku, stav neprítomnosti zubného kazu a straty zuba a stav bez ochorení ústnej dutiny a porúch, ktoré obmedzujú schopnosť jednotlivca hrýzť, žuvať, smiať sa, hovoriť a teda vplývajú na psychosociálne blaho"*(WHO, 2018).

Svetová federácia zubných lekárov (FDI) definuje tento pojem veľkorysejšie: *„Ústne zdravie je mnohostranné a zahŕňa schopnosť rozprávať, smiať sa, cítiť pach, ochutnávať, dotýkať sa, žuvať, prehĺtať a pociťovať rozsah emócií prostredníctvom výrazov tvárovej mimiky s dôverou a bez bolesti, nepohody a ochorenia v oblasti hlavy"* (FDI, 2016).

Zubný kaz a zápal tkanív parodontu sú masové a chronické ochorenia súčasnej doby. Príčinou sú mikroorganizmy zubného plaku v nadďasnovej oblasti. V skorých štádiách tento biofilm obsahuje najčastejšie G^+ kokovité mikroorganizmy so schopnosťami priľnúť k zubným tkanivám.

Zubný kaz je najčastejším chronickým ochorením u 25 % detí a u 59 % mládeže vo veku 12 až 19 rokov. Zapríčinený je demineralizáciou tvrdých zubných tkanív účinkom metabolitov baktérií zubného plaku, predovšetkým baktérie *Streptococcus mutans.*

Zápal tkanív parodontu postihuje 10-15% dospelej populácie. Predstavuje ochorenie spôsobené nedostatočným odstraňovaním etiologického materiálu (bakteriálneho povlaku a zubného kameňa) z miest medzi zubom a ďasnom. Prvým štádiom je zápal ďasien (*gingivitída)* prejavujúci sa začervenaním, opuchom, aj krvácaním, najmä pri čistení zubov a pri zahryznutí do potravy. Ak je zanedbávaný, prechádza do zápalu závesného aparátu zuba – *parodontu*. Dôsledkom je mäknutie kosti, ústup ďasna, strata upevnenia zuba, jeho kývanie až vypadnutie. Jedná sa o *parodontitídu* – infekčné zápalové ochorenie. Navyše, cez krvné cievy poškodeného parodontu sa zápal z ústnej dutiny môže šíriť do celého organizmu a vyvolať nežiaduci systémový účinok.

Experimentálna časť

Cieľom bolo zistiť úroveň ústnej hygieny u VŠ študentov na Slovensku, na jar 2018 sa uskutočnil on-line prieskum (GoogleForms). Dotazník tvorilo 17 otázok. Distribuovaný bol sociálnymi sieťami.

Výsledky a diskusia

I. Demografické údaje o respondentoch

Návratnosť: 105 vyplnených dotazníkov; **Vek**: 19–30 r. (81 % 21–24 r.); **Rod**: 66 % ženy; **Sociálny status**: 86% aktuálni študenti 1., 2. a 3. stupňa VŠ štúdia, 13 % absolventi VŠ štúdia.

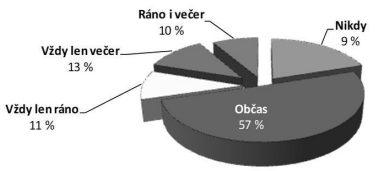
II. Zvyklosti pri ústnej hygiene (výber z uzavretých otázok a ponúkaných odpovedí)
Otázka: **Ako dlho uskutočňujete jedno umývanie zubov pastou a kefkou?**
Odpovede: 1 min (15 %), 2 min (51 %), 3 min a viac (34 %).
Správna odpoveď: najmenej 3 min. Dôležitejšie ako čas, je kvalita čistenia.

Otázka: **Koľkokrát počas dňa si umývate zuby?**
Odpovede: 1x denne (12 %: zväčša pred spaním), 2x denne (80 %: ráno a pred spaním), viac ako 2x denne (8 %: ráno, cez deň, pred spaním - niektorí po každom jedle).
S*právna odpoveď:* najmenej 2x denne, najdôležitejšie je čistenie pred spaním.
Zdôvodnenie: pery, jazyk a líca, ktoré očisťujú zuby pri rozprávaní, ako aj slinné žľazy, ktoré produkujú sliny riediace povlak na zuboch cez deň, nie sú počas spánku aktívne.
Doplňujúce informácie: V minulosti odporúčané *umytie zubov po každom jedle* je dnes zaznávané. Sklovina po jedle je chemicky oslabená kyslými zložkami stravy a v kombinácii s mechanickým účinkom zubnej kefky je náchylnejšia na opotrebovanie. Úplne nevhodné je okamžité umývanie zubov po konzumácii kyslých jedál a nápojov. Spôsobuje demineralizáciu (*eróziu*) skloviny kyselinami bez pôsobenia baktérií. Zuby nie je zdravé čistiť *ani bezprostredne pred jedlom*, ktoré obsahuje kyseliny. Oslabuje sa tým ochranná vrstvička (*zubná pelikula*). Na zube sa vytvára v priebehu pár sekúnd po umytí (tvoria ju glykoproteíny adsorbované zo slín), pričom chráni zubnú sklovinu pred slabými kyselinami Postupne ju však nežiaduco osídľujú mikroorganizmy v procese tvorby zubného povlaku.

Otázka: **Kedy si ráno umývate zuby?**
Odpovede: pred raňajkami (50%), po raňajkách (47 %), pred i po raňajkách (3 %).
Správna odpoveď: (i) hneď po zobudení pred raňajkami resp. (ii) pred raňajkami a 30 min po raňajkách.
Zdôvodnenie: Umývaním zubov ***po zobudení pred raňajkami*** sa odstráni množstvo baktérií podmieňujúcich tvorbu kyselín a zubného povlaku pred konzumáciou jedla. Zložky v zubnej paste zvýšia odolnosť zubnej skloviny.
Doplňujúce informácie: viacerí respondenti, ktorí si zuby umývajú iba ***po raňajkách***, uviedli, že pri umývaní zubov pred raňajkami im prekáža chuť zubnej pasty počas raňajok. Riešením sú slabo aromatizované zubné pasty; očistenie dutiny pred jedlom zubnou kefkou a vodou, pričom umytie po raňajkách s použitím kefky a zubnej pasty je samozrejmé.

Otázka: **Ak si umývate zuby pred raňajkami, kedy konzumujete raňajky?**
Odpovede: okamžite po umytí zubov (10 z 53), do 30 min od umytia zubov (26 z 53),
viac ako do 30 min od umytia zubov (17 z 53).
Správna odpoveď: viac ako 30 min od umytia zubov.
Zdôvodnenie: takmer každé ranné jedlo, najmä müsli, jogurt, ovocie, čerstvo vytlačená šťava obsahujú „ovocné“ kyseliny, ktoré oslabujú zubnú sklovinu. Tento „útok“ trvá približne 30-60 minút. Ak sa zuby čistia v tomto čase, narúša sa zubná sklovina.

Otázka: **Používate po umytí zubov zubnou pastou aj ústnu vodu?**



Správna odpoveď: ráno i večer.
Zdôvodnenie: ústna voda je jedným z užitočných doplnkov ústnej hygieny.
Doplňujúce informácie: Z povrchu zubov odstraňuje povlak, zubný kameň a ničí baktérie spôsobujúce ochorenia ďasien.

OCHRANA PRED OXIDAČNÝM STRESOM A POŠKODENÍM KOŽE VOĽNÝMI RADIKÁLMI

Kristína Sokáčová, Silvia Pažoureková, Jarmila Hojerová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie.
Radlinského 9, 812 37
Bratislava

kristina.sokacova@gmail.com

Úvod

Pojmom oxidačný stres sa označuje nerovnováha medzi tvorbou voľných radikálov a antioxidačnou obranou v organizme [4]. Podieľa sa na vzniku mnohých ochorení a má súvis s procesmi starnutia človeka. V práci som sa venovala vplyvu oxidačného stresu, a to predovšetkým na kožu.

Ľudské telo má niekoľko mechanizmov proti oxidačnému stresu, ako je napríklad produkcia antioxidantov, ktoré môžu byť prirodzene vyrábané *in situ*, alebo externe dodávané prostredníctvom potravín alebo potravinových doplnkov [3,5]. Endogénne a exogénne antioxidanty pôsobia ako "zachytávače voľných radikálov" tým, že zabraňujú a odstraňujú škody spôsobené ROS a RNS (reaktívne formy kyslíka a dusíka), a preto môžu posilniť imunitnú obranyschopnosť a znížiť riziko rakoviny a degeneratívnych ochorení, spomaliť starnutie a zabrániť rôznym ochoreniam kože alebo poškodeniam spôsobeným slnečným žiarením [1,2].

Experimentálna časť

Hodnotili sme schopnosť inhibovať voľné radikály u dvoch antioxidantov: prírodného antioxidantu α-tokoferol a syntetického antioxidantu butylhydroxytoluén (BHT). Inhibíciu radikálov sme stanovovali metódou DPPH (1,1- *difenyl*-2-picrylhydrazyl).

Výsledky

Z experimentálnej časti vyplýva, že podľa stanovenej inhibície radikálu DPPH prírodným antioxidantom α-tokoferol a syntetickým antioxidantom BHT je prírodný antioxidant účinnejší než syntetický antioxidant. Podľa výsledkov bol α-tokoferol pri koncentrácii 20 µM 3-krát účinnejší než BHT, a pri koncentrácii 5 µM dokonca 3,2-krát účinnejší.

Záver

Výsledky z experimentálnej časti som porovnala s dvoma štúdiami, ktoré používali pri metóde DPPH α-tokoferol a BHT. Z výsledkov týchto štúdií vyplýva rovnaký záver: α-tokoferol je ako prírodný antioxidant účinnejší než syntetický antioxidant BHT. Môžeme konštatovať, že v kozmetike má stále význam používať prírodné antioxidanty, pretože ich účinnosť je vzhľadom na výsledky z nášho experimentu vyššia než účinnosť syntetických antioxidantov. Je potrebné však dodať, že aktivita antioxidantu sa môže vzhľadom na zmenu podmienok znížiť.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, na základe zmluvy číslo **APVV-16-0088**.

Literatúra

[1] Ahsanuddin, S.; Lam, M.; Baron, E. D. AIMS Mol. Sci. **2016**, 3(2), 187–195.
[2] Bickers, D. R.; Athar, M. J. Invest. Dermatol. **2006**, 126(12), 2565–2575.
[3] Pham-Huy, L. A.; He H.; Pham-Huy, C. Int J Biomed Sci. **2008**, 4(2), 89 – 96.
[4] Phaniendra, A.; Jestardi, D.B.; Periyasamy, L. Indian J Clin Biochem. **2015**, 30(1), 11 – 26.
[5] Stojiljkovic, D.; Pavlovic, D.; Ardic, I. Acta Facultatis Medicae Naissensis. **2014**, 31(4), 207 – 217.

ESENCIÁLNE OLEJE V KOZMETICKÝCH VÝROBKOCH – BENEFITY A RIZIKÁ

Dominika Maďarová, Silvia Pažoureková

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie. Radlinského 9, 812 37 Bratislava

madarova.dominika@gmail.com

Úvod

Esenciálne oleje sú produktom sekundárneho metabolizmu rastlín. Keďže pri izbovej teplote prchajú ľahko ako prchá aj éter, známe sú aj pod starším názvom "éterické oleje" alebo sa taktiež označujú ako "prchavé oleje".

Medzi **benefity** esenciálnych olejov spadá mnoho ich vlastností ako aromaterapia, antibakteriálna aktivita, protirakovinové účinky, protizápalové účinky, antioxidačná aktivita či insekticídne vlastnosti.

Riziká, ktoré vyplývajú s používaním esenciálnych olejov v kozmetických výrobkoch pre spotrebiteľov sú potenciálna iritácia a alergizácia pokožky. Epikutánnim testovaním dermatológovia zisťujú, či je stav pokožky jedinca podmienený iritácii na testované látky. Alergická reakcia je výsledkom kontaktnej precitlivenosti pokožky na niektorú zo zložiek esenciálneho oleja. Z právneho hľadiska je ustanovených 26 alergénnych látok.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti som sa venovala hodnoteniu iritačného resp. alergizačného potenciálu u piatich vybraných druhov esenciálnych olejov po kontakte s pokožkou probantov. Školiace pracovisko získalo od spoločnosti CALENDULA, a.s., Nová Ľubovňa 15 rôznych esenciálnych olejov z ich produkcie. Z týchto olejov som si pre praktické účely zvolila **5 druhov**: mätovú silicu, pomarančovú silicu, čajovníkovú silicu, škoricovú silicu a eukalyptovú silicu. Ostatných 10 esenciálnych olejov hodnotili dve poslucháčky 2. roč. inž. štud. programu *Potraviny, hygiena, kozmetika.*

Do výskumu sa celkovo zapojilo 36 probantov rôznych vekových skupín a oboch pohlaví. Samotné testovanie prebiehalo formou **epikutánneho náplasťového testu**. Pri testovaní sme na rozriedenie esenciálneho oleja (riedenie 1:1) použili neutrálny olej a to *makadamový olej*. Ako náplasťový materiál bol použitý vodeodolný leukoplast značky Hansaplast, Nemecko. Všetky esenciálne oleje som testovala na predlaktí nedominantnej ruky probanta. Probanti boli následne vyzvaní, aby zaznamenávali prípadné reakcie na esenciálne oleje po dobu 8 hodín a v tomto čase si predlaktie nenamáčali. Ak počas týchto ôsmich hodín nastala nežiaduca reakcia skôr, čas a druh reakcie si probanti mali zaznamenať. Po uplynutí ôsmich hodín si probanti náplaste odlepili a pozorovali priebeh prípadnej reakcie 30 minút od odlepenia náplasti a 24 hodín od odlepenia náplasti. Pozorovania probanti zapisovali do zaslaného formulára.

Výsledky a diskusia

Ku kontaktnej iritácii došlo u 89 % probantov, teda iba 11 % probantov nemalo nežiaducu reakciu na žiaden hodnotený esenciálny olej. Najčastejšie (**59 %** probantov) iritovala **škoricová silica**. Iritácie na ostatné silice boli približne rovnaké, a to mätová silica: 11 %, pomarančová silica: 9 %, čajovníková silica: 9 %, eukalyptová silica: 11 %. U väčšiny probantov nastala iritácia viacerými esenciálnymi olejmi. U 92 % ohlásených alergikov došlo k výraznému podráždeniu (iritácii) pokožky. Žiadna reakcia sa nevyskytla iba u 8 % z nich, a to ani na škoricovú silicu. Z 36 probantov sa až u 7-mich prejavovali také nežiaduce reakcie, že boli nútení náplasť odstrániť pred uplynutím 8-mich hodín. Zaujímavé je, že sa vo všetkých prípadoch jednalo o škoricovú silicu, ktorá obsahovala najviac alergénnych látok. Najrýchlejší prejav nežiaducej reakcie u jedného probanta nastal už po 15 minútach od aplikácie.

V prípade alergickej reakcie došlo u 42 % probantov, čo je menej ako počet prípadov iritácie (89 %). K žiadnej alergickej reakcii nedošlo u viac ako polovici testovaných probantov, 58 %. Hoci tieto čísla nehovoria v prospech kontaktnej alergizácii pokožky, 42 % je stále veľa vzhľadom na to, že esenciálne oleje sú súčasťou širokého spektra kozmetických výrobkov. Z celkového počtu vzniknutých kontaktných alergických reakcií bola **škoricová silica** opäť zodpovedná za najväčší podiel alergií: **83 %**. Ďalšie tri silice: mätová, pomarančová a eukalyptová, sa podieľali na vyvolanej alergickej reakcii zhodnými percentami, a to 6 %. Čajovníková silica ako jediná nespôsobila žiadnu alergizáciu pokožky. U alergikov došlo v 58 % prípadov ku vzniku alergickej reakcie. U jednej probantky došlo ku extrémnej alergizácii na škoricovú silicu. Probantka referovala výrazné začervenanie, intenzívny pocit svrbenia a výskyt malých pľuzgierikov aj dva týždne po odlepení náplasti so škoricovou silicou. V tomto prípade môžeme predpokladať, že sa jedná o individuálnu precitlivelosť probantky.

Záver

Podľa údajov výrobcu i mojich poznatkov čajovníková silica neobsahovala žiadnu z 26 najrizikovejších alergénnych látok. Toto potvrdili aj výsledky vlastného experimentu uskutočneného na 36 probantoch, pretože táto silica nevyvolala žiadnu alergickú reakciu. Práve naopak, ako najrizikovejšia sa prejavila škoricová silica, ktorá v 59 % prípadoch spôsobila iritáciu, u mnohých už po krátkom čase od aplikácie. Je potrebné dodať, že hoci až u 42 % probantov došlo k alergickej reakcii na niektorý z testovaných esenciálnych olejov, v kozmetických výrobkoch je koncentrácia 26 potencionálnych alergénnych aromatických látok podľa legislatívy limitovaná.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, na základe zmluvy číslo **APVV-16-0088**.

Literatúra

[1] Souza, L.I.O.; De Souz, O.; Bezzera-Silva, P.C.; Navarro, D.M.A.F.; Silvac, A.G.; Correiac, M.T.S.; Silvac, M.M.V.; Figueiredo, R.C.B.Q.; The chemical composition and trypanocidal activity of volatile oils from Brazilian Caatinga plants. Biomedicine & Pharmacotherapy. **2017**, 96, 1055–1064.

[2] Pauwels, M., Dejaegher, B., Vander Heyden, Y., Rogiers, V. Food Chem. Toxicol. **2009**, 47(4), 898–905.

[3] Hojerová, J.; Boskovičová, E.; KOZMETIKA–ZDRAVIE–KRÁSA: Ako si vybrať vhodnú kozmetiku. **2015**, 158.

NOVÉ TRENDY VO VÝROBE CEREÁLNYCH VÝROBKOV

Jana Krivdová, Zlatica Kohajdová, Michaela Lauková

Oddelenie potravinárskej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 81237 Bratislava

janaiska@gmail.com

Úvod

Predlžovanie trvanlivosti chleba sa stáva čoraz väčšou výzvou s narastajúcim dopytom po dopekaných pekárskych výrobkoch [1]. Táto práca mala za cieľ urobiť prehľad súčasných spôsobov výroby cereálnych výrobkov (oneskorené kysnutie, mrazenie nekysnutého/kysnutého cesta, dopekanie), prehľad trvanlivých cereálnych výrobkov- cestovín a netradičných surovín pridávaných do receptúry pekárskych cereálnych výrobkov (konopa siata, ľan siaty, teff, chia, vláknina). Jedným z druhov výroby pekárskych výrobkov je aj výroba bezgluténových pekárskych výrobkov.

Význam bezgluténových výrobkov sa zvyšuje v dôsledku pribúdajúceho počtu ľudí trpiacich celiakiou. Na výrobu bezgluténových cereálnych výrobkov, ktoré by sa podobali tým gluténovým, je v posledných desaťročiach vynakladané značné úsilie, no na trhu sú výrobky, ktoré sú za očakávaniami spotrebiteľa. Dôvodom je, že neexistujú žiadne suroviny, prídavné látky alebo prísady (proteíny, hydrokoloidy a enzýmy), ktoré by úplne nahradili glutén, ale kombinácia surovín, prísad a vhodných výrobných technológií by mohla napomôcť výrobe bezgluténového produktu s dobrou kvalitou [2].

Praktická časť kvalitatívne posudzuje 3 druhy kukuričných bezgluténových cestovín.

Experimentálna časť

Cestoviny použité v experimente boli od 3 rôznych výrobcov, kukuričné, bezgluténové, tvaru penne. Značky cestovín boli Marianna, Felicia, Pasta d´oro a stanovovali sa vlastnosti cestovín ako varivosť, sediment, väznosť cestovín a napúčavosť (zväčšenie objemu).

Postupovalo sa podľa postupov od autorov Kohajdová a kol. 2013 [3].

Výsledky a diskusia

Výsledky pri skúške varivosti a stanovení sedimentu ukázali, že aj napriek rovnakému zloženiu cestovín Marianna a Pasta d´oro mali rozdielnu dobu varenia (13 min; 8 min) a sediment (105 ±5; 40 ±0), čo signalizuje rozdielnu kvalitu (tab. 1). U cestovín značky Marianna došlo už počas varenia k porušeniu tvaru a súdržnosti, no jadro bolo tvrdé a nedošlo k zmazovateniu prierezu.

Tab. 1 Stanovenie doby varenia a sedimentu cestovín

	Varivosť [min]	Sediment [cm^3]
Marianna	13 ± 0	105 ± 5
Felicia	9 ± 0	40 ± 0
Pasta d´oro	8 ± 0	40 ± 0

Pri stanovení väznosti najviac vody na seba naviazali cestoviny značky Pasta d´oro (178 ± 2) (tab. 2). Takýto výsledok môže byť následkom vyššieho stupňa sušenia vo finálnom kroku výroby cestovín oproti zvyšným, keďže sa jedine u tejto značky uvádza na obale „sušené“. Najnižšia väznosť cestovín značky Felicia je spôsobená prítomným emulgátorom v receptúre (mono- a diglyceridy mastných kyselín), ktorý napomáha zachovať konzistenciu a nelepivosť po varení [4]. Najvyššia napúčavosť (3,8 ±0,1) značky Marianna v kombinácii so stredne vysokou väznosťou a najvyšším sedimentom zo všetkých indikuje veľké straty počas varenia a vysokú mieru viazania vody, ale nerovnomerného, keďže jadro bolo surové, no vonkajšia strana až príliš mäkká a tvar sploštený, nadmerne poddajný a mnohokrát boli jednotlivé cestoviny roztrhnuté pozdĺž celej dĺžky cestoviny.

Tab. 2 Stanovenie väznosti a napúčavosti cestovín

	Väznosť [%]	Napúčavosť
Marianna	158,7 ± 6,7	3,8 ± 0,1
Felicia	125,9 ± 5,7	3,4 ± 0,1
Pasta d´oro	178,2 ± 2,0	3,7 ± 0,1

Záver

Technologické postupy výroby pšeničného chleba sa vyvinuli v priebehu posledných desaťročí a v súčasnosti sú zavedené do praxe, kde značne uľahčili prácu a umožnili rozšíriť distribúciu pekárskych výrobkov do viacerých odľahlých miest. Výroba bezgluténového cereálneho pekárskeho sortimentu je po technologickej stránke veľmi náročná, keďže gluténová sieť, ktorá je nezastupiteľná, logicky nie je prítomná. Ide najmä o chlieb, ale radia sa sem tiež trvanlivé cereálne výrobky, napríklad bezgluténové cestoviny.

Pri porovnaní hodnôt varivosti, sedimentu, väznosti a napúčavosti jednotlivých cestovín sme usúdili, že najkvalitnejšie bezgluténové cestoviny sú značky Felicia, ktoré sa stredne dlho varili, mali nízky sediment a najnižšiu väznosť a napúčavosť v dôsledku emulgátora prítomného v receptúre.

Poďakovanie

Práca vznikla s podporou grantu VEGA č. 1/0487/16.

Literatúra

[1] Mandala, I.; Polaki, A.; Yanniotis, S. J. Food Eng. **2009**, 92, 137-145.

[2] Padalino, L.; Conte, A.; Del Nobile, M.A. Foods. **2016**, 5, 1-18.

[3] Kohajdová, Z.; Karovičová, J.; Jurasová, M.; Magala, M. Cereálie, cukor, cukrovinky I Návody na laboratórne cvičenie, 1. vyd. Bratislava: Slovenská chemická knižnica FCHPT STU v Bratislave. **2013**, 105.

[4] Gómez, M.; Sciarini, L.S. Advances in the understanding of gluten related pathology and the evolution of gluten-free foods. **2015**, First edition. Barcelona, omnia science, 565-604.

AKTUÁLNE ASPEKTY PRÍRODNEJ A ORGANICKEJ (BIO) KOZMETIKY

Lívia Janotková, Martina Beránková

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie. Radlinského 9, 812 37 Bratislava

livia.janotkova@gmail.com

Úvod

Kozmetické výrobky (KV) označované ako prírodné, či organické (bio) sa stávajú čoraz viac populárnejšie a spotrebiteľmi vyhľadávané. Výrobcovia KV začali označovať svoje KV pojmami „prírodné“ a „organické“ či „bio“. V podstate bez zábran, keďže EÚ stále tieto termíny nerieši. S cieľom vylepšenia transparentnosti trhu prišli výrobcovia s iniciatívou certifikácie KV [1,2,3]. Po rokoch chaosu boli v rokoch 2016 a 2017 zverejnené dve nadväzujúce normy ISO 16128:1 a 16128:2, ktoré sú aktuálne považované za prvý harmonizovaný súbor popisujúci definície prírodných a organických (bio) zložiek [4]. Našim zámerom bolo zistiť súčasné vedomosti bežných spotrebiteľov o problematike „prírodnej“ a „organickej (bio)“ kozmetiky.

Experimentálna časť

Podstatou experimentálnej časti bolo zostavenie, distribúcia a vyhodnotenie dotazníka. Otázky boli formulované tak, aby komplexne pokryli oblasť poznania „prírodnej“ a „organickej (bio)“ kozmetiky a jej upovedomenia spotrebiteľmi. Zaujímalo nás, či spotrebitelia vnímajú tieto pojmy, aké majú skúsenosti s používaním „prírodnej“ a „organickej (bio)“ kozmetiky, či vnímajú certifikačné spoločnosti a i. Dotazník pozostával z 15 uzavretých i otvorených otázok. Distribúcia sa uskutočnila elektronicky prostredníctvom sociálnych sietí a webových stránok.

Výsledky a diskusia

Dotazník vyplnilo spolu **142 respondentov** (61 % žien a 39 % mužov) vo veku 16 – 65 rokov. Zaujímavé bolo zistenie, že až 94 % respondentov sa stretlo s pojmami „prírodná“ a „organická (bio)“ kozmetika. Väčšina respondentov zastáva názor, že „prírodná“ resp. „organická (bio)“ kozmetika sa takto nazýva aj preto, lebo nie je testovaná na zvieratách. (Poznámka: V skutočnosti, žiadna kozmetika na trhu EÚ už nesmie byť testovaná na zvieratách). Prevažná väčšina spotrebiteľov verí, že „prírodná“ a „organická (bio)“ kozmetika je šetrnejšia k pokožke a nespôsobuje alergické reakcie. 45 % respondentov označilo, že „prírodné“ a „organické (bio)“ KV sú zárukou nižšieho rizika výskytu alergických reakcií. Za zmienku pritom stojí fakt, že 31 % respondentov z prieskumu uviedlo, že má priamo osobnú skúsenosť s nežiaducou kožnou reakciou po použití „prírodnej“ a/alebo „organickej (bio)“ kozmetiky. Až 49 % respondentov uviedlo, že konvenčné KV sú menej bezpečné než prírodné KV.

Záver

Z výsledkov prieskumu vyplýva, že v oblasti „prírodnej“ a „organickej (bio)“ kozmetiky ešte stále vládne chaos. Hoci prevažná väčšina našich respondentov sa už stretla s pojmami „prírodná“ a „organická (bio)“ kozmetika, napriek tomu ich poznanie je veľmi rozporuplné. Vhodným riešením na zlepšenie transparentnosti trhu s týmito KV by bolo šírenie osvety prostredníctvom prednášok, mediálnych kampaní, sociálnych médií.

Literatúra

[1] Beránková, M.; Hojerová, J.; Derma revue, vyberateľná príloha, **2017**, XV/3, 2–4.

[2] Couteau, C.; Coiffard L.; Actualités pharmaceutiques, **2010**, 495, 32–35.

[3] Chen, Q.; Int. J. Chem., **2009**. 1(2), 57–59.

[4] Obelis. ISO 16128 – The future of natural and organic cosmetics. http://obeliscosmetics.net/iso-16128-the-future-of-natural-and-organic-cosmetics/ [cit. 2018-03-01]

Riadenie procesov

PREDIKTÍVNE RIADENIE DOTYKOVÉHO MANIPULÁTORA

Autor Alexey Morozov

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta Chemickej a potravinárskej technológie, Ústav Informatizácie, Automatizácie a Matematiky

16morozov16@gmail.com

Úvod
V rámci tohto projektu sme si vytvorili algoritmus na riadenie dotykového manipulátora, ktorý pomocou jedného dotykového bodu bude tlačiť pred sebou objekt po zvolenej trajektórii.

Experimentálna časť
Pri vypracovávaní tohto projektu sme si vytvorili webovú stránku, ktorú otvoríme na planšete a pomocou ktorej budeme získavať polohu objektu, ktorý tlačíme. Potom tieto údaje pošleme cez WebSocket do MatLabu, kde na ich základe vygenerujeme akčný zásah pre dotykový manipulátor, ktorý bude pôsobiť na objekt.

Záver
Na záver zhodnotíme, či sa nám podarilo zostrojiť funkčný systém a či bol veľký rozdiel medzi skutočnou a želanou trajektóriou.

AGILNÉ MANÉVRE POMOCOU PREDIKTÍVNEHO RIADENIA

Kristína Fedorová

Slovenská technická univerzita v Bratislave
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky
Radlinského 9
821 37 Bratislava
Slovenská republika

kristina.fedorova1@gmail.com

Cieľom projektu je navrhnúť a experimentálne implementovať prediktívne riadenie určené na vykonávanie agilných manévrov. Pod takýmito manévrami rozumieme činnosti, ktoré sú tak povediac na hranici fyzikálnej realizovateľnosti a bezpečnosti.

Príkladom je systém vozíka, na ktorom je umiestnené kyvadlo. Pri rýchlom presune vozíka nevyhnutne dochádza ku kmitom kyvadla, pričom tieto je treba vhodne potlačiť tak, aby kyvadlo nenarušilo zakázaný priestor. Ďalšou známou agilnosti je rýchla dynamika riadeného procesu, ktorá je často rádovo v milisekundách. Tento aspekt ďalej sťažuje syntézu vhodného regulátora, keďže ten musí reagovať dostatočne rýchlo.

Prvá časť tejto práce je venovaná tvorbe matematického modelu systému vozíka s pripevneným kyvadlom, ďalej sa zaoberá syntézou prediktívneho regulátora a následnou experimentálnou verifikáciou na laboratórnom modeli.

NÁVRH ROBUSTNÉHO RIADENIA PRE PROCES NEUTRALIZÁCIE

Michal Slávik

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

michalslavik1@gmail.com

Táto práca sa zaoberá experimentálnou identifikáciou a návrhom robustného riadenia laboratórneho chemického reaktora. V chemickom reaktore, ktorý je riadeným systémom, prebieha proces neutralizácie roztoku kyseliny octovej a roztoku zásady hydroxidu sodného. Riadenou veličinou je hodnota pH na výstupe z laboratórneho chemického reaktora. Riadiacou veličinou je napätie na čerpadlách, ktoré priamo ovplyvňuje objemový prietok roztoku kyseliny octovej alebo roztoku hydroxidu sodného na vstupe do laboratórneho chemického reaktora. Čerpadlá vystupujú ako akčné členy a pH senzor ako merací člen. Na základe experimentálne nameraných prechodových charakteristík sa získali vstupno-výstupné matematické modely laboratórneho chemického reaktora. Keďže proces neutralizácie má nesymetrické a nelineárne správanie, je potrebné meranie viacerých prechodových charakteristík. Výsledný vstupno-výstupný matematický model je vo forme prenosových funkcií s intervalovými neurčitosťami. Po identifikovaní správania sa procesu neutralizácie je navrhnuté robustné prediktívne riadenie so zanedbaním dopravného oneskorenia pre úlohu sledovania hodnoty pH a je vyhodnotená kvalita riadenia. Ďalej je potrebný odhad stavov, pretože je navrhnuté robustné prediktívne riadenie s aproximovaným dopravného oneskorenia pre úlohu sledovania hodnoty pH a taktiež je vyhodnotená kvalita riadenia. Po získaní údajov kvality riadenia pre obidva prípady návrhu robustného prediktívneho riadenia sú tieto údaje navzájom porovnané, a tým je získaná informácia o tom, či je lepšie pri návrhu robustného prediktívneho riadenia, vzhľadom na kvalitu riadenia, dopravné oneskorenie zanedbať alebo aproximovať.

Literatúra

[1] Extracts from instruction manual PCT40. Armfield, 2005.
[2] M. Bakošová. Strejcova metóda identifikácie prenosovej funkcie a experimentálne metódy návrhu regulátora. on-line [cit. 2018.03.10]: http://www.kirp.chtf.stuba.sk/moodle/course/view.php?id=214.
[3] M. Bakošová, M. Fikar a L. Čirka. Základy automatizácie. STU v Bratislave, 2003.
[4] M. Bakošová a M. Fikar. Riadenie procesov. Vydavateľstvo STU, Bratislava, 2008.
[5] F. Borrelli, A. Bemporad a M. Morari. Predictive Control for linear and hybrid systems. Cambridge University Press, 2014.
[6] J. Garaj, D. Bustin a Z. Hladký. Analytická chémia. Alfa vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1987.
[7] M. V. Kothare, V. Balakrishnan a M. Morari. Robust Constrained Model Predictive Control Using Linear Matrix Inequalities. Automatica, 32:1361–1379, 1996.
[8] M. Kvasnica. Fitovanie so všeobecnými bázickými funkciami. on-line [cit. 2018.03.15]: http://www.kirp.chtf.stuba.sk/moodle/pluginfile.php/58325/mod_resource/content/1/opt_03.pdf.
[9] J. Mikleš a M. Fikar. Process Modelling, Identification, and Control. Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg New York, 2007.
[10] R. Paulen. Riadenie systémov s dopravným oneskorením. STU Bratislava, 2006.

ROBUSTNÉ PREDIKTÍVNE RIADENIE DOSKOVÉHO VÝMENNÍKA TEPLA

Bc. Lenka Galčíková

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

l.galcikova@gmail.com

Práca sa zameriava na identifikáciu systému výmenníka tepla, návrh a implementáciu pokročilého robustného riadenia založeného na optimalizácii akčných zásahov. Práca sa skladá z dvoch hlavných častí, a to identifikácie modelu laboratórneho výmenníka tepla a návrhu robustného prediktívneho riadenia. Pre potreby riadenia bolo navrhnuté aj pomocné riadenie výhrevného kotla, ktoré zabezpečuje požadovanú teplotu ohrevného média. Na základe vypočítaného modelu bolo navrhnuté a implementované robustné prediktívne riadenie. Boli analyzované možnosti kompenzovania nelineárneho správania sa výmenníka tepla pomocou ekvipercentnej charakteristiky akčného člena. Robustné prediktívne riadenie bolo skúmané aj s použitím mäkkých ohraničení s cieľom analyzovať zmenu kvality riadenia v porovnaní s riadením bez použitia mäkkých ohraničení. Namerané výsledky boli vyhodnotené pomocou viacerých ukazovateľov kvality. Vyhodnotila sa rýchlosť a presnosť riadenia teploty na výstupe z výmenníka tepla s ohľadom na úlohu sledovania žiadanej veličiny. Vyhodnotená bola aj kvalita riadenia s ohľadom na úspory energie, ktoré boli vyjadrené pomocou celkovej spotreby ohrevného média.

Literatúra

[1] Kothare, M. V.; Balakrishnan, V.; Morari, M. Robust Constrained Model Predictive Control Using Linear Matrix Inequalities. **1996**, 32, 1361-1379.

[2] Mikleš, J.; Fikar, M. Process Modelling, Identification and Control; Springer, **2007.**

[3] Liptak, B. G., Instrument Engineers' Handbook: Process Control and Optimization. CRC Press, London, 4 edition, **2005.**

APROXIMÁCIA REGULÁTOROV POMOCOU HLBOKÝCH NEURÓNOVÝCH SIETÍ

Bc. Roman Kohút

Slovenská technická univerzita v Bratislava
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky
Radlinského, 2101/9,
812 37 Bratislava
Slovenská republika

roman.kohut97@gmail.com

Cieľom projektu je vytvoriť umelú neurónovú sieť, ktorá bude čo najpresnejšie aproximovať regulátor dynamického systému. Na zvýšenie kvality aproximácie sa použijú hlboké neurónové siete s čo najvhodnejšími parametrami, pričom sa však zohľadnia jej pamäťové požiadavky.

Ďalej sa preskúmajú možnosti využitia takzvaných generative adversarial sietí, kde na dosiahnutie úlohy proti sebe stoja dve neurónové siete, jedna reprezentujúca matematický model riadeného procesu a druhá samotný regulátor.

Začiatok tejto práce je venovaný preskúmaniu neurónových sietí v programovacom jazyku MATLAB a python. Dosiahnuté výsledky budú porovnané a na ich základe bude vybraný programovací jazyk, v ktorom bude realizovaný zvyšok projektu.

MODELOVANIE A NÁVRH POKROČILÝCH REGULÁTOROV PRE KOMPLEXNÉ MODELY CHEMICKÝCH REAKTOROV

Rudolf Trautenberger

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

xtrautenberger@stuba.sk

Hlavným cieľom práce je modelovanie a návrh regulátorov pre rúrkový reaktor pracujúci pri rôznych teplotných režimoch. Neoddeliteľnou súčasťou práce je návrh a testovanie programu na výpočet fyzikálno-chemických parametrov ako sú tepelná kapacita a reakčná entalpia v závislosti od teploty a zložiek. V prípade výpočtu chemicko-fyzikálnych veličín je výstupnou hodnotou hodnota danej fyzikálnej veličiny a hodnota (flag), ktorá reprezentuje správnosť výsledku. Vstupnými hodnotami je teplota a identifikátor látky, pre ktorú je výpočet realizovaný. Celá simulácia sa realizuje v programovacom prostredí Matlab.

Model rúrového prietokového reaktora, v ktorom prebieha exotermická reakcia, je odvodený cez diferenciálne rovnice reprezentujúce materiálové bilancie a entalpické bilancie. Miernym rozšírením je aj zahrnutie Darcyho rovnice pre výpočet straty tlaku trením pozdĺž reaktora a následné porovnanie s uvažovaním i bez uvažovania straty tlaku. Reakcia, ktorá prebieha v reaktore, je v plynnej fáze a prebieha pri vyšších teplotách.

Tepelné kapacity sú vypočítané prostredníctvom polynómu získaného na základe experimentálnych údajov pre metán. Pre ostatné látky zúčastňujúce sa reakcie boli tepelné kapacity vypočítané na základe modifikovaných vzťahov. Výpočet reakčnej entalpie sa realizuje na základe štandardných tvorných entalpií jednotlivých látok pri danej teplote a následne cez Kirchoffovu rovnicu reprezentujúcu závislosť štandardnej reakčnej entalpie pre danú chemickú rovnicu od príslušnej teploty.

SOLVING THE 8 SLIDING TILES PUZZLE USING THYMIO ROBOTS

Tereza Ábelová

Faculty of Computer and Information Science, University of Ljubljana, Večna pot 113, SI-1000, Ljubljana, Slovenia

tereza.abelova@gmail.com

Introduction

The 8 sliding tiles puzzle is a game, which consist from 8 squared tiles that are placed in the 3x3 grid. One field is empty, where an adjacent tile can slide. Tiles are numbered and the goal is to arrange them in the order by sliding. In the academic discipline of artificial intelligence is this problem commonly used to demonstrate various algorithms.

The aim of this project was to solve this puzzle while each tile is represented by the real robot. The first part is to find a plan and then, in the second part it has to be executed with robots. We used Thymio robots, which are small, simple and (supposed to be) easy programmable robots.

Methods

At first, the plan must be known. We must be able to find a solution for any initial state. To do that, the A* algorithm was implemented in the MATLAB environment. The used heuristic function was the total sum of Manhattan distances of every misplaced tile – the distance between its current position and the goal position. This heuristic is admissible, so we can consider a final solution as optimal, thus the shortest.

The input into the program was an initial state in form of the vector, such as: [7 3 0 2 5 4 8 6 1]. The output was the history of moves – sequences of numbered tiles in the order. For the better visualization, from this history of moves was constructed the state of the grid in every step.

For purposes of this project (only 6 Thymio robots were available) was necessary to write an algorithm that would be able to solve an initial state with any number of tiles in the same 3x3 grid.

Since the plan must be executed by robots separately, each of them needs to know its own plan. Therefore, it was necessary to partialize the history of moves into the plans for each robot. After that, there was a plan for every robot in form as: [3 2], [2 5]. This description means that robot is initially in the position 3, it needs to move to 2 and then to 5.

The second part of the project is the execution with the robots. Thymio robots are programmed in Aseba Studio – the event-based programming language. Robots have distance sensors to detect objects around and bottom sensors to detect the ground. The robot was able to perform 3 types of moves: move forward, rotate left (90 degrees), and rotate right, all by following the line on the ground. The whole grid was made from the black tape and white papers. The grid design same as the line following was inspired by the previous student's work [1].

Robots were programmed to rotate to the correct direction according to its plan and then move forward immediately when it sees free space in front of itself. The problem can occur when there is free space and 2 or more robots want to move to the same field. At once, only one robot is permitted to move there and others must wait. The waiting step had to be added to the plan, which looks like this: [3 2], [2 2], [2 5]. The second step [2 2] means that the robot will wait while is located in the

field 2 before moving to the field 5, till another robot will move to the field 5 and move out. In other words, the robot can see when the desired field is empty again. This assure that robots parallelize themselves. Parallel moves are possible when there are less robots than 8 and therefore more empty fields. Robots use timer and every 5 seconds they check the current state and perform next action, whether it is rotating, moving or waiting.

Results

For demonstration, the initial state was (only 6 working Thymio robots were available):

3	4	
1	5	
6	2	

The solution (history of moves) is sequence: `5 4 3 1 3 4 2 2 5 6 6 6`. The partial plan is:

1. robot:	`[4 1]`			
2. robot:	`[8 8]`	`[8 5]`	`[5 2]`	
3. robot:	`[1 2]`	`[2 3]`		
4. robot:	`[2 5]`	`[5 4]`		
5. robot:	`[5 6]`	`[6 6]`	`[6 6]`	`[6 5]`
6. robot:	`[7 8]`	`[8 9]`	`[9 6]`	

Conclusion

The algorithm implemented in MATLAB can optimally solve any initial state with any number of robots. The execution using robots turned out to be more complicated. The robots' construction is not precise and sometimes they can miss the line. The biggest complication was caused by the fact that robots cannot see each other when they are in adjacent fields. This problem was overcome by realization in which a robot moves forward a bit, then use sensors to determine whether the desired field is empty or not. After all problems were solved, the robots were able to execute the plan computed by the algorithm and reached the goal state, however, some of the initial states were harder to perform. The successful execution is recorded on the video.

References

[1] Tovornik, R.: Izvajanje vzporednih planov za sodelovanje skupine robotov. 2018. Diplomsko delo. Univerza v Ljubljani, 59.

EXPERIMENTÁLNE MODELOVANIE NANOFILTRÁCIE LAKTÓZY A SOLI

Bc. Lukáš Šatura[1,2]

[1] Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, Bratislava
[2] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha, Česká republika

satural@vscht.cz

Úvod

Napriek súčasným poznatkom o štruktúre nanofiltračných membrán nie je mechanizmus cezmembránového prechodu látky kvôli svojej zložitosti doposiaľ vyčerpávajúco popísaný. Preto sa pri matematickom modelovaní nanofiltrácie—oddeľujúcej v roztoku najmä väčšie makrozložky a dvojmocné minerály od jednomocných a rozpúšťadla—zvyknú stále používať modely iných typov filtrácie, najmä ultrafiltrácie či obrátenej osmózy [1]. Všeobecne sa vychádza napríklad zo závislosti

$$J_P = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{R_m}, \tag{1}$$

kde J_P je intenzita objemového toku permeátu ako funkcia hybnej sily—tlaku ΔP aplikovaného na membránu—a odporu proti prestupu látky, ktorý tvoria najmä hydraulický odpor membrány R_m a osmotický tlak $\Delta\Pi(c_{1,w},\ldots)$, kde $c_{1,w}$ je koncentrácia makrozložky vo filme na stene membrány [1].

Keďže $c_{1,w}(J_P)$ závisí od hydrodynamického režimu, rovnica (1) je implicitná a z praktických dôvodov sa musia často zavádzať rôzne zjednodušujúce predpoklady [2]. Všeobecne v literatúre chýbajú pre nanofiltráciu modely, v ktorých by priamo vystupovali naraz veličiny tlaku a koncentrácie, čo sťažuje jej optimalizáciu a riadenie. Táto práca sa zaoberá zostavením modelovej rovnice s explicitným vyjadrením závislosti toku permeátu na tlaku a celkovej koncentrácii, pričom sú na základe meraní odhadnuté hodnoty jej koeficientov pre systém voda–laktóza–chlorid sodný.

Experimentálna časť

Roztoky obsahujúce rôzne koncentrácie monohydrátu laktózy (99,9%, M = 360,31 g/mol, Centralchem, s.r.o.) a chloridu sodného (99,9%, M = 58,44 g/mol, Centralchem, s.r.o.) s vodou z obrátenej osmózy ($\sigma \in \langle 7; 20\rangle$ μS/cm) boli podrobené nanofiltrácii na špirálovo vinutom module NFW (rez 300–500 Da, ΔP_{max} = 30 bar, Synder Filtration, USA). Zo zásobnej nádrže sa prečerpával meraný roztok so známymi koncentráciami laktózy $c_{1,F}$ a soli $c_{2,F}$ cez membránu, na ktorej sa nástrekový prúd rozdelil na zadržaný retentát a prefiltrovaný permeát, pričom oba tieto prúdy sa v totálnom recykle vracali naspäť do zásobnej nádrže. Z ustálených hodnôt toku permeátu sa pri daných meraniach s konštantnými hodnotami koncentrácií namerali závislosti od hodnôt tlaku. Namerané závislosti sa vyniesli do grafu a preložili mierne upravenou empirickou rovnicou podľa [3]

$$J_P = J_{P,max}\left(1 - e^{\frac{\Delta\Pi_{eff} - \Delta P}{R_M}}\right), \tag{2}$$

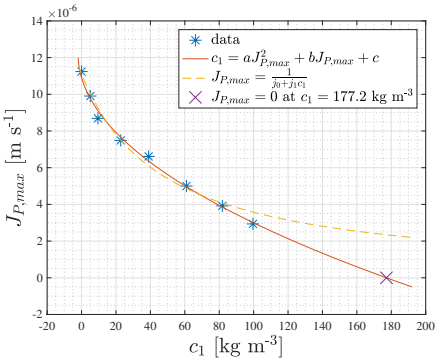
kde $J_{P,max}$ je maximálna intenzita toku pri danej koncentrácii zložiek, $\Delta\Pi_{eff}$ je efektívny osmotický tlak a R_M je odpor membrány. Hodnoty týchto troch parametrov sa potom z každého merania zozbierali a nelineárnou metódou najmenších štvorcov pomocou funkcií optimalizačného balíka a funkcie *fit* programu MATLAB 2017b sa skúmali ich závislosti od príslušných koncentrácií laktózy.

Výsledky a diskusia

Keďže parameter $J_{P,max}$ je nezávislý od tlaku, navrhla sa jeho implicitná kvadratická závislosť od c_1 znázornená plnou červenou čiarou na obr. 1, resp. len spodný poloblúk tejto paraboly v tvare

$$J_{P,max} = \frac{-b-\sqrt{b^2-4a(c-c_1)}}{2a}, \qquad (3)$$

kde a, b a c sú konštanty. Zistilo sa, že hodnota koeficientu c, pri ktorej platí $J_{P,max} = 0$, zodpovedá približne hodnote rozpustnosti laktózy pri danej teplote [4]. Na obr. 1 je pre porovnanie uvedená prerušovanou žltou čiarou aj závislosť podľa práce [3].



Obrázok 1: Závislosť $J_{P,max}$ od c_1

Parameter $\Delta\Pi_{eff}$ sa určil ako jednoduchá kvadratická závislosť $\Delta\Pi_{eff} = d\,c_1^2$. Parameter R_M je prakticky koncentračne aj tlakovo nezávislý. Výsledný tvar navrhnutej rovnice závislosti intenzity objemového toku permeátu od cezmembránového tlaku a koncentrácie makrozložky (laktózy) je teda

$$J_P = \frac{-b-\sqrt{b^2-4a(c-c_1)}}{2a}\left(1 - e^{\frac{dc_1^2-\Delta P}{R_M}}\right). \qquad (4)$$

Hodnoty koeficientov a, b, c, d a R_M sú uvedené v tab. 1 spolu s rozsahom použitých tlakov ΔP a štatistickým vyhodnotením. Hoci intervaly spoľahlivosti veličín sú širšie kvôli relatívne nižšiemu množstvu meraní vzhľadom na početnosť odhadovaných veličín, odmocnina z priemernej sumy štvorcov odchýlok (RMSE) je rádovo menšia ako hodnoty toku permeátu (10^{-6} m s^{-1}), z čoho sa dá usudzovať dobrý odhad koeficientov. Zistilo sa, že pri koncentračnom rozsahu chloridu sodného $c_2 \in (0; 14)$ kg/m^3 v meraniach sa jeho celkový vplyv na tok permeátu javí ako zanedbateľný.

Tabuľka 1: Štatisticky odhadnuté hodnoty koeficientov empirickej rovnice

ΔP [10^5 Pa]	a [kg s^2 m^{-5}]	b [kg s m^{-4}]	c [kg m^{-3}]
⟨5; 25,2⟩	(2,00 ± 1,31) ×10^{12}	(–3,75 ± 1,39) ×10^7	(170,5 ± 34,3)
d [Pa m^6 kg^{-2}]	R_M [Pa]	R^2	RMSE [m s^{-1}]
(74,4 ± 33,0)	(1,00 ± 0,21) ×10^6	0,9466	3,94 ×10^{-7}

Záver

Bola zostavená nová empirická rovnica závislosti intenzity toku permeátu na cezmembránovom tlaku a na koncentrácii makrozložky pre systém nanofiltrácie vodného roztoku laktózy a chloridu sodného. Boli odhadnuté hodnoty jednotlivých koeficientov vystupujúcich v tejto rovnici na následné zapojenie do celkového modelu filtračného procesu. Je dôležité zdôrazniť, že rovnica v danom tvare je funkciou celkovej koncentrácie v roztoku, nie v laminárnom filme na membráne. Rovnica je teda explicitná a možno ju použiť napríklad v on-line výpočtoch predikcie toku permeátu.

Literatúra

[1] MARCHETTI, P. et al. 2014. Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review. In *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 10735-10806. ISSN 0009-2665

[2] WIJMANS, J. G. et al. 1984. Flux Limitation in Ultrafiltration: Osmotic Pressure Model and Gel Layer Model. In *Journal of Membrane Science*, vol. 20, pp. 115-124. ISSN 0376-7388

[3] SALTIK, M. B. et al. 2017. Dynamic Modeling of Ultrafiltration Membranes for Whey Separation Processes. In *Computers and Chemical Engineering*, vol. 99, pp. 280-295. ISSN 0098-1354.

[4] MULLIN, J. Appendix. In *Crystallization* (4th Edition). Elsevier, 2001.

NÁVRH ROBUSTNÉHO RIADENIA POMOCOU KONVEXNÉHO LIFTINGU PRE LABORATÓRNY PROCES

Bc. Michaela Horváthová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
xhorvathovam@stuba.sk

Cieľom práce je navrhnúť a implementovať robustné riadenie založené na konvexnom liftingu na reálnych zariadeniach. Robustné riadenie založené na konvexnom liftingu predstavuje pokročilý prístup, ktorý zohľadňuje model procesu, ohraničenia procesu a neurčitosti daného procesu.

Jeho výhodou je skutočnosť, že optimálny akčný zásah je počítaný pomocou vopred navrhnutého zákona riadenia alebo pomocou problému lineárneho programovania. Taktiež tento prístup po modifikácii dokáže zohľadňovať požiadavky na kvalitu riadenia vyjadrenú pomocou vhodne zvolených váhových matíc.

Reálnymi zariadeniami, ktoré sa v tejto práci využívali boli open-source zariadenie Flexy. Tento proces vykazuje lineárne správanie a má malú časovú konštantu. Druhým aplikačným zariadením bol laboratórny doskový výmenník tepla, ktorého správanie je nelineárne a nesymetrické. Tretím aplikačným zariadením bol laboratórny chemický reaktor, ktorého správanie je výrazne nelineárne, nesymetrické a taktiež jeho časová konštanta má relatívne veľkú hodnotu, čo značí, že proces má pomalú dynamiku.

Použitím pôvodného aj modifikovaného algoritmu na riadenie reálnych zariadeniach Flexy a výmenník tepla sa dosiahli výsledky s požadovanou kvalitou riadenia, ktoré dokazujú praktickú použiteľnosť tohto prístupu. Výsledky získané pre chemický reaktor si vyžadujú ďalšie ladenie.

TVORBA EXPLICITNÝCH ZÁKONOV RIADENIA VYUŽITÍM NEURÓNOVÝCH SIETÍ

Bc. Karol Kiš

FCHPT STU Radlinského 9, 812 37 Bratislava
xkisk@stuba.sk

Cieľom tejto práce je navrhnúť optimálny regulátor vo forme uzavretej funkcie, t.j. explicitné riešenie, ktorého vstupnými parametrami môžu byť aj iné veličiny ako len merané stavy, poprípade poruchy. Riešenie takéhoto problému použitím explicitného prediktívneho riadenia ponúka optimálne riešenie pre nízky horizont predikcie výstupu a s pevnou štruktúrou optimalizačného problému. Po zvýšení predikčného horizontu pre MIMO systém je časovo a výpočtovo náročné a vo výsledku zaberá veľké množstvo pamäte. Ak by sme chceli využiť explicitný prediktívny regulátor, do ktorého vstupujú aj iné parametre ako napríklad predikčný horizont , matice zosilnení či časové konštanty zistíme, že takýto problém je matematicky ťažko riešiteľný. V tejto práci navrhuje aproximovať takýto regulátor neurónovou sieťou (NN), ktorá sa natrénuje pomocou dát získaných z numerickej optimalizácie. Takéto riešenie je suboptimálne, no vo výsledku vie ponúknuť akčný zásah, ktorý sa získa len jednoduchým výpočtom z NN, čiže je v explicitnej forme.

V tejto práci sa okrem samotného zostrojenia takéhoto riešenia venujeme aj aj analýze štruktúry NN. Je potrebné aby natrénovanie NN bolo rýchle a výstup z NN stále dokázal aproximovať optimálne riešenie v rozumnej kvalite.

PREDIKTÍVNA ÚDRŽBA ZALOŽENÁ NA DÁTACH

Samuel Hrstka

Slovenská technická univerzita v Bratislave
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky
Radlinského 9
821 37 Bratislava
Slovenská republika

samuel.hrstka@gmail.com

Cieľom projektu je z procesných dát vytvoriť matematický model daného procesu, ktorý dokáže predikovať jeho budúce správanie sa s cieľom predpovedať vznik možných porúch v budúcnosti a tým pádom umožniť jeho prediktívnu údržbu.

Matematické modely budú vytvorené využitím matematického aparátu známeho ako Koopmanov operátor, ako i pomocou strojového učenia a umelej inteligencie. Výsledkom bude ucelený systém, ktorý už vopred zachytí vznik nepriaznivých okolností v budúcnosti ako napríklad zanášanie ventilov či starnutie zariadenia a vopred o ich vzniku informuje operátora.

V tejto práci pracujeme s reálnymi dátami od firmy Scania, na základe ktorých sa snažíme pomocou prediktívnej údržby minimalizovať náklady na údržbu kamiónov. V tejto práci sa oboznámime s rôznymi metódami klasifikácie dát a pokúsime sa ich vhodne optimalizovať, aby sme dostali čo najpresnejšie prediktívne riadenie.

Ropa, palivá a petrochémia

KAPACITA KATALYZÁTORA HYDROGENÁCIE VÁKUOVÝCH DESTILÁTOV NA ZACHYTÁVANIE KOVOV

Bc. Janko Červenský

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

cervenskij@gmail.com

Úvod

Vo výrobnej jednotke Hydrogenácia vákuových destilátov (VGH) sa za pomoci katalyzátora spracovávajú vákuové destiláty ropy z destilačných jednotiek a zároveň aj vákuové destiláty z Hydrokraku vákuových zvyškov. Proces zvyšuje kvalitu vákuových destilátov štiepením ťažších uhľovodíkov a odstraňovaním síry a dusíka, za účelom zlepšenia kvality nástrekovej suroviny pre nadväzujúcu výrobnú jednotku Fluidného katalytického krakovania. Výstupnými produktmi procesu sú nestabilizovaný benzín, plynový olej a rafinát.

Teoretická časť

Ja som sa zameral na reakčnú sekciu, presnejšie na reaktor R101 a R102. Prvý reaktor má ochrannú funkciu. Zachytáva mechanické nečistoty a kovy, a pomáha tak chrániť druhý (hlavný) reaktor pred deaktiváciou katalyzátora. Nachádza sa v ňom náplň na zachytávanie nečistôt, ako aj štandardný hydrogenačný katalyzátor s obsahom niklu a molybdénu vo vodíkovej atmosfére. Počas hydrogenačných reakcií stúpa teplota, preto je nutné prúd prichádzajúci do druhého reaktora ochladiť prostredníctvom cirkulačného plynu. Druhý reaktor je naplnený hydrogenačnými katalyzátormi, na povrchu ktorých prebiehajú hydrogenačné reakcie. Tie znižujú obsah dusíka, síry a nenasýtených uhľovodíkov. Tieto katalyzátory sú nasypané v troch od seba nezávislých vrstvách (pevných lôžkach), čo umožňuje vstrekovať chladný cirkulačný plyn priamo medzi lôžka, a tak kontrolovať reakčnú teplotu a koncentráciu vodíka. Ďalšou výhodou použitia lôžok je, že pomocou rozdeľovacích etáží (poschodí) medzi lôžkami sa zamedzuje tvorbe nerovnomerného toku nástreku, kedy sa nevyužíva celý objem nasypaného katalyzátora v reaktore. Reakčná zmes ďalej pokračuje do separátorov, kde sa oddeľujú plyny od kvapalnej časti.

Experimentálna časť

Cieľom mojej práce, bolo pripraviť nástroj na predikciu životnosti katalyzátora s cieľom posúdiť cykly výmeny. V roku 2016 sa vymenil katalyzátor na VGH. V tom období bol ešte 4 ročný generálny cyklus t.j. každé 2 roky sa vymieňal katalyzátor. V roku 2017 rafineria Slovnaft prešla na 5 ročný generálny cyklus a to znamená, že katalyzátor sa bude meniť na 2 roky a 3 roky alebo na 2 roky, 2 roky a 1 rok. S toho vznikly požiadavky, aby sa vydržalo do generálneho cyklu 2019, čo sa však nepodarilo a v marci 2018 bola neplánovaná výmena katalyzátora. Stalo sa to kôli nekvalitným dovozom, a už po roku sa v apríli zničil katalyzátor v prvom reaktore R101, kovy postupovali do prveho lôžka R102, kde deaktivovali katalyzátor v októbri. A postupne to prechádzalo do druheho lôžka R102.

Výsledky a diskusia

Nástroj, ktorý som vytvoril, pracuje na princípe makra a podmieneneho formátovania. Je možné si v ňom nastaviť ľubovoľný prietok, percentuálne zastúpenie kovov a čas do kedy chceme vidieť ako sa zanesú dané lôžka katalytyckými jedmi. Taktiež je možné vidieť ako deaktivácia prebiehala v jednotlivých dňoch.

Záver

Do budúcna ak sa chce dosiahnúť 3 ročná životnosť katalyzátora, musia sa stabilizovať kovy do 1,5 ppm alebo je potrebné zohnať efektývnejší katalyzátor na zachytávanie kovov v R101.

EXTRAKCIA ROPNÝCH ZLOŽIEK Z BITÚMENOVÝCH PIESKOV

Bc. Lenka Ďurčová, doc. Ing. Pavol Daučík, PhD.

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

durcova.lenka@gmail.com

Úvod

Ropné piesky sú voľné ložiská piesku obsahujúce veľmi viskóznu formu ropy známu ako bitúmen. Pozostávajú najmä z piesku, ílu a vody nasýtenej bitúmenom. Niekedy sa označujú aj ako asfaltové piesky alebo bitúmenové piesky [1]. Predstavujú nekonvenčný zdroj ropy [2]. Nachádzajú sa na niekoľkých miestach po celom svete, vrátane Venezuely, Spojených štátov amerických a Ruska. Ložiská v kanadskej provincii Alberta sú najväčšie, najrozvinutejšie a využívajú technologicky najpokročilejšie výrobné procesy [3]. Zásoby ropy v ropných pieskoch sú obrovské a odhadujú sa na 1700 – 2500 miliárd barelov. Vyťažiteľné zásoby ropy z ropných pieskoch sa odhadujú na 280 – 300 miliárd barelov ropy. Proces ťažby je energeticky náročný. Uvoľňuje sa pri ňom 2 – 3 krát viac skleníkových plynov ako pri konvenčnej ťažbe ropy. Ďalšími nevýhodami sú deštrukcia boreálneho lesa, zrýchlenie globálneho otepľovania, nedostatok a znečistenie vody, sociálna nestabilita v miestnych ľudských obydliach [4].

Experimentálna časť

Na stanovenia sa použili dve vzorky ropných pieskov: High Grade (HG) a Low Grade (LG). Vzorky ropných pieskov vo veľkosti asi 50 kg boli dodané z oblasti štátu Kanada. Na experimentálnu prácu boli odobraté priemerné vzorky o hmotnosti 1 kg. Vzorka Low Grade bola hnedočierna, sypká, pieskovitá látka, pre laboratórne účely sa rozdrvila na jemný piesok, zhomogenizovala sa. Vzorka High Grade bola čierna, mazľavá látka, mechanicky sa neupravovala. Na extrakciu bitúmenu z ropných pieskov sa použili rozpúšťadlá n-hexán, toluén, etanol a čpavok. Produkty získané extrakciou sa separovali preparatívnou stĺpcovou chromatografiou na alumine. Separáciou sa získali frakcie nasýtených, aromatických a polárnych zložiek. Získané frakcie sa charakterizovali elementárnou analýzou. Vo vzorkách ropných pieskov sa stanovil obsah popola a použila fyzikálna metóda stanovenia merného povrchu pieskov.

Výsledky a diskusia

V práci sa sledoval vplyv rozpúšťadiel na výťažky bitúmenu z bitúmenových pieskov. Zvolila sa extrakcia zmesným rozpúšťadlom toluén – etanol (66:34) a postupná extrakcia rozpúšťadlami rozdielnej polarity. Na extrakciu pri postupnej extrakcií bitúmenového piesku vzoriek High Grade (HG) a Low Grade (LG) rozpúšťadlami rozdielnej polarity sa v prvom kroku použilo rozpúšťadlo n-hexán, v druhom kroku toluén a tretia extrakcia na bitúmenový piesok sa uskutočnila zmesou toluénu a etanolu (66:34). Výťažok bitúmenu troch extrakcií

vzorky HG a LG rôznymi rozpúšťadlami rozdielnej polarity bol porovnateľný s výsledkom, ktorý sa dosiahol extrakciou oboch vzoriek bitúmenového piesku zmesným rozpúšťadlom toluén:etanol.

Podľa očakávania sa zistil vyšší obsah bitúmenu vo vzorke HG v porovnaní so vzorkou LG. Dosiahla sa zhoda paralelných jednorazových extrakcií vzoriek zmesným rozpúšťadlom toluén – etanol. Porovnanie výťažkov bitúmenu extrakciou zmesným rozpúšťadlom so stanovením obsahu popola ukázalo porovnateľný obsah organických látok.

Separácia bitúmenov získaných extrakciou zmesným rozpúšťadlom na látky nerozpustné v n-hexáne t.j asfaltény a látky v n-hexáne rozpustné - maltény sa robila extrakciou n-hexánom. V prípade vzorky LG sa v opakovaných pokusoch dosiahla dobrá zhoda v obsahoch malténov a asfalténov. Obsah malténov a asfalténov sa v dvoch extrakciách odlišoval o cca 10%. Vysvetlenie by mohlo byť v nedokonalej homogenizácii vzoriek.

Skupinové zloženie malténov získané preparatívnou stĺpcovou chromatografiou s gradientom polarity rozpúšťadla sa robil len jedenkrát s každou vzorkou. Skupinové zloženie malténov zo vzoriek HG a LG sa ukázalo podobné.

Postupná extrakcia vzoriek HG a LG rozpúšťadlami pri náraste ich polarity ukázala podobný celkový obsah extraktu ako sa dosiahol jednorazovou extrakciou týchto vzoriek zmesným rozpúšťadlom toluén - etanol. V prípade oboch vzoriek HG a LG skupinové zloženie látok v 1. extrakcii n-hexánom zodpovedalo zloženiu malténov z jednorazovej extrakcie zmesným rozpúšťadlom.

Elementárna analýza potvrdila, že parafinicko-cyklanické frakcie získané extrakciou a separáciou extraktu na alumine majú podobné zloženie. Tieto frakcie neobsahujú sírne zlúčeniny. Obsah dusíka je nízky. Frakcie asfalténov pri separácii bitúmenu ukázali u oboch vzoriek HG a LG veľmi blízke elementárne zloženie.

Literatúra

[1] Oil Sands Geology & The Properties of Bitumen [online]. 2016. [cit. 2018-03-02]. Dostupné na internete: <http://www.oilsandsmagazine.com/technical/properties>.

[2] Dechtový piesok [online]. 2016. [cit. 2018-03-02]. Dostupné na internete: <https://sk.wikipedia.org/wiki/Dechtový_piesok>.

[3] CANADA'S OIL SANDS: What Are The Oil Sands? [online]. rok neuvedený. [cit. 2018-03-10]. Dostupné na internete: <https://www.canadasoilsands.ca/en/what-are-the-oil-sands>.

[4] AČ, A. 2008. Asfaltové piesky nie sú alternatínou ropy [online]. 2008. [cit. 2018-04-14]. Dostupné na internete: < https://ac.blog.sme.sk/c/134172/Asfaltove-piesky-nie-su-alternativou-ropy.html#ixzz16slAgMqx>.

HYDROTALCIT

Miroslava Mališová, *Jozef Mikulec, Michal Horňáček, Pavol Hudec

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
****VÚRUP a.s. , Vlčie hrdlo, 820 03 Bratislava***

mamiroslava@gmail.com

Cieľom práce bolo určiť vhodné podmienky prípravy katalyzátora. Hydrotalcit patrí do skupiny dvojvrstvových hydroxidov a jeho výnimočná štruktúra je založená na striedaní sa kladných listov a medzivrstvového priestoru obsahujúceho vodu a anióny [1]. Rozsah katiónov kovov ktoré môžu byť zaradené do kladného listu hydrotalcitu je rozsiahly, obmedzuje ho len veľkosť, ktorá by mala byť podobná Mg^{2+} v prípade dvojmocných a Al^{3+} v prípade trojmocných katiónov kovov [2][3].

Jeho výnimočnosť však nie je len v jeho štruktúre, vlastnostiach ale aj v rozsiahlom využití, či už pri zachytávaní škodlivých NOx, príprave bionafty či katalýzy rôznych reakcií. Príprava daného katalyzátora je možná viacerými variantami, no práca sa zaoberá hlavne prípravou pomocou co-precipitácie. Tento spôsob prípravy je časovo nenáročný vzhľadom na to, že celkový čas reakcie je 1 hodina a následné dozrievanie vzorky prebieha 16-24 hodín. Takto pripravená vzorka sa filtruje a suší pri teplote 80°C po dobu 2-3 hodiny.

Takto pripravených bolo 6 vzoriek hydrotalcitov, pričom tri vzorky sa pripravovali pri konštantnom pH 10 a menila sa reakčná teplota, zatiaľ čo pri ďalších troch vzorkách sa menilo pH a teplota reakcie zostávala rovnaká. Na základe viacerých meraní sme porovnávali vplyv teploty prípravy ako aj pH na štruktúru a vlastnosti vzorky. Ako najideálnejšia vzorka sa ukázala vzorka pripravená pri teplote 35°C a pri pH 10.

Poďakovanie

Veľké poďakovanie patrí vedúcemu mojej letnej praxe Ing. Jozefovi Mikulcovi CSc, za odbornú pomoc v laboratóriu ako aj za neoceniteľné skúsenosti a v neposlednom rade Ing. Michalovi Horňáčkovi PhD a Doc. Ing. Pavlovi Hudecovi CSc. za pomoc pri oboznamovaní sa s problematikou a vyhodnocovaní výsledkov. Za finačnú podporu ďakujem Agentúre pre vedu a výskum, ktorá financovala výskum pod číslom APVV-16-0097.

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,* pp. 85-96, 19 December 2016.
[2] Rafael Salomão, et al., „Hydrotalcite (Mg6Al2(OH)16(CO3)·4H2O): A Potentially Useful Raw Material for Refractories," Interceram- refractories manual, pp. 187-, 2013.
[3] Thangaraj Baskaran et al. , „Progress on layered hydrotalcite (HT) materials as potential support and catalytic materials," 26th September 2015.

TRANSESTERIFIKÁCIA ĽANIČNÍKOVÉHO OLEJA NA KATALYZÁTOROCH NA BÁZE HYDROTALCITU

Bc. Veronika Fukasová, *Ing. Jozef Mikulec, CSc., Ing. Michal Horňáček, PhD.

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
***VÚRUP a.s., Vlčie hrdlo, 820 03 Bratislava**
nika.fukasova@gmail.com

Úvod:

Medzinárodné dohody a snahy o udržateľnosť čoraz viac podnecujú pridávanie biozložiek do motorových palív. V prípade nafty sú takýmito zložkami FAME - metylestery mastných kyselín, medzi ktorými je v súčasnosti v našich podmienkach najviac využívaný tzv. MERO - metylester repkového oleja. Problémom však naďalej je cena, nakoľko náklady na výrobu sú vyššie ako na výrobu palív z konvenčnej ropy a preto sa hľadajú alternatívy, medzi ktorými sa perspektívne javí najmä použitie ľaničníkového oleja upraveného degumáciou (zbaveného fosfolipodov) a následne transesterifikovaného na hydrotalcitových katalyzátoroch.

Experimentálna časť:

Cieľom tejto práce bolo otestovať hydrotalcitové katalyzátory v procese transesterifikácie ľaničníkového oleja v autoklávovom vsádzkovom reaktore pri teplote 140°C, tlaku 1,2 MPa po dobu 4 hodín. Zároveň sme sledovali vplyv teploty žíhania katalyzátora na výťažky jednotlivých produktov reakcie, možnosť regenerácie katalyzátora a zamerali sme sa aj na množstvo vylúhovaného horčíka z katalyzátora do zmesi produktov.

Diskusia a výsledky:

Sledovali sme výťažky FAME pri použití jednotlivých katalyzátorov s rôznym pomerom Mg/Al. S rastúcim pomerom výťažok pomaly narastal a na základe intervalov pravdepodobnosti môžeme povedať, že daná nárast mal polynomický charakter.

Čo sa týka teploty kalcinácie, testoval sa katalyzátor, ktorý dával najvyššie výťažky, čiže s maximálnym pomerom Mg/Al. Na základe výsledkov katalyzátor kalcinovaný pri teplote 450 °C dával v porovnaní s katalyzátorom upraveným pri 550 °C o takmer 15 % vyššie výťažky. To bolo zrejme spôsobené narušením štruktúry vysokou teplotou.

Testy s regenerovaným katalyzátorom rovnako prebiehali na vzorke katalyzátora s najvyšším Mg/Al pomerom a teda najvyšším výťažkom acylglyceridov. Použitím regenerovaného katalyzátora v porovnaní s čerstvým poklesol výťažok reakčných produktov o necelých 20 %, avšak stále bol vyšší ako pri čerstvom katalyzátore s najnižším pomerom Mg/Al.

Sledovaný bol aj obsah horčíka vylúhovaného z katalyzátora do reakčnej zmesi. Nerafinovaný olej mal pôvodný obsah horčíka 6,53 mg/kg a po transesterifikačnej reakcii vo vzorke esteru stúpol na 1123 mg/kg. U rafinovaného oleja obsah horčíka pred reakciou nebol

stanovený, po reakcii mal hodnotu 271 mg/kg a teda môžme povedať, že rafinácia oleja čiastočne zamedzila vylúhovaniu horčíka z katalyzátora.

Poďakovanie:
Rada by som sa poďakovala za finančnú podporu Agentúre pre vedu a výskum pod číslom projektu APVV-16-0097.

HIERARCHICKY ŠTRUKTÚROVANÉ MATERIÁLY – REKRYŠTALIZÁCIA ZEOLITOV

Bc. Kristína Kupcová, Ing. Michal Horňáček, PhD.

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

kupcova.kristin@gmail.com

Úvod

Zeolity sú prírodné alebo syntetické aluminosilikáty, ktoré našli široké uplatnenie v oblasti katalýzy. Využitie zeolitov ako katalyzátorov je podmienené hlavne ich presne definovanou kanálovou štruktúrou, vysokou hydrotermálnou stabilitou a kyslými vlastnosťami. Prítomnosť mikropórov však spôsobuje difúzne obmedzenia. Tento problém je možné eliminovať vytvorením mezopórov, ktoré sa začlenia do kryštálov mikropórových zeolitov. Takéto materiály označujeme ako hierarchicky štruktúrované zeolity, ktoré kombinujú výhody mikropórových zeolitov a mezopórových materiálov, čím zabezpečujú rýchlejší transport molekúl k aktívnym centrám, a teda aj dlhšiu životnosť katalyzátora. Jednou z viacerých možností ako pripraviť mikro-mezopórové zeolity je rekryštalizácia zeolitov. Rekryštalizácia zeolitov je inovatívna post-syntézna metóda. Pozostáva z dvoch krokov: desilikácie zeolitu a jeho opätovného zostavenia, už aj so sekundárnou mezopórovou štruktúrou. Desilikácia prebieha v roztoku hydroxidu sodného v prítomnosti CTAB ako modifikátora rekryštalizácie.

Experimentálna časť

Bol skúmaný vplyv teploty a koncentrácie NaOH na výsledok syntézy. Z pôvodnej vzorky zeolitu ZSM-5 bolo pripravených 6 vzoriek rekryštalizovaných zeolitov. Mikro-mezopórové zeolity boli pripravené pri troch odlišných koncentráciách NaOH, pričom desilikácia prebehla pri dvoch rôznych teplotách. Vzorky RZEO2-1, RZEO2-3, RZEO2-5 sa lúhovali pri 40°C a vzorky RZEO2-2, RZEO2-4 a RZEO2-6 pri laboratórnej teplote (20-25°C). Následne bol použitý roztok CTAB ako modifikátor rekryštalizácie. Hydrotermálne ošetrenie prebehlo v oceľových autoklávoch pri 110°C v dvoch krokoch, medzi ktorými sa roztokom HCl upravilo pH zmesi na hodnotu 8-9. Po rekryštalizácii sa pripravená vzorka upravovala trojnásobnou iónovou výmenou roztokom NH_4NO_3 a následne sa kalcinovala pri 500°C.

Pripravené vzorky spolu s pôvodnou vzorkou boli charakterizované fyzikálno-chemickými metódami: štruktúrne vlastnosti metódou XRD, povrchové vlastnosti fyzikálnou adsorpciou dusíka, celková kyslosť metódou TPDA, morfologické vlastnosti skenovacou elektrónovou mikroskopiou a skeletálne vibrácie boli namerané FTIR spektroskopiou. Katalytická aktivita mikro-mezopórových zeolitov sa testovala v reakcii krakovania n-hexánu pri 350°C.

Výsledky a diskusia

Pre vzorky pripravené pri oboch teplotách je možné pozorovať nárast celkového merného povrchu, celkového objemu pórov a merného povrchu mezopórov so zvyšujúcou sa koncentráciou použitého roztoku NaOH. Celkový objem mikropórov klesal so zvyšujúcou sa koncentráciou NaOH, čo súvisí s čiastočnou deštrukciou mikropórovej štruktúry pri rozpustení zeolitu a následným začlenením mezopórov do štruktúry. Pri rekryštalizácii nedošlo k výraznej zmene

mólového pomeru Si/Al. Celková kyslosť všetkých pripravených vzoriek je menšia ako pôvodnej vzorky, čo je spôsobené čiastočným vymývaním Si a Al zo štruktúry zeolitu počas desilikácie. U všetkých rekryštalizovaných vzoriek došlo k vzrastu konverzie n-hexánu v porovnaní s pôvodnou vzorkou. Aj napriek tomu, že celková kyslosť a sila kyslých centier pripravených katalyzátorov oproti pôvodnej vzorke klesla, vzrast počtu mezopórov zabezpečil lepšiu dostupnosť kyslých centier, čo malo dopad na výslednú konverziu n-hexánu. Pri rovnakých koncentráciách NaOH vykazujú lepšie katalytické vlastnosti vzorky pripravené pri 40°C. Najväčší nárast merného povrchu mezopórov bol zaznamenaný pre vzorky s najvyššou koncentráciou NaOH, čo koreluje s výsledkami katalytickej aktivity. Tieto vzorky majú najvyššiu konverziu n-hexánu.

Záver

Ukázalo sa, že najlepšie výsledky je možné dosiahnuť pri nasledujúcich podmienkach rekryštalizácie 5g zeolitu ZSM-5: 1M roztok NaOH, 2,1M roztok CTAB, 40°C - teplota desilikácie. Pri týchto podmienkach bol zaznamenaný najväčší celkový objem pórov a merný povrch mezopórov.

Poďakovanie

Chcela by som sa poďakovať za finančnú podporu Agentúre pre vedu a výskum pod číslom projektu APVV-15-0449.

Literatúra

[1] ČEJKA, J. - ŽILKOVÁ, N. Chemické listy. 94 (2000) 278-287

[2] LI, K. - WALLA, J. - GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. In ChemCatChem. 6 (1) (2014) 46-66.

[3] IVANOVA, I. I. - KNYAZEVA, E.E. Micro–mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications. In Chemical Society Reviews. 42 (9) (2013) 3671-3688.

[4] Laboratórne cvičenia pre IV. ročník Bratislava, 1994 (interné skriptum)

SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA MEZOPÓROVÝCH MOLEKULOVÝCH SÍT

Bc. Igor Vidaković, Ing. Michal Horňáček, PhD.

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

igor.vidak23@gmail.com

Úvod

Mezopórové molekulové sitá sú materiály charakterizované vysokým merným povrchom, danou pravidelnou štruktúru a pórmi s uniformnou veľkosťou. Objavené boli začiatkom 90-tych rokov pracovníkmi firmy Mobil. Patria sem materiály typu MCM-41 s uniformnou distribúciou v rozsahu pórov 2–10 nm s paralelnými hexagonálne usporiadanými pórmi a MCM-48 s trojrozmernou pórovou štruktúrou. Vzhľadom na pórovú štruktúru sú tieto materiály mimoriadne vhodné na konverziu veľkých molekúl, prípadne na funkcionalizáciu vnútorného povrchu impregnáciou kovmi, funkčnými skupinami alebo heterogenizáciou homogenných katalyzátorov.

Experimentálna časť

Pri syntéze mezopórových materiálov typu MCM-41 a MCM-48 boli použité rôzne povrchovo aktívne tenzidy. Syntézy prebiehali pri laboratórnej teplote. Vlastnosti pripravených molekulových sít boli charakterizované stanovením povrchových vlastností, meraním uhľovodíkovej sorpčnej kapacity a testovaním ich katalytickéj aktivity. Povrchové vlastnosti boli namerané adsorpciou dusíka pri teplote 77 K pomocou prístroja ASAP-2400 firmy Micrometrics. Uhľovodíková sorpčná kapacita bola stanovená pre benzén pri tlaku 1700 Pa, pričom teplota benzénu bola 10,5 °C a adsorpcia prebiehala pri teplote 23 °C. Katalytická aktivita bola otestovaná pri hydrogenácii benzénu, na niklových vzorkách, v atmosferickom prietokovom ,,on-line" mikroreaktore.

Výsledky a diskusia

Vypočítané hodnoty z povrchových charakteristík hovoria, že sa nám nepodarilo úspešne zosyntetitzovať molekulové sitá typu MCM-41. Je to spôsobené tým, že syntéza prebiehala pri laboratórnej teplote, čo je pre tieto materiály netypické. Na rozdiel od MCM-41 materiálov, molekulové materiály typu MCM-48 sa nám podarilo úspešne zosyntetizovať, svedčia o tom hodnoty z povrchových charakteristík.

Najvyššia hodnota uhľovodíkovej sorpčnej kapacity bola nameraná na vzorke MCM-48/C_{16} a to takmer 53%.

Po nanesení niklu na vzorke, najvyššia konverzia benzénu bola dosiahnutá na vzorke Ni-MCM-48/C_{14} . Hodnota konverize benzénu bola viac ako 93% a táto hodnota sa držala počas celej doby experimentu.

Záver

Cieľom práce bola syntéza mezopórových molekulových sít typu MCM-41 a MCM-48, charakterizácia ich fyzikálno-chemických vlastností a testovanie v modelovej reakcii. Syntézy prebiehali pri laboratórnej teplote. Vlastnosti pripravených molekulových sít boli charakterizované adsorpciou dusíka pri teplote jeho normalného bodu varu, uhľovodíkovou sorpčnou kapacitou benzénu a testovaním hydrogenačnej katalytickej aktivity v modelovej reakcii. Výsledky charakterizácie potvrdili úspešnú syntézu MCM-48 materiálov a ich vhodné použitie ako katalyzátorov pri hydrogenácii benzénu. MCM-41 materiály sa nám nepodarilo úspešne

zosyntetizovať, tým že syntéza prebiehala pri laboratórnej teplote, čo je pre tieto materiály netypické.

Literatúra

[1] CIESLA, U. – SCHUTH. F. Ordered mesoporous materials. In *Microporous and Mesoporous Materials 27*, **1999**. ISSN 1387-1811, s. 131-149.
[2] RUSSO, P. et al. Effect of hydrothermal treatment on the structure, stability and acidity of Al containing MCM-41 and MCM-48 synthesised at room temperature. In *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2007**. ISSN 0927-7757, s. 9-19
[3] YANG, X. et al. Novel tungsten-containing mesoporous HMS material: its synthesis, characterization and catalytic application in the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H_2O_2. In *Applied Catalysis A: General*, **2005**. ISSN 0926-860X, s. 1-8
[4] CHEN, C.Y. et al. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. In *Microporous materials (2)*, **1993**. ISSN 0927-6513, s. 27-34
[5] HORŇAČEK, M. Diplomová práca. Bratislava: Slovenská technická univerzita, **2005**.
[6] Katedra technológie ropy a petrochémie Laboratórne cvičenie ll. Bratislava: Slovenská technická univerzita, **1994**.

Adsorpcia a redukcia NO_x na hydrotalcitoch

Bc. Jana Česáková, *Ing Jozef Mikulec, CSc., Doc. Ing. Pavol Hudec, CSc.

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

VÚRUP, a.s., Vlčie Hrdlo, 82003 Bratislava

j.cesakova@gmail.com

Úvod

NO_x sú nebezpečné látky s radom škodlivých účinkov. Oxidy dusíku sú prirodzenou súčasťou životného prostredia. Na emisiách oxidov dusíka sa však okrem prírodných procesov nezanedbateľnou mierou podieľa najmä človek. V súčasnosti sa tejto problematike prejavuje zvýšená pozornosť a to aj z dôvodu sprísnenia európskych smerníc. Znižovanie emisií oxidov dusíka sa realizuje tromi základnými metódami a to selektívnou katalytickou redukciou (SCR), selektívnou nekatalytickou redukciou (SNCR) alebo NSR (NO_x storage/ reduction technology).

Experimentálna časť

Práca bola zameraná na testovanie NSR katalyzátora na báze hydrotalcitov a modifikovaných zeolitov ZSM5 na zachytenie a redukciu emisií oxidov dusíka pre stacionárne stredné zdroje znečistenia pri rôznych reakčných teplotách.

Výsledky

Pri sledovaní adsorpcie NOx na NSR katalyzátore na báze hydrotalcitov boli najlepšie účinnosti katalyzátora sledované v teplotnom rozmedzí 300-350°C. Tieto výsledky boli následne potvrdené desorpčnou krivkou. Priamy rozklad NO na zeolitovom katalyzátore dosiahol najvyššie hodnoty pri teplote 400°C.

Poďakovanie

Ďakujem za finančnú podporu Agentúre pre vedu a výskum, ktorá tento projekt podporila pod číslom APVV-15-0449.

Syntetická organická chémia

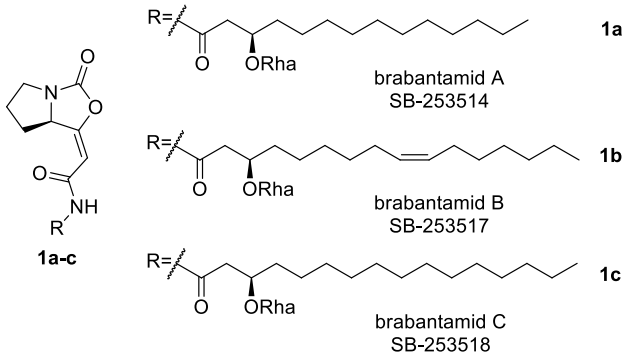
PRÍPRAVA BICYKLICKÉHO ENOLCYKLOKARBAMÁTU AKO ZÁKLADNÉHO STAVEBNÉHO BLOKU PRE SYNTÉZU BRABANTAMIDOV A ICH ANALÓGOV

Bc. Ľudmila Petrovičová

Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, FCHPT STU v Bratislave
Oddelenie organickej chémie
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

ludkapetrovicova@gmail.com

Brabantamidy A-C **1a-c** (Obrázok 1) boli prvýkrát izolované v roku 2000 z baktérie rodu *Pseudomonas fluorescent*.[1a] Bola určená ich chemická štruktúra, fyzikálno-chemické vlastnosti a biologická aktivita.[1] Ukázali sa ako výborné inhibítory s lipoproteínom asociovanej fosfolipázy A2 (LpPLA2), takže by mohli byť vhodné na liečbu napr. aterosklerózy. Doposiaľ nebola publikovaná totálna syntéza brabantamidov, avšak existujú práce, ktoré sa venovali príprave analógov týchto prírodných látok.[2]



Obrázok 1. *Štruktúra brabantamidov A-C.*

Cieľom prezentovanej práce je štúdium prípravy bicyklického enolcyklokarbamátu **5** z *N*-Boc-D-prolínu **2**, ktorý by mohol slúžiť ako východiskový stavebný blok pre syntézu brabantamidov A-C **1a-c** a ich analógov **6** (Schéma 1). Kľúčovým krokom syntézy je transformácia Boc ochrannej skupiny *β*-ketoesteru **3** na izokyanatánový ión, ktorý následnou intramolekulovou cyklizáciou poskytuje bicyklické enolcyklokarbamáty **4a,b** s majoritným zastúpením (*E*)-izoméru.[3]

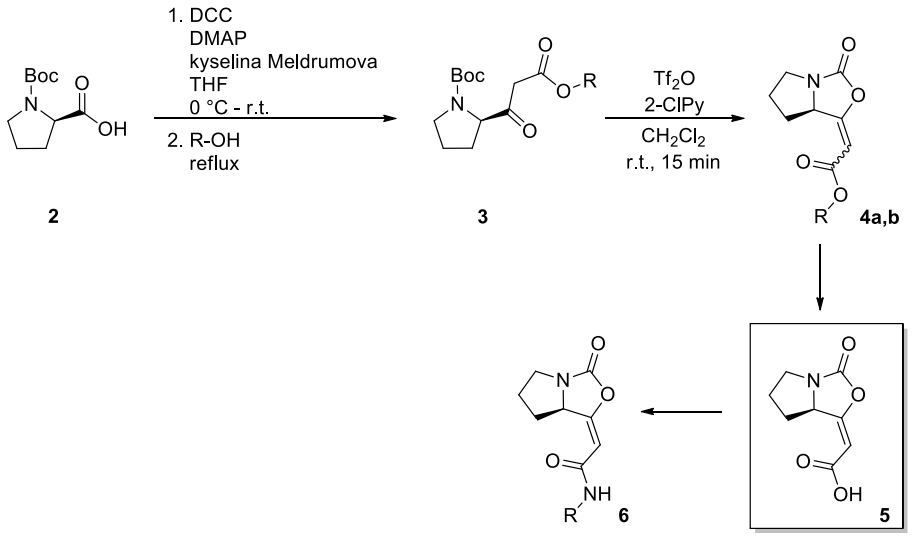


Schéma 1. *Návrh syntézy brabantamidov a ich analógov.*

Poďakovanie
Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr APVV (projekt APVV-14-0147), VEGA (projekt 1/0552/18) a ASFEU (projekty 26240120001 a 26240120025).

Literatúra

[1] a) Thirkettle, J.; Alvarez, E.; Boyd, H.; Brown, M.; Diez, E.; Hueso, J.; Elson, S.; Fulston, M.; Gershater, C.; Morata, M. L.; Perez, P.; Ready, S.; Sanchez-Puelles, J. M.; Sheridan, R.; Stefanska, A.; Warr S. *J. Antibiot.* **2000**, *53*, 664-669; b) Busby, D. J.; Copley, R. C. B.; Hueso, J. A.; Readshaw, S. A.; Rivera, A. *J. Antibiot.* **2000**, *53*, 670-676; c) Thirkettle, J. *J. Antibiot.* **2000**, *53*, 733-735.

[2] a) Pinto, I. L.; Boyd, H. F.; Hickey, D. M. B. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 2015-2017; b) Duvall, J. R.; Wu, F.; Snider, B. B. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8579-8590; c) Dockerty, P.; Edens, J. G.; Tol, M. B.; Morales Angeles, D.; Domenech, A.; Liu, Y.; Hirsch, A. K. H.; Veening, J.-W.; Scheffers, D.-J.; Witte, M. D. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 894-910.

[3] Petrovičová, Ľ. *Bakalárska práca*, FCHPT STU, Bratislava **2018**.

STEREOSELEKTÍVNA SYNTÉZA FUNKCIONALIZOVANÝCH α-AMINOKYSELÍN VYUŽITÍM AZA-HENRYHO REAKCIE

Bc. Michaela Marčeková, Ing. Pavol Jakubec, PhD.

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

m.marcekova.m@gmail.com

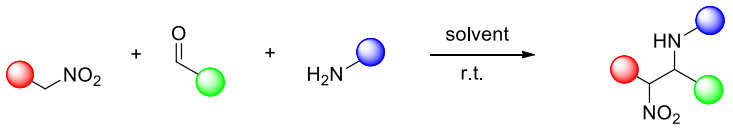
Úvod

V súčasnosti je hlavným cieľom organických chemikov nájsť najlacnejšiu a najjednoduchšiu cestu realizácie syntetických postupov. Jedným z mála využívaných, ale mimoriadne efektívnych stereoselektívnych postupov prípravy nových zlúčenín sú dynamické procesy v spojení s kryštalizáciou. Fenomén kryštalizácie reakčného produktu v spojení s dynamickou rovnováhou v reakčnom prostredí môže viesť k izolácii enantiomérne čistých látok až s dvomi stereogénnymi centrami. Uplatnenie tejto metódy v aza-Michaelovej adícii na 4-oxobut-2-énové kyseliny zabezpečuje aj vznik funkcionalizovaných α-aminokyselín vo vysokej diastereomérnej čistote a ich pomerne jednoduchú izoláciu.

V snahe o rozšírenie tejto elegantnej metodiky používanej v našej výskumnej skupine sme navrhli jej expanziu aj na reverzibilnú trojkomponentnú aza-Henryho/nitro-Mannichovu reakciu. Konečným produktom prvého kroku nitro-Mannichovej reakcie je imíniový katión, ktorý v nasledujúcom kroku podlieha nukleofilnej adícii s nitronátom, pričom dochádza k tvorbe novej C-C väzby. Významná hodnota β-nitroamínových zlúčenín obsahujúcich vicinálne atómy dusíka v rôznych oxidačných stavoch má obrovský potenciál z hľadiska selektívnej manipulácie jedného z nich.

Výsledky a diskusia

Príprava funkcionalizovaných α-aminokyselín pozostáva v prvom kroku z vytvorenia imíniového iónu z kyseliny glyoxálovej [B] a vhodne zvolenej enantiomérne čistej auxiliárie [C] obsahujúcej aminoskupinu. Následná nukleofilná adícia nitronátu (in situ z nitrozlúčeniny [A]) na vzniknutý imíniový ión umožňuje pripraviť želaný produkt s dvomi stereogénnymi centrami.



V priebehu reakcie dochádza k nárastu jedného zo vznikajúcich diastereomérov, čím sa reakcia postupom času stáva vysoko stereoselektívnou. Stereoselektívny priebeh reakcie je kontrolovaný analytickou HPLC metódou. Pripravené látky majú jednoduchú izoláciu, a vysokú nielen chemickú ale aj diastereomérnu a enantiomérnu čistotu a dobrý výťažok.

Atraktívnou črtou celej syntézy je rýchla a jednoduchá príprava východiskovej nitrozlúčeniny z komerčne dostupných bromidov, prípadne dokonca ich ľahká komerčná dostupnosť.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou APVV agentúry, projekt APVV-16-0258.

Literatúra
[1] Noble, A.; Anderson, J. C. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5, 2887-2939.

STEREOSELEKTÍVNA SYNTÉZA NEPRÍRODNÉHO (-)-ENANTIOMÉRU HYACINTACÍNU B_2

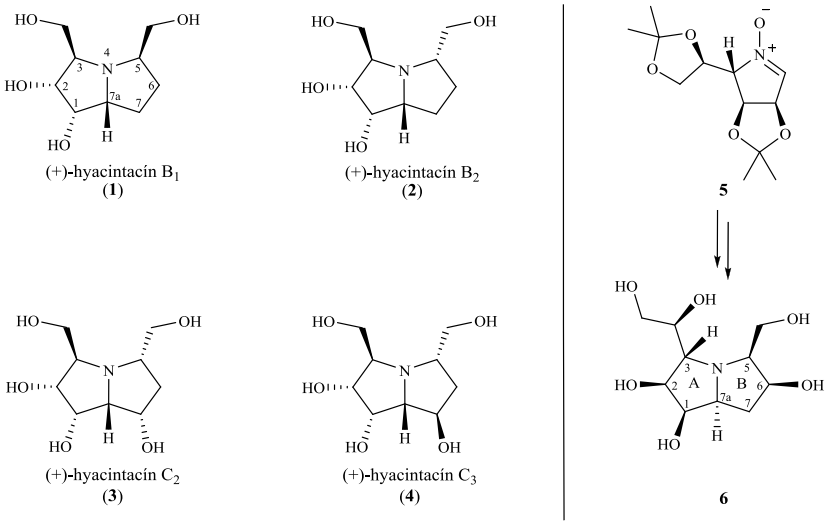
Bc. Barbora Otočková

Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, FCHPT STU v Bratislave
Oddelenie organickej chémie
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

otockova.barbora@gmail.com

Hyacintacíny sú prírodné polyhydroxylované pyrolizidínové alkaloidy, ktoré boli v posledných rokoch izolované z rastlín patriacich do čeľade hyacintovité. Doteraz bolo izolovaných viac ako dvadsať hyacintacínov a takmer všetky z nich vykazujú biologickú aktivitu ako inhibítory glykozidáz.[1] Práve preto patria tieto prírodné produkty medzi dôležitých kandidátov v modernej liečbe rôznych vírusových či bakteriálnych infekcií a chorôb ako cukrovka a rakovina.[2]

Štruktúrne sú hyacintacíny definované ako 7a-hydro-1,2-dihydroxypyrolizidíny s *R*-absolútnou konfiguráciou na C-7a atóme uhlíka a s hydroxymetylovou skupinou v C-3 polohe. Špeciálnu skupinu tvoria hyacintacíny B_1 (**1**),[3a] B_2 (**2**),[3a] C_2 (**3**)[3b] a C_3 (**4**)[3b] s ďalším hydroxymetylovým substituentom v C-5 polohe (Obrázok 1). Prvé tri pyrolizidínové alkaloidy **1-3** boli synteticky pripravené a boli identické s ich prírodnými vzorkami,[4a-c] zatiaľ čo potvrdenie štruktúry prírodného hyacintacínu C_3 (**4**) zostáva naďalej výzvou.[4d]



Obrázok 1. *Štruktúry vybraných hyacintacínov.*

Medzi biologicky najaktívnejšie patrí hyacintacín B_2, ktorý je dobrým inhibítorom enzýmu *rat intestinal* laktáza (IC_{50} = 3,7 μM). Priemernú inhibíciu voči *C. saccharolyticum* β-glukozidáze vykazujú aj hyacintacíny C_2 a C_3 s hodnotami IC_{50} 13 a 25 μM.

V nedávnej dobe bol v našej výskumnej skupine pripravený pyrolizidínový derivát **6** (Obrázok 1) s rovnakou C-1,7a-*cis* a C-3,5-*trans* relatívnou konfiguráciou ako majú hyacintacíny B_2, C_2 a C_3.[5]

Na základe týchto výsledkov sme vytvorili novú stereoselektívnu metódu na prípravu C-6 nesubstituovaných hyacintacínov, ktorá je demonštrovaná na príprave neprírodného (-)-enantioméru hyacintacínu B_2 (Schéma 1). Syntetická stratégia zahŕňa tri kľúčové kroky a to: prípravu izoxazolidínového poloacetálu **10** *syn*-stereoselektívnou 1,3-dipolárnou cykloadíciou nitrónu **5** pripraveného z D-manózy, predĺženie pyrolidínového postranného reťazca Horner-Wadsworth-Emmonsovou reakciou fosfonátu **11** a vytvorenie B-kruhu pyrolizidínu **7** pomocou intramolekulovej redukčnej aminocyklizácie ketónu **8** s dôrazom na stereochémiu novo-vzniknutého centra v C-5 polohe.

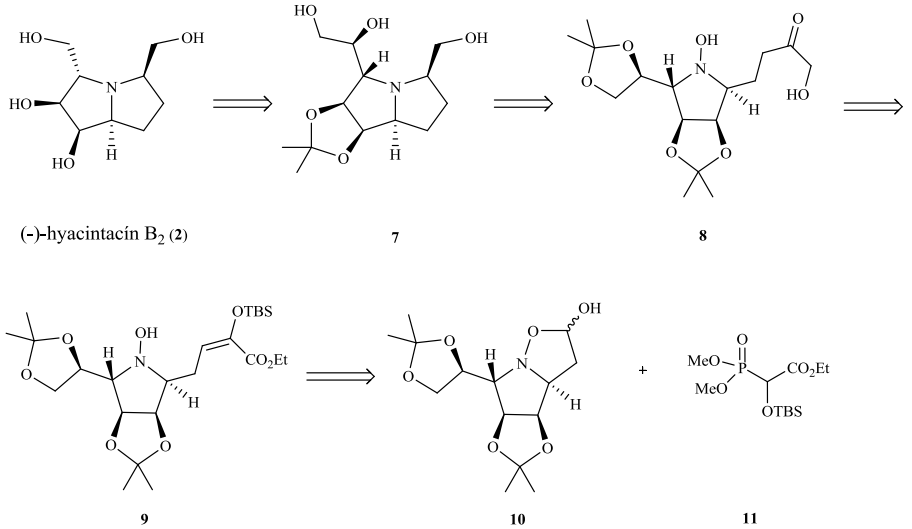


Schéma 1. *Retrosyntetická analýza prípravy neprírodného (-)-enantioméru hyacintacínu B_2 (**2**).*

Poďakovanie

Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr APVV (projekt APVV-14-0147), VEGA (projekt 1/0552/18) a ASFEU (projekty 262 401 20001 a 262 401 20025).

Literatúra

[1] Desvergnes, V.; Landais, Y. *Stud. Nat. Prod. Chem.*, **2014**, *42*, 373.

[2] Nash, R. J. *Bioactive Natural Products*, 2nd ed.; CRC Press, Boca Raton, **2008**, 407-420.

[3] a) Kato, A.; Adachi, I.; Miyauchi, M.; Ikeda, K.; Komae, T.; Kizu, H.; Kameda, Y.; Watson, A. A.; Nash, R. J.; Wormald, M. R.; Fleet, G. W. J.; Asano, N. *Carbohydr. Res.*, **1999**, *316*, 95.

b) Kato, A.; Kato, N.; Adachi, I.; Hollinshead, J.; Fleet, G. W. J.; Kuriyama, C.; Ikeda, K.; Asano, N.; Nash, R. J. *J. Nat. Prod.*, **2007**, *70*, 993.

[4] a) Sengoku, T.; Satoh, Y.; Oshima, M.; Takahashi, M.; Yoda, H. *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8052.

b) Reddy, P. V.; Koos, P.; Veyron, A.; Greene, A. E.; Delair, P. *Synlett*, **2009**, 1141.

c) Reddy, P. V.; Smith, J.; Kamath, A.; Jamet, H.; Veyron, A.; Koos, P.; Philouze, C.; Greene, A. E.; Delair, P. *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 4840.

d) Sengoku, T.; Satoh, Y.; Takahashi, M.; Yoda, H. *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 4937.

[5] Beňadiková, D.; Medvecký, M.; Filipová, A.; Moncoľ, J.; Gembický, M.; Prónayová, N.; Fischer, R. *Synlett*, **2014**, *25*, 1616.

FORMÁLNA SYNTÉZA HEMEROCALLISAMÍNU I S VYUŽITÍM KRYŠTALIZÁCIOU INDUKOVANEJ ASYMETRICKEJ TRANSFORMÁCIE

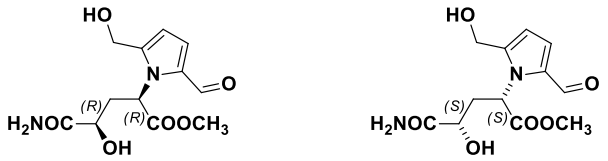
Bc. Eva Jančiová, Ing. Oľga Caletková, PhD., doc. Ing. Dušan Berkeš, PhD.

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

evi.janciova@gmail.com

Úvod

Glutamín a jeho deriváty zohrávajú dôležitú úlohu pri liečbe mnohých neurologických ťažkostí vrátane porúch spánku.[1] Hemerocallisamín I identifikovaný ako derivát (2R,4R)-hydroxyglutamínu (**1**) bol nedávno izolovaný z metanolického extraktu z lupeňov kvetov Ľaliovky (odborne Hemerocallis).[2] V roku 2017 bola vypracovaná jeho prvá totálna syntéza vychádzajúca z 4-hydroxyprolínu a štruktúra Hemerocallisaminu bola revidovaná na (2S,4S)-**1**.[3] Predkladaná práca popisuje syntézu kľúčového intermediátu Hemerocallisamínu (**5**) a jeho stereoizomérov s využitím kryštalizáciou indukovanej asymetrickej transformácie (CIAT).



(2*R*,4*R*)-1 proposed **(2*S*,4*S*)-1** revised

Obrázok 1: Hemerocalisamín I (**1**) deklarovaná a revidovaná štruktúra

Výsledky a diskusia

V syntetickej ceste (Schéma 1) k cieľovej štruktúre vychádzame z benzoylakrylovej kyseliny, ktorá *aza*-Michaelovou adíciou s chirálnym (*S*)-4-metoxyfenyletylamínom v tandeme s CIAT-om poskytuje substituovanú oxoaminokyselinu (**2**)[4]. Tú sme nestereoselektívnou redukciou s $NaBH_4$ zredukovali na odpovedajúcu zmes hydroxy kyselín, z ktorej sme následne kyslo katalyzovanou laktonizáciou pripravili optický čistý (2*S*,4*S*)-*cis*-2-amino-4-arylbutanolaktón (**3**) opäť s využitím metódy CIAT.[5] Pripravený laktón sme podrobili *N*-debenzylácii a následnej protekcii s Boc_2O. Novou transformáciou je $NaIO_4/RuCl_3$ oxidácia arylu v systéme $NaIO_4/RuCl_3$ na príslušnú karboxylovú kyselinu (**5**),[6,7] ktorá je momentálne vo fáze optimalizácie. Jednotlivé zvládnuté kroky syntetickej cesty budú podrobnejšie diskutované v mojej prezentácií a taktiež budú zobrazené ďalšie navrhované kroky syntézy.

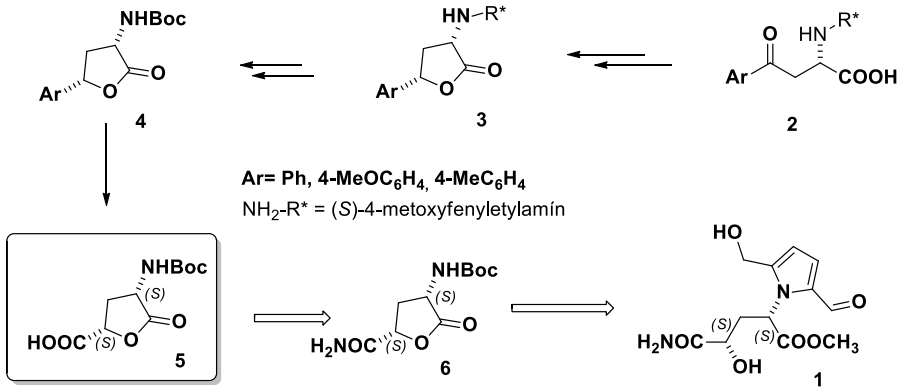


Schéma 1: Syntéza kľúčového intermediátu Hemerocallisamínu I

Poďakovanie
Príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu vedy a výskumu pre projekt APVV 16-0258.

Literatúra

(1) Matsumoto, T.; Nakamura, S.; Nakashima, S.; Ohta, T.; Yano, M.; Tsujihata, J.; Tsukioka, J.; Ogawa, K.; Fukaya, M.; Yoshikawa, M.; Matsuda, H. *J Nat Med* **2016**, *70*, 376.
(2) Matsumoto, T.; Nakamura, S.; Ohta, T.; Fujimoto, K.; Yoshikawa, M.; Ogawa, K.; Matsuda, H. *Org Lett* **2014**, *16*, 3076.
(3) Wood, J. M.; Furkert, D. P.; Brimble, M. A. *J Nat Prod* **2017**, *80*, 1926.
(4) Kolarovič, A.; Berkeš, D.; Baran, P.; Považanec, F. *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 975.
(5) Berkeš, D.; Kolarovič, A.; Manduch, R.; Baran, P.; Považanec, F. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1927.
(6) Santos, D.; Ariza, X.; Garcia, J.; Lloyd-Williams, P.; Martinez-Laporta, A.; Sanchez, C. *J Org Chem* **2013**, *78*, 1519.
(7) Enders, D.; Gries, J. *Synthesis* **2005**, *2005*, 3508.

C-O → C-N PREŠMYK *N*-ALKYLPYRAZINYLÉTEROV

Autori (Bc. Vladimír Dacho, Doc. Ing. Peter Szolcsányi, PhD.)

FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1

vladimirdacho@gmail.com

Práca sa zaoberá vývojom syntetickej metodiky C-O → C-N prešmyku *N*-alkylpyrazinyléterov na *N*-alkylpyrazinóny. V úvode sa pojednáva o doposiaľ známych metódach prípravy cieľových zlúčenín. Následne sa diskutuje (retro)syntetický návrh prípravy príslušných *N*-alkylpyrazinónov, pričom do úvahy pripadajú dva alternatívne mechanizmy. Kľúčovým krokom prvého mechanizmu je substitučná nukleofilná reakcia vychádzajúca z tozylátu **1,** s následným intramolekulovým *N*-atakom pyrazínu a vzniku *N*-alkylpyrazinónov **4-9** *(Schéma 1.)*, resp. sekvencia môže bežať aj v opačnom poradí *(Schéma 2.)*. V závislosti od typu použitého externého nukleofilu poskytol tozylát **1** príslušné *N*-alkylované pyrazinóny **4-9** ako produkty síce literárne precedentného[1], avšak veľmi zriedkavého C-O → C-N prešmyku (*Schéma 1./2.*).

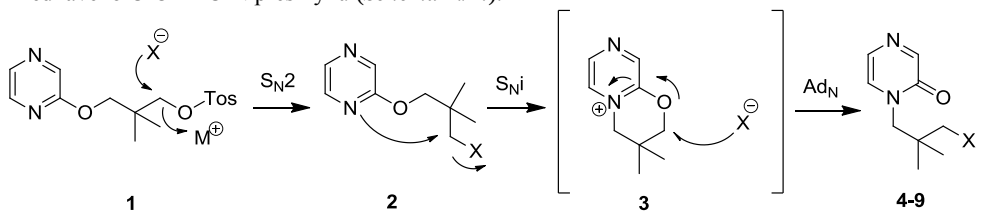


Schéma 1.

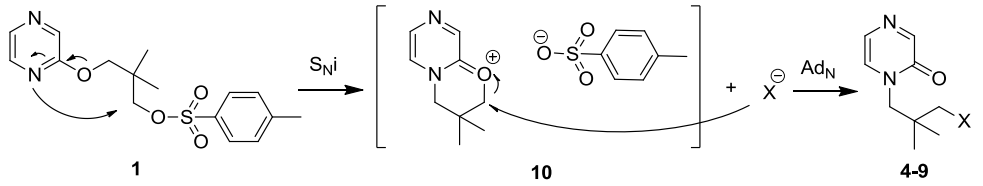
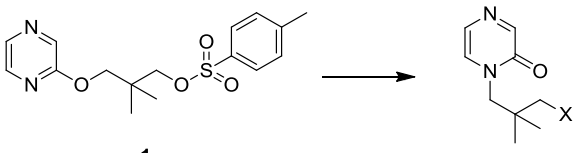


Schéma 2.

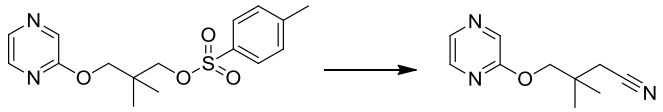
Konkrétne sme uskutočnili úspešný skríning spomínaného prešmyku s rôznymi anorganickými nukleofilmi (KCl, KBr, KI, KSCN, NaN_3), ktorého výsledky sú sľubným východiskom pre vývoj efektívnej syntetickej metodiky. Po úspešnej príprave spomínaných pyrazinónov **4-9** bol realizovaný pokus aj so samotným tozylátom **1** v DMF, kde samotné rozpúšťadlo poslúžilo ako nukleofil za vzniku príslušného formyléteru **7** *(Schéma 3.)*. Je zaujímavé, že pri použití kyanidu nebol, na rozdiel od iných nukleofilov, pozorovaný príslušný C-O → C-N prešmyk. Namiesto neho došlo k priamej substitučnej nukleofilnej reakcii tozylátu **1** za vzniku pyrazinyléteru **11** *(Schéma 4.)*. Rozhodli sme sa preto uskutočniť reakčný skríning transformácie tozylátu **1** v závislosti od teploty, ako aj preskúmať vplyv aj rozpúšťadla na priebeh reakcie (CH_3CN *vs.* DMF).



1

4 X = Cl (58%) **7 X = O-COH** (52%)
5 X = Br (70%) **8 X = SCN** (50%)
6 X = I (58%) **9 X = N_3** (65%)

Schéma 3.



1 **11** (21%)

Schéma 4.

Perspektívne by sme chceli uskutočniť reakcie s ďalšími nukleofilmi, ktoré by pomohli ozrejmiť mechanizmus prebiehajúceho C-O → C-N prešmyku, ako aj rozšíriť metodiku na priamu transformáciu pyrazinylhydroxyéterov na *N*-alkylované pyrazinóny.

Poďakovanie

V prvom rade by som chcel poďakovať doc. Ing. Petrovi Szolcsányimu, PhD. za jeho odborné vedenie a veľkú pomoc pri realizácií tejto práce, ako aj neoceniteľné rady. Poďakovať chcem aj Ing. Dárii Nitrayovej za pomoc a trpezlivosť v laboratóriu.

Literatúra

[1] Patent WO2005/92894.

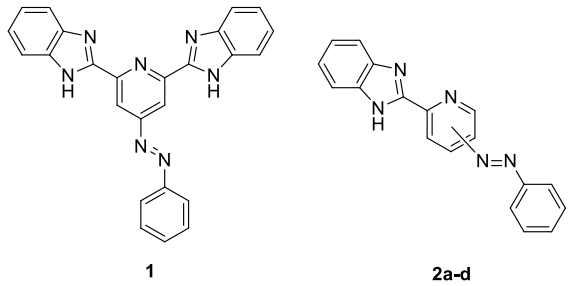
PRÍPRAVA BENZIMIDAZOL-SUBSTITUOVANÝCH FENYLAZOPYRIDÍNOV AKO NOVÝCH FOTOIZOMERIZOVATEĽNÝCH LIGANDOV PRE SPIN-CROSSOVER KOMPLEXY

Bc. Jakub Orvoš

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 82137 Bratislava

jakuborvos@gmail.com

V chémii koordinačných zlúčenín sú štruktúrne motívy 2-(benzimidazol-2-yl)pyridínu a 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridínu používané ako ligandy na prípravu komplexov katiónov prechodných prvkov, ktoré sú schopné vonkajšími podnetmi (zmenou teploty, žiarením alebo vonkajším magnetickým poľom) meniť svoj spinový stav (Obrázok 1).[1,2] Schopnosť týchto látok vratne prechádzať z vysokospinového do nízkospinového stavu spojená so zmenou ich fyzikálnych a chemických vlastností otvára možnosti ich potenciálneho využitia ako fotoprepínačov, zobrazovacích prvkov, ako aj pamäťových médii na molekulovej báze.[3] Zavedenie silného chromoforu, azoskupiny, na pyridínové jadro môže zaujímavo ovplyvniť optické, ako aj magnetické vlastnosti novovznikajúcich komplexných zlúčenín, keďže azoskupina je schopná *cis-trans* izomérie.[4]



Obrázok 1. 2,6-Bis(benzimidazol-2-yl)-4-fenylazopyridín (**1**) a 2-(benzimidazol-2-yl)fenylazopyridíny **2a-d**.

Syntéza 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)-4-fenylazopyridínu (**1**) vychádzala z komerčne dostupného chlórdiesteru **3**, ktorý sa v piatich syntetických krokoch transformoval na bis(benzimidazol-2-yl)amín **4**. Finálnym krokom syntézy bola bázicky katalyzovaná Millsova reakcia aminoderivátu **4** s nitrózobenzénom (PhNO) za vzniku cieľového fenylazopyridínu **1** (Schéma 1).[5]

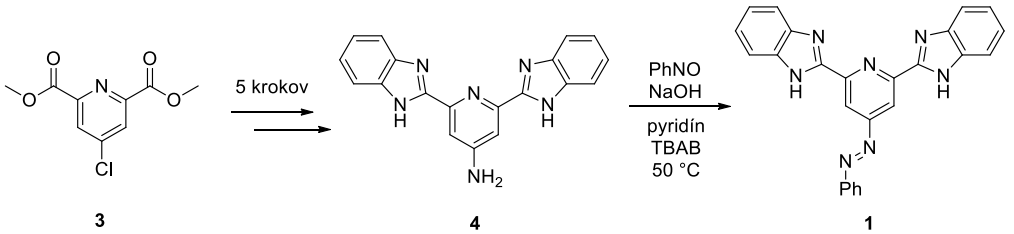


Schéma 1. Syntéza bis(benzimidazol-2-yl)fenylazopyridínu **1**.

2-(Benzimidazol-2-yl)fenylazopyridíny **2a-d** boli syntetizované z príslušných komerčne dostupných aminopikolínových kyselín **5a-d** sériou troch reakcií. Amidáciou kyselín **5a-d** s *o*-fenyléndiamínom v prítomnosti *O*-(benzotriazol-1-yl)-*N*,*N*,*N*',*N*'-tetrametylurónium tetrafluoroborátom (TBTU) a následnou cyklizáciou-dehydratáciou vzniknutých amidov v kyseline octovej boli pripravené aminobenzimidazoly **6a-d**. Žiadané fenylazo-deriváty **2a-d** boli pripravené reakciou s nitrózobenzénom za katalýzy koncentrovaným vodným roztokom hydroxidu sodného v pyridíne (Schéma 2).

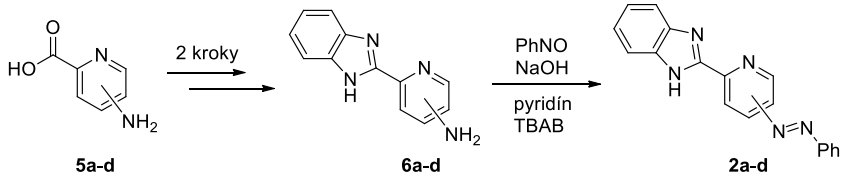


Schéma 2. Syntéza 2-(benzimidazol-2-yl)fenylazopyridínov **2a-d**.

Poďakovanie
Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr APVV (projekt APVV-14-0147), VEGA (projekt 1/0552/18) a ASFEU (projekty 26240120001 a 26240120025).

Zdroje
[1] Boča, R.; Baran, P.; Dlháň, Ľ.; Šima, J.; Wiesinger, G.; Renz, F.; El-Ayaan, U.; Linert, W. *Polyhedron* **1997**, *16*, 47-55.
[2] Takahashi, K. *Inorganics* **2018**, *6*, 32.
[3] Strauß, B.; Linert, W.; Gutmann, V.; Jameson, R. F. *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 537-546.
[4] Trauner, D. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1071-1090.
[5] Schmidtt, S. O.; Naggert, H.; Buchholz, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2175-2186.

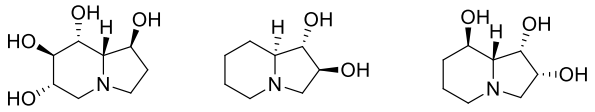
PRÍPRAVA A DIASTEREOSELEKTÍVNE REAKCIE (4a*S*)-DIHYDROFUROINDOLIZÍNU

Bc. Matej Cvečko

Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, FCHPT STU v Bratislave
Oddelenie organickej chémie
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

matej.cvecko@gmail.com

Syntéza analógov prírodných polyhydroxylovaných indolizidínových alkaloidov (kastanospermín, lentiginozín, swainsonín) je, vďaka ich biologickej aktivite, v posledných rokoch objektom intenzívneho záujmu syntetickej organickej chémie. Vďaka ich podobnosti so sacharidmi sú rozpoznávané glykozidázami (enzýmami zodpovednými za tvorbu, resp. hydrolýzu glykozidových väzieb) čo môže viesť k ich inhibícii.[1a, 1b] Vďaka tejto vlastnosti vykazujú celé spektrum biologickej aktivity – antivirálnu, protinádorovú, anti-HIV, imunoregulačnú aktivitu a iné.[1]



Obrázok 1: (+)-kastanospermín, (+)-lentiginozín, (-)-swainsonín

V našom výskume sa venujeme príprave analógov indolizidínových alkaloidov tohto typu, ktoré majú na bicyklické jadro indolizidínu prikondenzovaný furánový kruh. Syntéza východiskového dihydrofuroindolizidínu **1** sa uskutočnila v piatich krokoch z lacných a ľahko dostupných substrátov: enantiomérne čistej kyseliny L-glutámovej **(2)** a 2-furaldehydu **(3)** (Schéma 1).[2,3]

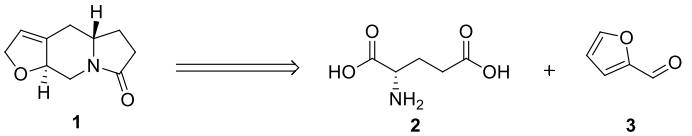


Schéma 1

Cieľom prezentovanej práce je syntéza nových analógov prírodných alkaloidov indolizidínového typu pomocou diastereoselektívnych reakcií. Doposiaľ sa nám podarilo pripraviť dihydroxylovaný derivát diastereošpecifickou dihydroxyláciou zlúčeniny **1** s oxidom osmičelým, pričom vznikol výhradne len jeden diastereomér **4** (Schéma 2).

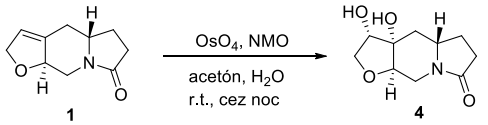


Schéma 2

Na prípravu tetrahydroxylovaného **5** derivátu sa vypracovali dve stratégie: prvou je one-pot dvojnásobná dihydroxylácia pomocou OsO_4 z diénu **7**, ktorý sa pripravuje zo zlúčeniny **1** cez organoselénový derivát **6** (Schéma 3). Pokiaľ by táto stratégia zlyhala, druhou možnosťou je tetrahydroxylovaný derivát **5** pripraviť lineárnou syntézou z dihydroxylovaného derivátu **4.**

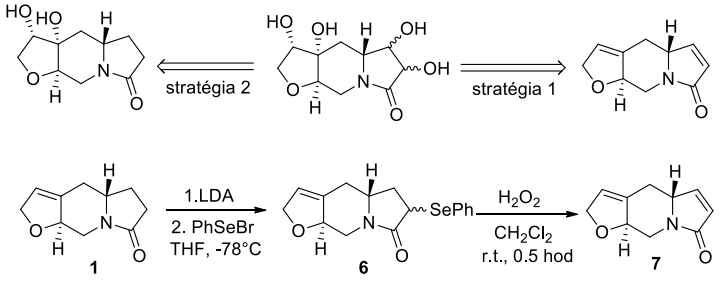


Schéma 3

Ďalšou študovanou reakciou bola Prileţajevova epoxidácia[4] východiskového alkénu **1**, ktorá prekvapivo prebieha s opačnou diastereoselektivitou, ako sa očakávalo. Vzniká zmes epoxidov **8a** a **8b** v pomere 75:25 (Schéma 4).

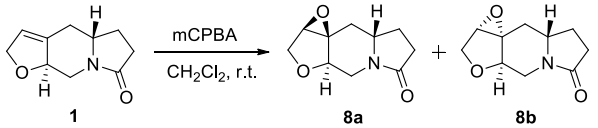


Schéma 4

Poďakovanie

Táto práca vznikla za podpory grantovej agentúry VEGA (projekt 1/0371/16) a Agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR pre štrukturálne fondy EÚ, realizovaním projektu OPVaV „Centrum pre priemyselný výskum optimálneho spôsobu syntézy vysoko účinných liečiv" (ITMS 26240220061).

Literatúra

[1a] Watson, A. A.; Fleet, G. W. J.; Asano, N.; Molyneux, R. J.; Nash, R. J. *Phytochemistry*, **2001**, 56, 265-295
[1b] Stütz, A. E. *Iminosugars as Glycosidase Inhibitors*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2004**
[2] Szemes, F.; Marchalín, Š.; Bar, N.; Decroix, B. *J. Heterocyclic Chem.*, **1998**, 35, 1371-1375
[3] Szemes, F.; Kadlečíková, K.; Marchalín, Š. *Tet.: Asymm.*, **2004**, 15, 1763-1770
[4] Barili, P.L.; Berti, G.; Mastorilli, E. *Tetrahedron*, **1993**, 49, 6263-6276

CIAT V STEREOSELEKTÍVNEJ AZA-MICHAELOVEJ ADÍCIÍ – EXPANZIA SUBSTRÁTOV

Andrea Kyselicová

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

kyselicova.andrea@gmail.com

Kryštalizácia je jednou z najvýhodnejších a najjednoduchších metód separácie látok. V prípade, že z reakčnej zmesi kryštalizuje jeden zo všetkých možných stereoizomérov, možno oddeliť enantiomérne čistý produkt vo vysokej stereogénnej čistote bez použitia ďalších, často obtiažnych separačných metód.
Ak je kryštalizácia jedného diastereoizoméru z reakčnej zmesi riadená termodynamikou vratnej chemickej reakcie, je možné dosiahnuť kryštalizáciou indukovanú asymetrickú transformáciu (CIAT). Metóda CIAT bola uplatnená pri syntéze mnohých prírodných látok a liečiv ako napríklad Aprepitant 1 [1,2] (utlmuje vedľajšie účinky chemoterapie) alebo Halaven 5 [3] (liečivo na určité typy rakoviny prsníka).
Deriváty kyseliny α-amino-γ-oxo-, resp. α-amino-γ-hydroxybutánovej sú často súčasťou biologicky účinných látok počnúc od jednoduchších štruktúr ako hydroxnorvalín a oxonorleucín až po komplikované štruktúry prírodných látok ako nikkomycin B a telitromycin.[4] Pri príprave derivátov týchto kyselín vo vysokej diastereomérnej čistote ukazuje metóda CIAT svoj veľký potenciál.

Cieľ práce spočíva v rozšírení škály 4-oxobut-2-énových kyselín, ktoré budú podliehať metóde CIAT, a to variáciou substituentu v polohe 4. *Schéma 1* znázorňuje deriváty kyseliny, na ktoré bola upriamená pozornosť pri expanzií substrátov. Výber cieľových zlúčenín sa zakladal na kyselinách, na ktorých bola úspešne zvládnutá kombinácia aza-Michaelova adícia – CIAT a to pri R = alkyly (Pr, Bu...) , fenyl a substituované fenyly (MeO-Ph, Cl-Ph...).

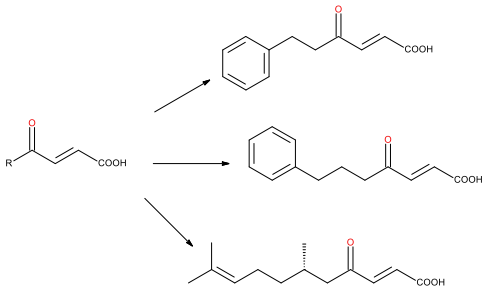


Schéma 1.: Expanzia substrátov

Vyššie uvedené substráty boli pripravené pomocou Horner-Wadsworth-Emmonsovej reakcie kondenzáciou príslušných fosfonátov s kyselinou glyoxálovou. Fosfonáty boli pripravené reakciou metylesterov karboxylových kyselín s dimetylmetyl fosfonátom.

Na uvedených substrátoch sa uskutočnila aza-Michaelova adícia, ktorá sa počas niekoľkých dní monitorovala kvapalinovou chromatografiou. Pozorovaný priebeh reakcie ukazuje postupné zvyšovanie množstva jedného diastereoizoméru a teda potvrdzuje kryštalizáciou indukovanú asymetrickú transformáciu.

Výťažky všetkých uskutočnených reakcií presahujú 50% a produkt dosahuje vysokú diastereoizomérnu čistotu. Najväčší prínos predstavuje hlavne CIAT na deriváte kyseliny citronelovej, pri ktorej sme dosiahli 72% výťažok. Na tomto chirálnom substráte sa uskutočnila aza-Michaelova adícia s achirálnym benzylamínom a výsledný diastereomérny pomer dosahoval hodnotu až 95:5 v prospech jedného enantioméru.

Poďakovanie
Poďakovanie patrí Ing. P.Jakubcovi,PhD., Ing. A.Kolarovičovi,PhD., doc. Ing. D.Berkešovi,PhD., a mnohým ďalším, ktorí sa zúčastnili na projekte APVV 160258.

Literatúra

[1] *Chem. Eng. News* **2005**, *83*, 40-43.
[2] Brands, K. M.; Payack, J. F.; Rossen, J. D. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2129-2135.
[3] Belanger, F.; Chase, Ch. E.; Endo, A.; Fang, F. G.; Li, J.; Mathieu, S. R.; Wilcoxen, A. Z.; Zhang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5108-5111.
[4] Dähn, U.; Hagenmaier, H.; Höhne, H.; König, W. A.; Wolf, G.; Zähner, H. *Arch.Microbiol.* **1976**, *107*, 143-160.

TOTÁLNA SYNTÉZA JASPÍNU B

Michal Gavenda

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko
Email: miki.gavenda@gmail.com

Jaspín B (**1**), derivát anhydrofytosfingozínu, je prírodná látka ktorá bola izolovaná nezávisle dvoma výskumnými skupinami z morských húb Pachastissa sp.[1] a Jaspis.[2] Výnimočná cytotoxická aktivita tejto molekuly voči viacerým druhom rakoviny[3] je založená na apoptóze buniek inhibíciou činnosti enzýmu SMS.[4] Doteraz bolo publikovaných 33 totálnych a jedna formálna syntéza Jaspínu B.[3] Nami navrhované prístupy pozostávajú zo siedmych (cesta A), resp. jedenástich reakčných krokov (cesta B), pričom ich hlavnou prednosťou je možnosť uskutočnenia sekvencie krokov v prietokovom reaktore.

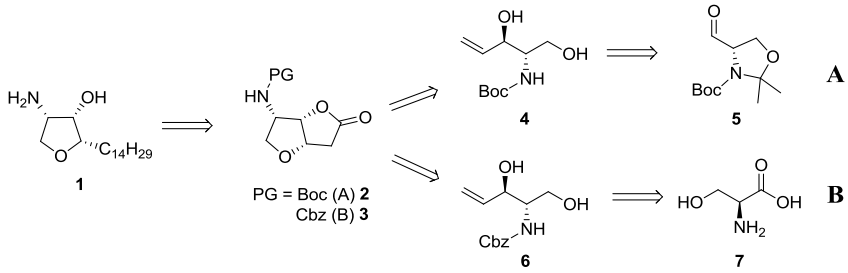


Schéma: Syntetické návrhy syntézy Jaspínu B

Navrhli a rozpracovali sme *chiral pool* syntézu Jaspínu B, ktorá vychádza z komerčne dostupného Garnerovho aldehydu **5** a *L*-serínu **7**. V oboch prípadoch je kľúčovým krokom syntézy paládiom katalyzovaná oxykarbonylácia aminodiolu **4** resp. **6**, s využitím pentakarbonylu železa ako *in situ* donora oxidu uhoľnatého. Následné zabudovanie alifatického reťazca do molekuly bude uskutočnené Wittigovou olefináciou podľa známej procedúry.[5]

[1] Kuroda, I.; Musman, M.; Ohtani, I. I.; Ichiba, T.; Tanaka, J.; Cravalos, D. C.; Higa, T. *J.Nat. Prod.* **2002**, *65*, 1505.
[2] Ledroit, V.; Debitus, C.; Lavaud, C.; Massiot, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 225.
[3] Martinková, M.; Gonda, J. *Carbohydr. Res.* **2016**, *423*, 1.
[4] Salma, Y.; Lafont, E.; Therville, N.; Carpentier, S.; Bonnafé, M-J.; Levade, T.; Génisson, Y.; Andrieu-Abadie, N., *Biochem, Pharmacol*. **2009**, *78*, 477.
[5] Bhaket, P.; Morris, K.; Stauffer, Ch. S.; Datta, A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 875.

STEREODIVERGENTNÁ SYNTÉZA KONFORMAČNE OBMEDZENÝCH ANALÓGOV HOMOFENYLALANÍNU

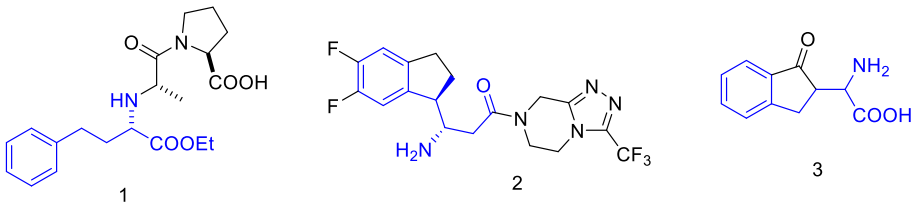
Bc. Michaela Čierna, Ing. Pavol Jakubec, PhD., doc. Ing. Dušan Berkeš, CSc.

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 82137 Bratislava

ciernamichaela@gmail.com

Homofenylalanín predstavuje významnú neproteinogénnu α-aminokyselinu, ktorá tvorí dôležitú súčasť substancií na liečbu kardiovaskulárnych ochorení – ACE inhibítorov.[1]

Konformačne obmedzené analógy homofenylalanínu so zabudovaným indánovým skeletom (**2**) sú známe ako selektívne inhibítory serínovej proteázy DPP-4 využívané v liečbe diabetu typu II.[2] Racemický bicyklický kynurenínový analóg obsahujúce indanónový skelet (**3**) je mikromolárnym inhibítorom kynureninázy.[3] Taktiež tvoria súčasť ďalších biologicky aktívnych látok, napr.: deriváty homofenylalanínu ako inhibítory trypsínu, inhibítory cysteínových proteáz alebo cytotoxický prírodný depsipeptid kulokekahilid-1.[1]



Obrázok 1: Biologicky účinné deriváty so zabudovaným skeletom homofenylalanínu: ACE-inhibítor enalapril (**1**), analóg antidiabetika sitagliptínu patriaci k DPP-4 inhibítorom (**2**), inhibítor kynureninázy (**3**)

V našej výskumnej skupine sme predčasom publikovali elegantnú metódu prípravy enantiomérne čistých derivátov 2-indanylglycínu (*R,R,R*)-**4** využívajúcu kryštalizáciou indukovanú asymetrickú transformáciu (CIAT). Vysoký výťažok a diastereomérna čistota je riadená kryštalizáciou stabilnejšieho diastereoméru zo zmesi ekvilibrujúcich diastereomérov.[4]

Cieľom tejto práce je štúdium uvedenej reakcie s racemickým fenyletylamínom, kde v tamdeme CIAT a *aza*-Michaelovej adície z reakčnej zmesi kryštalizuje diastereomérne čistá soľ aduktu (*S*,R*,R**)-**4.** Finálna relatívna konfigurácia produktu je riadená stabilitou kryštálov.

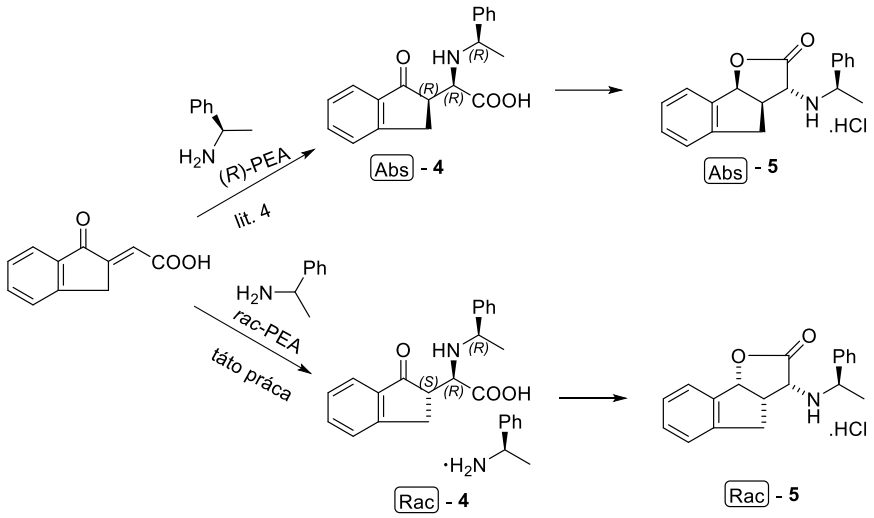


Schéma 1: Stereodivergentná *aza*-Michaelova adícia

Na určenie relatívnej konfigurácie doposiaľ neznámeho aduktu sme vykonali sériu reakcií – neselektívnu redukciu karbonylovej skupiny s následnou laktonizáciou hydroxykyseliny.[1] Relatívnu konfiguráciu syntetizovaného laktónu *rac*-**5** sme overili meraním NOESY spektier. Navyše kryštalizáciou laktónu *rac*-**5** sme vypestovali vhodný kryštál pre uskutočnenie röntgenovej štruktúrnej analýzy a tak jednoznačne určili relatívnu konfiguráciu.

Poďakovanie: Táto práca vznikla za podpory grantovej agentúry APVV-16-0258.

Zoznam použitej literatúry:

[1] Jakubec, P. *Dizertačná práca*, STU, **2005**, Bratislava

[2] Jiang, T.; Zhou, Y.; Chen, Z.; Sun, P.; Zhu, J.; Zhang, Q.; Wang, Z.; Shao, Q.; Jiang, X.; Li, B.; Chen, K.; Wang, H. J. H.; Zhu, W.; Shen, J. *ACS Med. Chem. Lett.*, **2015**, 6(5), s. 602-606

[3] Fitzgerald, D. H.; Muirhead, K. M.; Botting, N. P., *Bioorg. Med. Chem.* **2001,** *9* (4), 983-989.

[4] Kolarovič, A.; Berkeš, D.; Baran, P.; Považanec, F. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, s. 975-978

TOTÁLNA SYNTÉZA γ-HYDROXYNORVALÍNU A JEHO ANALÓGOV

Bc. Dominika Valachová, Ing. Pavol Jakubec, PhD.

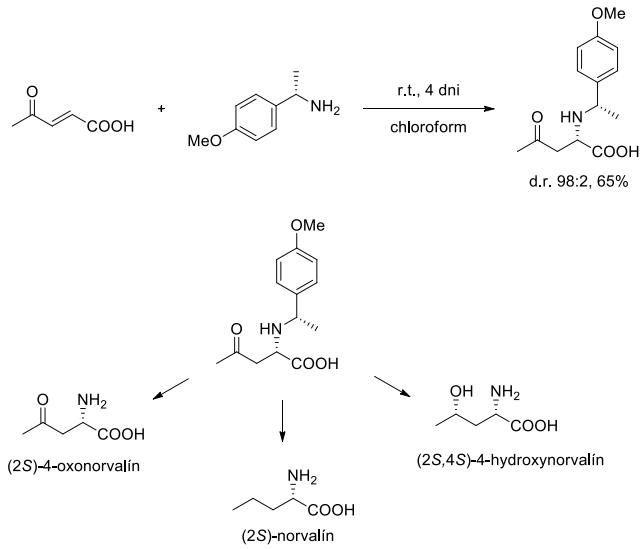
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 82137 Bratislava

dominika.valachova265@gmail.com

γ-Hydroxynorvalín je prírodná neproteinogénna aminokyselina izolovaná z húb *Boletus satanas Lenz*[1] a semien *Lathyrus odoratus*[2] s atraktívnymi biologickými vlastnosťami. Táto aminokyselina u ľudí stimuluje sekréciu inzulínu a má tak antidiabetické účinky[3], vo forme laktónu predstavuje štruktúrne zoskupenie často sa vyskytujúce ako súčasť biologicky aktívnych molekúl.

Široký výskyt tejto štruktúrnej jednotky viedol k vypracovaniu niekoľkých syntetických postupov, pričom stereoselektivita sa v týchto postupoch dosahuje pomerne náročne využitím chirálnych prekurzorov[2] či biokatalyzátorov.[4]

Kľúčovým krokom nami predkladanej syntézy je vybudovanie stereogénneho centra využitím metódy kryštalizáciou-indukovanej asymetrickej transformácie (CIAT) v tandeme s *aza*-Michaelovou adíciou vhodného *N*-nukleofilu na kyselinu acetylakrylovú. V prípade vhodne zvolených podmienok táto metodika umožňuje veľmi efektívnu a na podmienky nenáročnú prípravu *N*-substituovaného derivátu γ-oxonorvalínu s vysokou diastereomérnou čistotou. Ďalšou transformáciou takto pripraveného aduktu (stereoselektívna redukcia oxo skupiny a odbúranie chirálnej auxiliárie) je možné získať opticky čistý (*2S,4S*)-γ-hydroxynorvalín. Celkovo sú tak na prípravu cieľovej molekuly potrebné 3 kroky. Okrem γ-hydroxynorvalínu je z daného aduktu možné pripraviť aj jeho analógy γ-oxonorvalín a norvalín, ktoré sú takisto farmaceuticky zaujímavé z hľadiska ich biologickej aktivity.



Poďakovanie
Tento projekt vznikol s finančnou podporou grantu APVV-16-0258.

Literatúra

[1] Fowden, L. (1966). *Nature*, **1966,** *209* (5025), 807.

[2] Ariza, J.; Font, J.; Ortuño, R. M. *Tetrahedron*, **1990**, *46* (6), 1931-1942.

[3] Broca, C.; Manteghetti, M.; Gross, R.; Baissac, Y.; Jacob, M.; Petit, P.; Sauvaire, Y.; Ribes, G. *Eur. J. Pharmacol.* **2000**, *390* (3), 339-345.

[4] Simon, R. C.; Busto, E.; Schrittwieser, J. H.; Sattler, J. H.; Pietruszka, J.; Faber, K.; Kroutil, W. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (99), 15669-15672.

SYNTÉZA ENANTIOMÉRNE ČISTÝCH α,β-DIAMINOKYSELÍN VYUŽITÍM NITRO-MANNICHOVEJ REAKCIE

Bc. Peter Gerža, Ing. Pavol Jakubec, PhD. , doc. Ing. Ján Moncoľ, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 82137 Bratislava

Gerzis.PG@gmail.com

α,β-diaminokyseliny sú všadeprítomnou kľúčovou štruktúrnou časťou biologicky aktívnych molekúl. Najjednoduchšou z tejto skupiny diaminokyselín je α,β-diaminopropánová kyselina, ktorá je bežnou zložkou rôznych druhov semien rastlín ako napríklad akácie alebo citlivky. Z ďalších príkladov by sa dali uviesť dva diastereoméry α,β-diaminobutánovej kyseliny, ktoré boli identifikované v koreňoch rastlín ľadenca. [1]

Syntéza takého štruktúrneho zoskupenia s dvoma vicinálnym atomámi dusíka naviazanými na stereogénne centrá predstavovala výzvu pre organických chemikov predovšetkým pri príprave opticky čistých entít. Napriek tomu, že na syntézu takýchto štruktúrne jednoduchých opticky čistých α,β-diaminokyselín existuje množstvo spôsobov, náš syntetický prístup však vyniká jednoduchosťou, výbornými výťažkami, komerčnou dostupnosťou chemikálii a miernymi reakčnými podmienkami. Jedná sa o dvojkrokovú sekvenciu zloženú z nitro-Mannichovej[2] reakcie a kryštalizáciou indukovanej asymetrickej transformácie v prvom kroku a katalytickú hydrogenáciu s redukciou nitro-skupiny a N-debenzyláciou v kroku druhom.

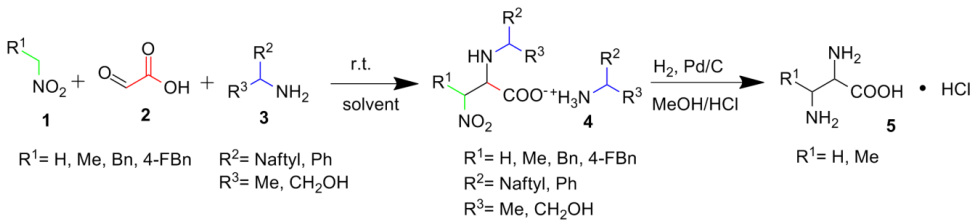


Schéma 1. Stereoselektívna nitro-Mannichova reakcia s následným odbúraním a redukciou.

Po prevedení rozsiahlych skríningov na výber vhodnej auxiliérie, rozpúšťadla, pomeru ekvivalentov reaktantov boli pripravené multikomponentnou reakciou štyri diastereomérne čisté (dr > 95:5) adukty **4**, ktoré doposiaľ neboli pripravené v dobrých výťažkoch. Následným odbúraním auxiliérie a redukciou nitro skupiny sme získali dva opticky čisté hydrochloridy diaminokyselín **5** vo výborných výťažkoch a čistote, ktoré boli ocharakterizované príslušnými analytickými metódami.

Poďakovanie
Tento projekt vznikol za finančnej podpory grantovej agentúry APVV (číslo projektu APVV 16-0258)

Literatúra

[1] Viso, A.; Fernandéz de la Pradilla, R.; García A.; Flores,A. Chem. Rev. **2005**, 105, 3167-3196.
[2] Noble, A.; Anderson C.J. Chem.Rev. **2013,** 113, 2887-2939

Technológie ochrany životného prostredia

VPLYV NANOČASTÍC OXIDU ZINOČNATÉHO NA HUBU *Aspergillus niger A TVORBA BIOMINERÁLU ZINKU*

Martin Šebesta[a], Martin Urík[a], Marek Kolenčík[b], Marek Bujdoš[a], Ivo Vávra[c], Edmund Dobročka[c], Kim Hyunjung[d], Peter Matúš[a]

[a]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Inštitút laboratórneho výskumu geomateriálov, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovensko
[b]Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Katedra pedológie a geológie, Trieda A. Hlinku 2,949 76 Nitra, Slovensko
[c]Elektrotechnický ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská Cesta 9, 841 03 Bratislava, Slovensko
[d]Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

martin.sebesta@uniba.sk

Úvod

Syntetické nanočastice oxidu zinočnatého (ZnO NP) majú uplatnenie v komerčných produktoch akými sú kozmetika, medicínske maste a biely pigment vo farbách, no nachádzajú uplatnenie aj v priemyselnej výrobe, napr. pri vulkanizácii gúm[1]. Nanočastice ZnO NP sa môžu dostávať do odpadovej vody, z ktorej sa v čistiarňach odpadových vôd akumulujú do čistiarenských kalov. Odtiaľ môžu byť aplikované na poľnohospodársku pôdu. Taktiež sa uvažuje o použití ZnO NP ako mikronutrientu Zn, ktorý bude aplikovaný foliarne[2] alebo do pôd[3] pre lepšiu výživu poľnohospodárskych plodín. Preto je dôležité vedieť, ako môžu ZnO NP vplývať na organizmy žijúce v pôdach. Cieľom tejto práce bolo zistiť, či je Zn zo ZnO NP akumulovaný bežným druhom mikroskopickej vláknitej huby vyskytujúcej sa v pôdach, *Aspergillus niger*, a či organické kyseliny vyprodukované touto hubou môžu vytvárať nové Zn biominerály zo ZnO NP.

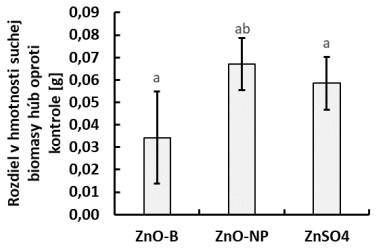
Experimentálna časť

Mikroskopická vláknitá huba *A. niger* bola pestovaná v Sabouraudovom živnom médiu statickou kultiváciou počas 7 dní. Bola zvolená koncentrácia 0,1 mmol.l^{-1} ZnO NP v živnom médiu a na porovnanie sa použili konvenčný prášok ZnO (ZnO B) obsahujúci mikročastice a väčšie častice a roztok $ZnSO_4$ v rovnakej koncentrácii a kontrola bez pridaného Zn. Po experimente bola stanovená hmotnosť suchej biomasy, koncentrácia Zn v suchej biomase, pH v živnom médiu a koncentrácia Zn v živnom médiu vo forme rozpusteného Zn a Zn naviazaného na koloidné častice, napr. proteíny, zhluky organických makromolekúl, či biominerály.

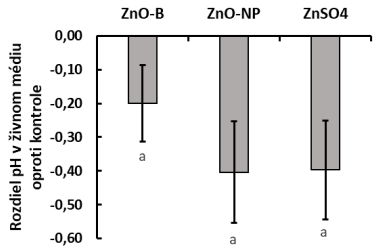
Keďže nie všetok Zn v živnom roztoku bol hubou transformovaný na rozpustný Zn, ďalší experiment mal za úlohu zistiť, či extracelulárne metabolity *A. niger* sú schopné transformovať ZnO NP do novej stabilnej kryštalickej fázy, do biominerálu. Preto bola huba *A. niger* pestovaná po tri dni v Sabouraudovom živnom médiu pomocou statickej a dynamickej kultivácie. Po troch dňoch bolo živné médium odstránené, huba bola jemne premytá a daná na tri dni do destilovanej vody. Po troch dňoch bola huba odstránená a získaný roztok bol prefiltrovaný. Filtrát s extracelulárnymi metabolitmi bol aplikovaný na 500 mg ZnO NP. Po 5 dňoch boli vzorky vysušené a analyzované pomocou Röntgenovej práškovej difrakcie (XRD). Na začiatku experimentu pred aplikáciou na ZnO NP a po 5 dňovom pôsobení na nanočastice boli odobrané roztoky, v ktorých sa stanovili koncentrácie kyseliny oxálovej a kyseliny citrónovej v živnom médiu.

Výsledky a diskusia

ZnO NP, ZnO B a $ZnSO_4$ mali pri koncentrácii 0,1 $mmol.l^{-1}$ mierne pozitívny efekt na rast biomasy v porovnaní s kontrolou (Obr. 1). Taktiež tieto tri formy Zn spôsobili mierny pokles pH v živnom médiu (Obr. 2). Bioakumulácia hubou bola pri všetkých troch formách Zn podobná. V prípade ZnO NP a ZnO B boli častice v živnom médiu vplyvom huby rozpustené a distribúcia v živnom médiu bol podobná ako pri aplikovaní $ZnSO_4$. Pri všetkých formách Zn sa po 7-dňovej kultivácii vyskytoval Zn v živnom médiu v najväčšej miere rozpustený. V malej miere sa viazal v koloidných časticiach. Zmena na rozpustený Zn sa dá pripísať schopnosti huby znížiť pH a chelátovať Zn v živnom médiu.



Obr. 1 Rozdiel v hmotnosti suchej biomasy húb v porovnaní s kontrolou. a – štatisticky signifikantná zmena oproti kontrole na úrovni α = 0,05. b – štatisticky signifikantná zmena oproti ZnO B na úrovni α = 0.05



Obr. 2 Rozdiel v pH oproti kontrole. a – štatisticky signifikantná zmena oproti kontrole na úrovni α = 0,05

Po piatich dňoch pôsobenia extracelulárnych metabolitov na ZnO NP klesla v ich roztoku koncentrácia aniónu kyseliny oxálovej a pomocou XRD bola zistená nová fáza hydrátu oxalátu zinočnatého. Z toho sa dá usúdiť, že huba *A. niger* vie svojou produkciou kyseliny oxálovej transformovať Zn aj na hydrát oxalátu zinočnatého.

Záver

ZnO NP vplýva na rast huby *A. niger* a produkciu vodíkových protónov uvoľňovaných do životného prostredia. Väčšina Zn zo živného média je pri koncentrácii 0,1 $mmol.l^{-1}$ absorbovaná hubou a v živnom médiu sa po 7 dňoch Zn vyskytuje prevažne ako rozpustený. Extracelulárne metabolity huby dokážu transformovať ZnO NP na hydrát oxalátu zinočnatého, pričom časť pôvodného ZnO NP musela prejsť do roztoku a spätne sa vyzrážať.

Tieto výsledky môžu pomôcť pochopiť správanie v komplexnejších systémoch pôd, kde huby ako *A. niger* môžu ovplyvňovať geochémiu Zn - transport, transformáciu, distribúciu a biodostupnosť Zn zo ZnO NP.

Poďakovanie

Práca bola podporená projektom VEGA MŠ SR a SAV č. 1/0146/18, č. 1/0164/17 a č. 1/0836/15, bilaterálnym projektom medzi Slovenskou republikou a Kórejskou republikou financovaným Agentúrou na podporu výskumu a vývoja pod číslom SK-KR-18-0003 a grantom Univerzity Komenského pre mladých vedcov UK/112/2018.

Literatúra

[1] Moezzi, A.; McDonagh, A. M.; Cortie, M. B. Chem. Eng. J. **2012**, 185–186, 1–22.
[2] Raliya, R.; Tarafdar, J. C.; Biswas, P. J. Agric. Food Chem. **2016**, 64 (16), 3111–3118.
[3] García-Gómez, C.; Obrador, A.; González, D.; Babín, M.; Fernández, M. D. Sci. Total Environ. **2017**, 589 (Supplement C), 11–24.

MONITOROVÁNÍ KVALITY STUDNIČNÍ VODY VE VYBRANÉM REGIONU AGLOMERACE PARDUBICE – HRADEC KRÁLOVÉ

Černík Ondřej

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

ondrej.cernik1@student.upce.cz

Úvod

Voda je pro lidstvo naprosto nezbytná. Obecně lze říci, že kde je voda, tam je život. Převaha této životodárné tekutiny je vidět i z oběžné dráhy, protože 71 % Země zabírá vodní plocha [1]. Tento fakt opravňuje hovořit o naší planetě Zemi jako o modré planetě.

V dnešní době lidstvo řeší akutní problém nedostatku pitné vody. Tuto skutečnost mají za následek různé vlivy jako postupné oteplování naší planety, změny v rozložení srážek, moderní zemědělství či průmysl a mnohé další. Jedná se tedy o rozsáhlý problém nás všech. Proto je důležité, starat se o kvalitu a zachovávat kvantitu našich pitných zdrojů.

Ve své práci jsem analyzoval vybranou část fyzikálně – chemických vlastností studniční vody z oblasti okolo měst Pardubice, Hradec Králové, Nová Paka, Jičín, Chrudim a Vysoké Mýto.

Celkem bylo odebráno 16 různých vzorků studničních vod. U 10 vybraných vzorků byl odběr proveden opakovaně, a to v podzimním a jarním období.

Cílem práce bylo zjistit pomocí zvolených ukazatelů kvalitu vody ve studních v oblasti Východních Čech a posoudit, zda by mohly sloužit po dalším kompletním rozboru jako zdroje vody pitné.

Experimentální část

Vzorky byly odebírány do polyethylenových vzorkovnic, které byly vymyty zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a následně destilovanou vodou. Na místě odběru pak byly 3krát vypláchnuty odebíraným vzorkem [2].

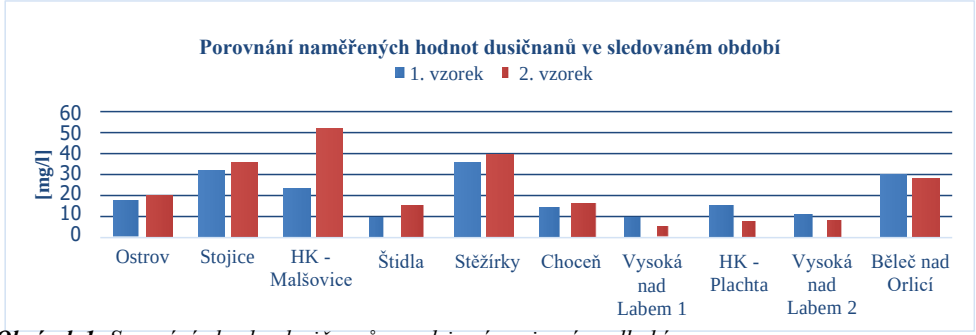
V odebraných vzorcích bylo stanovováno celkem 6 parametrů. Jednalo se o pH, které bylo měřeno pomocí pH metru dále pak tvrdost vody, CHSK a Cl^-. Jejich stanovení probíhalo titračně. Posledními ukazateli byly obsahy NH_4^+ a NO_3^- iontů, které se stanovovaly pomocí spektrofotometricky sledované neutralizační mikrotitrace [3].

Výsledky a diskuse

Tabulka 1: *Celkové rozsahy výsledků jednotlivých parametrů za sledované období.*

	Stanovené ukazatele					
Naměřené hodnoty	**pH**	**Tvrdost vody**	**CHSK**	**Chloridy**	**Amonné ionty**	**Dusičnany**
		mmol/l	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**
	6,39 – 8,26	**0,425 – 5,9**	**1,42 – 21,76**	**7,09 – 70,9**	**1,77**	**5,38 – 97,78**

Z tabulky 1 je patrné, že kromě chloridových iontů došlo k překročení hygienických limitů zbývajících testovaných parametrů u jednotlivých vzorků. Amonné ionty byly nalezeny ve vyšším množství pouze u jednoho vzorku. Stanovené obsahy dusičnanů, které jsou velice častým problémem dnešních vodních zdrojů, jsou shrnuty na obrázku 1, a to pro obě sledovaná období.



Obrázek 1: *Srovnání obsahu dusičnanů v podzimním a jarním odbobí*

Z uvedených hodnot je zřejmé, že v jarním období je obsah dusičnanů u 60 % vzorků větší než v období podzimním. Obsah dusičnanů překročil nejvyšší přípustné koncentrace pro dospělé v 5 % vzorků, pro kojence pak v 75 % [4].

Závěr

Obsahem práce bylo stanovení vybraných ukazatelů jakosti studniční vody z 16 lokálních zdrojů v oblasti Východních Čech. V daných vzorcích byly sledovány dusičnany, chloridy, amonné ionty, tvrdost vody, pH a CHSK. Na základě získaných výsledků všech studovaných parametrů lze konstatovat, že v podzimním a zimním období nevyhovuje normám pro pitnou vodu 56 % vzorků, v jarním období pak 30 % [4].

Literatura

1. ŘÍHA, Josef. Voda a společnost. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, str. 17, 24, 33.
2. ČSN ISO 5667-11 (757051). Jakost vod – Odběr vzorků. Část 11: Pokyny pro odběr vzorků podzemních vod. Český normalizační institut, Praha 1996
3. CHÝLKOVÁ J.; ŘÍHA, V.; ROSA, A.Automatická spektrofotometrická metoda stanovení mikrogramových množství dusičnanů. Vodní hospodářství. 1986 vol. 1, s. 25-27. ISSN: 1211–0760
4. Vyhláška č. 83/2014 Sb., kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů, MZ ČR, Praha 2014

MONITORING LIEČIV V ČISTIARENSKÝCH KALOCH SLOVENSKA

Bc. Patrícia Varšová, prof. Ing. Igor Bodík, PhD.

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva,
FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

patricia.varsova@gmail.com

Úvod

K jedným z najväčších problémov životného prostredia patrí najmä téma znečistenia odpadových vôd. Vysoká životná úroveň, životný štýl, vyspelý priemysel či poľnohospodárstvo vnášajú do odpadových vôd látky, ktoré predstavujú obrovské riziko pre životné prostredie. V posledných rokoch sa pozornosť od problematiky znečistenia odpadových vôd presúva aj k problematike spojenej s kontamináciou čistiarenských kalov. Čistiarenský kal, ako druhotný produkt vznikajúci v čistiarňach odpadových vôd, mal hlavne v minulosti obrovský potenciál a využitie. Vysoký obsah rôznych živín či minerálov dával kalu vlastnosti, ktoré sa mohli zužitkovať pri hnojení poľnohospodárskej pôdy.

Dnes sa však veľa hovorí o rôznych mikropolutantoch obsiahnutých v čistiarenských kaloch. K jedným z najproblematickejších mikropolutantov patria v súčasnosti najmä liečivá. Keďže ide o látky organického pôvodu, dokážu sa veľmi ľahko adsorbovať na čistiarenský kal a v tejto forme môžu byť následne aplikované na poľnohospodársku pôdu. V tejto práci sa preto zameriavame na monitoring liečiv prítomných v čistiarenských kaloch a určenia ich koncentrácií v čistiarenských kaloch, ktoré sú vyprodukované v slovenských ČOV. Vyhodnotené sú taktiež aj presné množstva liečiv, ktoré sú v kaloch vyprodukované za rok a množstvá, v akých sa jednotlivé liečivá ročne aplikujú na poľnohospodársku pôdu [1].

Experimentálna časť

Monitoring liečiv v odpadových kaloch Slovenska je založený na analýze výskytu vybraných typov liečiv, drog a ich metabolitov v stabilizovaných kaloch z 5 komunálnych ČOV, pričom konkrétne išlo o dve ČOV v Bratislave (ÚČOV Bratislava a ČOV Devínska Nová Ves), ČOV v Komárne, ČOV v Senci a ČOV v Spišskej Novej Vsi.

Na stanovenie množstva liekov v kaloch boli odobraté vzorky kalov z každej sledovanej ČOV. Vzorky boli odobraté po výstupe z čistiarne, po stabilizácií (anaeróbnej aj aeróbnej), po odvodnení a zvyčajne z nádob, kde bol kal pripravený na prepravu a ďalšie nakladanie. Vzorky kalu boli odobraté počas troch dní vo februári 2017 (500ml každý deň), aby sa získalo približne 1 500 ml kalu na analýzu, z ktorého sa analyzovali tri vzorky. Niektoré sa analyzovali okamžite, aby sa zistili základné parametre kalu a zvyšok bol odoslaný na analýzu liečiv a drog.

Výsledky a diskusia

V odobratých vzorkách bola pomocou analytickej metódy LC-MS/MS zisťovaná prítomnosť 93 liekov a ich metabolitov, patriacich do 18 terapeutických skupín. Najpočetnejšími skupinami boli psychoaktívne lieky a ich metabolity (26 chemických zlúčenín), antibiotiká (15 zlúčenín),

antihypertenzíva (14 zlúčenín), antihistaminiká (6 zlúčenín), lieky na zníženie lipidov (4 zlúčeniny) a iné lieky, ako napr. lieky proti Alzheimerovej chorobe, antiparkinsoniká atď. Špeciálnou skupinou bola taktiež skupina 11 ilegálnych drog a ich metabolitov.

Najvyššie koncentrácie liečiv boli namerané vo vzorkách kalov odobratých z ČOV Bratislava DNV a ČOV Senec (súčet koncentrácií všetkých analyzovaných látok nad LOQ bol 11 790 a 11 280 ng /g DM). Najnižšie hodnoty boli namerané v kaloch z ČOV Spišská Nová Ves (2 544 ng /g DM).

V tabuľke č.1 je uvedených 10 liečiv, ktoré sa v slovenských kaloch vyskytujú v najvyšších koncentráciách. Okrem priemernej koncentrácie v sledovaných kaloch je v tabuľke uvedené aj celkové množstvo látky v sledovaných kaloch, vypočítané množstvo v slovenskej produkcií za rok a vypočítané množstvo liečiva, ktoré je za rok aplikované na pôdu.

Tab. č. 1 Bilancia liečiv pri ich aplikácií na poľnohospodársku pôdu

Látka	Priemerná koncentrácia v sledovaných kaloch	Celkové množstvo v sledovaných kaloch	Výpočet množstva v slovenskej produkcii	Výpočet množstva aplikovaného na pôdu
	ng/g	g/rok	kg/rok	kg/rok
Fexofenadine	2340,69	25893,01	169,60	110,91
Verapamil	886,98	6511,40	42,65	27,89
Citalopram	499,18	4692,08	30,73	20,10
Telmisartan	1169,90	3626,99	23,76	15,54
Diclofenac	434,09	2749,19	18,01	11,78
N-Desmethyl-citalopram	209,98	2256,75	14,78	9,67
Sertraline	546,16	1908,25	12,50	8,17
THC_COOH	155,31	1579,37	10,34	6,76
Cetirizine	118,28	1198,71	7,85	5,13
Metoprolol	62,38	1012,16	6,63	4,34
Celkom		51 427,89	336,85	220,28

Záver

Práca sa venuje sledovaniu kvality čistiarenských kalov, konkrétne sledovaniu prítomnosti mikropolutantov ako sú farmaceutické prípravky, drogy a ich metabolity v čistiarenských kaloch Slovenska. Prvá časť práce ponúka všeobecné teoretické informácie k tejto problematike. Obsahom experimentálnej časti je samotný monitoring liečiv v čistiarenských kaloch Slovenska. Ten bol založený na sledovaní 93 liečiv, patriacich do 19 terapeutických skupín. Monitoring bol realizovaný na vzorkách z piatich ČOV na Slovensku, pričom bola potvrdená prítomnosť v kaloch pri takmer 50 liečivách. Odhadnuté množstva najpoužívanejších liečiv, ktoré sú za rok aplikované na poľnohospodársku pôdu sú naozaj alarmujúce. Každoročne sa na slovenskú pôdu vynesie kal, ktorý obsahuje až niekoľko tisíc kilogramov liečiv, nelegálnych drog a ich metabolitov.

Literatúra

[1] IVANOVÁ, L. et al. Pharmaceuticals and illicit drugs – A new threat to the application of sewage sludge in agriculture. Science of the Total Environment, 634,p. 606–615, 2018

VPLYV PRODUKTOV OXIDÁCIE BTEX LÁTOK NA BIOLOGICKÚ ROZLOŽITEĽNOSŤ A TOXICITU

Gabriela Balážová, Ján Derco, Karol Šimkovič

Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xbalazovag@stuba.sk

Úvod

Voda predstavuje podstatnú zložku biosféry a má obrovský význam pre zabezpečenie výživy ľudstva a pre zdravie človeka. Voda je našim prírodným bohatstvom, tvorí nenahraditeľnú zložku rastlinných a živočíšnych organizmov. Je potrebné si chrániť zdroje pitnej vody a neznečisťovať ich nebezpečnými prioritnými a relevantnými látkami pre Slovenskú republiku. Kontaminácia podzemnej vody a pôdy je často spôsobená prítomnosťou prchavých organických zlúčenín BTEX, v dôsledku ich uvoľňovania z ropných produktov, ako je benzín, motorová nafta a mazací olej z netesných olejových nádrží. Organické chemikálie (BTEX), biologicky ťažko rozložiteľné látky sú schopné prenikať do pôdy a podzemnej vody vďaka svojej polarite a spôsobovať tak vážne problémy so znečistením. Jedným z efektívnych spôsobov ako odstrániť nebezpečné toxické látky z odpadových vôd je proces ozonizácie. Zvýšiť účinnosť procesu ozonizácie môžeme viacerými parametrami, ako napríklad zmenou teploty pomocou termostatu napojeného na termoregulačný plášť reaktora, zmenou pH, použitím vhodných katalyzátorov či zvýšením reakčného času. V práci sme uskutočnili experimenty ozonizácie s cieľom otestovať nový plynný ozonizačný reaktor (ORPF) na zvýšenie účinnosti odstránenia prchavých prioritných organických látok BTEX z vodného prostredia.

Experimentálna časť

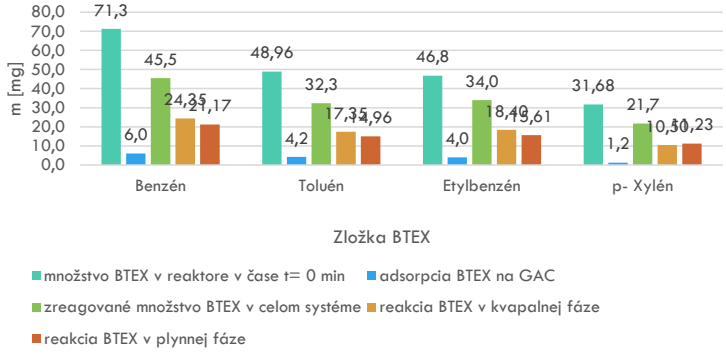
Zaoberali sme sa problematikou odstraňovania prchavých organických látok typu BTEX z modelovej vody pomocou integrovaného systému ozonizácie pozostávajúceho z ozonizačného reaktora s vonkajšou cirkuláciou kvapalnej reakčnej zmesi (ORKF), adsorpčnou kolónou (AK) a prídavným rúrkovým ozonizačným reaktorom pre reakcie v plynnej fáze (ORPF). Počas oxidácie týchto látok v kvapalnej fáze (ORKF) dochádza k stripovaniu prchavých látok prúdom reakčnej zmesi. Za účelom odstránenia vystripovaných látok do plynnej fázy bol do ozonizačného systému začlenený rúrkový ozonizačný reaktor pre reakcie v plynnej fáze. Uvedený rúrkový ozonizačný reaktor v plynnej fáze bol prvýkrát overovaný v rámci tejto práce. Adsorpčnú schopnosť BTEX sme potvrdili meraním adsorpcie BTEX na granulované aktívne uhlie (GAC NORIT ROW 0,8) v kvapalnej fáze. Priebeh adsorpcie sme pozorovali na základe poklesu koncentrácie znečisťujúcich látok v pripravenom pracovnom roztoku v závislosti od času.

Výsledky a diskusia

Ozonizácia

Pomocou hmotnostnej bilancie sme vyrátali odstránené množstvo zložiek BTEX v plynnej fáze. Zložky BTEX na výstupe z plynného reaktora boli zachytávané v úzkej kolóne s GAC. Z počiatočného nadávkovaného množstva BTEX do ORKF reaktora časť látok zreagovala, prebehli chemické reakcie v kvapalnej fáze a časť bola odstripovaná do ORPF reaktora, kde prebiehali reakcie v plynnej fáze. Na základe výpočtov môžeme predpokladať, že 63,9 % benzénu, 66,0 % toluénu, 72,7 % etylbenzénu a 68,6 % p - xylénu zreagovalo v celom systéme počas ozonizácie v ozonizačnom reaktore v kvapalnej fáze a v ORPF ozonizačnom reaktore. Podiel stripovania v ozonizačnom reaktore v kvapalnej fáze (Derco, 2018) bol využitý na výpočet zreagovaného množstva BTEX

zložiek uskutočnenej v plynnej a kvapalnej fáze. ORPF ozonizačný reaktor sa zdá byť účinný na odstránenie BTEX, keďže 46,5 % benzénu, 46,3 % toluénu, 45,9 % etylbenzénu a 51,7 % xylénu zo zreagovaného množstva v celom integrovanom ozonizačnom systéme bolo odstránených reakciami v plynnej fáze (ORPF) .



Obr. 1 Grafické znázornenie odstráneného množstva zložiek BTEX v integrovanom ozonizačnom systéme

Adsorpcia na GAC v kvapalnej fáze

Na základe grafického spracovania adsorpčnej izotermy - časovej závislosti poklesu koncentrácii jednotlivých zložiek BTEX počas adsorpcie na GAC sme usúdili, že postačujúci čas na dosiahnutie rovnováhy medzi GAC a roztokom BTEX s použitím 2 g adsorbentu je 90 min. Najvyššiu hodnotu adsorpčnej mohutnosti dosiahla zložka benzén v čase adsorpcie 90 minút, naopak najnižšiu hodnotu má zložka etylbenzén.

Záver

Z výsledkov práce vyplýva zvýšenie účinnosti odstránenia prchavých organických látok typu BTEX z vodného prostredia pomocou integrovaného ozonizačného systému so začleneným rúrkovým reaktorom, v ktorom sú uskutočňované reakcie v plynnej fáze (ORPF). Vyhodnotili sme dynamiku prestupu ozónu na základe ktorej sme vypočítali, že účinnosť využitia dodaného ozónu v danom procese predstavovala 34,9 %. Percentuálna hodnota vyjadruje, že 35,5 % p-xylénu, 33,4 % etylbenzénu, 30,6 % toluénu a 29,7 % benzénu z celkového nadávkovaného počiatočného množstva v modelovej odpadovej vode BTEX bolo odstránené reakciami v plynnej fáze. Afinitu a adsorpčné mohutnosti GAC pre jednotlivé zložky BTEX sme určili adsorpčnými meraniami v kvapalnej fáze suspenzie modelovej vody BTEX a GAC. Z vypočítaných hodnôt parametrov dvojzložkového modelu kinetiky 1. radu vyplýva, že modelová odpadová voda obsahovala 58,7 % ľahko adsorbovateľných látok na granulované aktívne uhlie (benzén a toluén).

Poďakovanie

Táto práca bola podporená slovenskou agentúrou na podporu výskumu a vývoja v rámci zmluvy č APVV - 0656 - 12.

Literatúra

[1] DERCO, J. 2018. Nepublikované výsledky

[2] FRANCO, M. – CHAIREZ, I. – POZNYAK, T. et al. 2011. BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. Journal of Environmental Management, vol. 95: 55- 60 s.

SPRÁVANIE SA ILEGÁLNYCH DROG V PROSTREDÍ KANALIZÁCIE

Hana Hanuljaková, Vladimír Gajdošík, Paula Brandeburová, Tomáš Mackuľak

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

h.hanuljakova@gmail.com, gajdosik.vladimir@gmail.com

Úvod

V posledných rokoch sa stávame svedkami zvýšenej spotreby liečiv a rôznych typov drog, ktoré možno detekovať v rôznych formách v kanalizácii. K mikropolutantom vyskytujúcim sa v odpadových vodách patria najmä hormóny, antibiotiká, pesticídy, legálne aj ilegálne drogy, pričom z ilegálnych drog je na Slovensku pozorovaný najvyšší výskyt metamfetamínu. Naša práca mala za úlohu pozorovať správanie sa práve tejto drogy v kanalizácii za účelom zistenia jej biologickej odbúrateľnosti. Zamerali sme sa na simulovanie podmienok kanalizácie v anaeróbnom reaktore naplnenom kalom z kanalizácie hlavného mesta Bratislavy. Ďalej sa vykonali genetické testy na zistenie zastúpenia jednotlivých druhov mikroorganizmov v kale a takisto sa realizovali kinetické 24 hodinové testy na degradáciu a sorpciu vybraných liečiv, drog a ich prekurzorov.

Experimentálna časť

Na vytvorenie podmienok kanalizácie bola odobraná vzorka kalu z Ústrednej čistiarne odpadových vôd v Bratislave - Vrakuni, ktorá bola následne umiestnená do modelového anaeróbneho reaktora. V čase nábehu a aj počas jeho dlhodobej prevádzky sme do reaktora raz týždenne dávkovali 100ml substrátu s obsahom CHSK v podobe glukózy resp. g-fázy, metanolu (približne 1000 mg/l) ďalej peptónu (714 mg/l) a fosforu (10 mg/l). Rovnaký objem kalu bol každý týždeň z reaktora odoberaný a boli na ňom realizované analýzy základných parametrov kalu a kalovej vody, teda CHSK, sušina, pH, amoniakálny dusík a fosforečnanový fosfor.

Na kale bola ďalej uskutočnená analýza mikrobiálneho zloženia, na ktorú bolo využité vysokokapacitné sekvenovanie amplikónov obsahujúcich gény špecifické pre skupiny baktérií a archaebaktérií, metanogénnych baktérií, acetogénnych baktérií a húb na platforme Miseq. V ďalšom kroku našej štúdie boli vykonané 24 hodinové kinetické testy. Bola testovaná droga metamfetamín s koncentráciou zásobného roztoku 1,42 g/l a odpadová voda z jeho výroby. Metamfetamín sa do testovaných vzoriek pridal v koncentrácii 200 mg/l a odpadová voda z výroby v objeme 5 ml. Najprv bola analyzovaná štartovacia vzorka z kalovej vody pred začatím testu a následne sa odoberala vzorka kalovej vody po 1 a 24 hodinách.

Výsledky a diskusia

Na začiatku bola realizovaná mikrobiálna analýza. Na základe jej výsledkov sa zistilo, že najviac zastúpeným bakteriálnym kmeňom v kale sú baktérie rodu *Firmicutes* zahŕňajúce väčšinu grampozitívnych bakteriálnych druhov. V prípade archaebaktérií, ku ktorým zaraďujeme aj baktérie

produkujúce metán, bol najzastúpenejším radom *Methanobacteriales* a po ňom *Methanosarcinales*. Z acetogénnych baktérií boli najviac zastúpenými rody *Blautia* a *Mitsuokella*. Z vykonanej ITS analýzy vyplýva, že najpočetnešími kmeňmi húb boli *Sordariomycetes sp*., *Rozellomycota sp*., *Cladosporium* a *Ascomycota sp*. Z výsledkov genetického testu je teda zrejmé, že mikrobiálne zloženie modelového reaktora zodpovedá zloženiu kalu z reálnej kanalizácie, teda obsahuje najmä anaeróbne mikroorganizmy a takisto acetogénne a metanogénne baktérie.

Ďalej sa na vzorke kanalizačného a anaeróbneho kalu realizovali 24 hodinové kinetické testy na zistenie správania sa drogy v podmienkach kanalizácie. Pomocou LC-MS/MS sa sledovala prítomnosť vybraných drog (metamfetamín, amfetamín, MDMA). Výsledky analýzy pred začatím experimentu dokazujú, že použitý metamfetamín obsahoval tiež amfetamín a stopové množstvo extázy a bol približne 30% čistoty. Z údajov získaných z testu realizovanom 1 hodinu po začatí vyplýva, že počas stanoveného času sa koncentrácia metamfetamínu nemení, resp. klesne maximálne o 13%. Rovnaký trend pozorujeme aj pri testoch vykonaných po 24 hodinách, kde sa pri analyzovaní anaeróbneho kalu s prídavkom roztoku metamfetamínu koncentrácia zníži z pôvodných 7 700 000 ng/l na 7 100 000 ng/l. Pri ostatných vzorkách z kanalizačného aj anaeróbneho kalu koncentrácia metamfetamínu zostáva aj po 24 hodinách nemenná. Viacero odborných štúdií zaoberajúcich sa podobnou problematikou poukazuje na tendenciu metamfetamínu odbúrať sa pri nízkych koncentráciách približne do 1μg/l s účinnosťou až do 80% [1,2]. Pri našom experimente sme však pracovali s vyššími koncentráciami, ktoré sa môžu dostávať do kanalizácie v blízkosti miest ilegálnej výroby drog. V takýchto výrobách tiež vznikajú iné toxické látky, ktoré môžu potenciálne inhibovať biodegradáciu metamfetamínu v kanalizácii.

Záver

Cieľom našej práce bolo sledovať správanie sa ilegálnej drogy metamfetamín v anaeróbnych podmienkach kanalizácie. Experiment sa realizoval umiestnením kalu z čistiarne odpadových vôd mesta Bratislava do anaeróbneho reaktora, simulovaním podmienok kanalizácie a následným uskutočnením genetických testov na určenie jeho mikrobiálneho zloženia a 24 hodinových kinetických testov na zistenie odbúrateľnosti vysokých koncentrácií (1 mg/l) metamfetamínu v kanalizácii. Výsledky vykonaných testov dokazujú, že schopnosť metamfetamínu sa biologicky odbúrať pri daných vysokých koncentráciách signifikantne klesá, čo môže byť zapríčinené napríklad prítomnosťou toxických látok vznikajúcich pri výrobe ilegálnych drog, ktoré inhibujú biodegradačné procesy.

Literatúra

1. Li, J.; Gao, J.; Thai, P.K.; Sun, X.; Mueller, J.F.; Yuan, Z.; Jiang, G. Stability of Illicit Drugs as Biomarkers in Sewers: From Lab to Reality. *Environ. Sci. Technol*. **2018**. 52(3): 1561-1570.
2. Wang, Z., Z. Xu, X. Li, Biodegradation of methamphetamine and ketamine in aquatic ecosystem and associated shift in bacterial community. *J. Hazard. Mater*. **2018**. 359: 356-364.

METABOLITY FTALÁTŮ A LÁTKY DINCH V MOČI MATEK A DĚTÍ

Lucie Horáčková, Kateřina Urbancová, Jana Pulkrabová

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

lucka.horackova@seznam.cz

Úvod

Estery kyseliny ftalové neboli ftaláty jsou látky, které se používají jako změkčovadla plastů. Jejich uplatnění je velice rozsáhlé, jsou používány v širokém spektru oblastí, jako např. domácnost, zemědělství ale i průmysl (obaly, léky, dětské hračky, automobily a stavební materiály). S rozvojem využívání plastů a rozsáhlým aplikováním ftalátů se tyto látky stávají globálními kontaminujícími látkami životního prostředí. Z důvodu slabé kovalentní vazby aditivního změkčovadla plastů na polymer, může snadno dojít k jejich uvolnění z materiálů, kde byly ftaláty použity, k jejich následnému, průniku do životního prostředí a poté k expozici lidského organismu. Lidský organismus je těmto látkám vystavem třemi různými expozičními cestami, a to požitím, inhalací a stykem s pokožkou. Některé ftaláty mají teratogenní, karcinogenní a mutagenní účinky nebo mohou působit jako endokrinní disruptory. Z těchto důvodů byly některé estery ftalátů zakázány, což vedlo k zavedení nových plastifikátorů, jako di-iso-nonyl 1,2-cyklohexan dikarboxylát (DINCH), jejichž nepříznivý vliv na lidský organismus dosud nebyl prokázán [1], [2], [3], [4].

Experimentální část

Vzorky moči testované v rámci této práce, byly získány ve spolupráci s Ústavem experimentální medicíny AV ČR na projektu Qualitas. Bylo odebráno 660 vzorků od matek a jejich novorozenců z Českých Budějovic a Mostu v letech 2016 a 2017. Z časových důvodů bylo zatím zanalyzováno pouze 130 vzorků moči matek a jejich novorozenců z Českých Budějovic. V moči bylo sledováno 18 různých metabolitů ftalátů a 4 metabolity látky DINCH. Analytická metoda zahrnovala enzymatickou hydrolýzu s následným naředěním hydrolyzovaného vzorku methanolem. Identifikace a kvantifikace cílových analytů byla realizována pomocí ultra-účinné kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC-MS/MS).

Výsledky a diskuze

Validovanou metodou bylo analyzováno 18 metabolitů ftalátů a 4 metabolity látky DINCH ve 130 vzorcích moči matek a jejich novorozenců z Českých Budějovic. Medián koncentrace cílových analytů v moči matek byl přibližně 2x vyšší v porovnání s jejich novorozenými dětmi. Také se lišil profil hledaných látek. Dominantním metabolitem ftalátů u matek byl monobutyl-ftalát (MBP) a nejčastěji vyskytujícím se metabolitem látky DINCH ve vzorcích moči byl karboxy-iso-nonyl cyklohexan-1,2-dikarboxylát (cx-MINCH). Dominantním metabolitem u novorozenců byl monoisobutyl-ftalát (MiBP) a nejčastější metabolit DINCH se shodoval s nálezy u matek. Metabolit mono-iso-nonyl cyklohexan-1,2-dikarboxylát (MINCH), primární metabolit látky DINCH, nebyl detekován v žádném vzorku moči. Limit kvantifikace byl 0,15 – 0,40 $ng.ml^{-1}$ moči, resp. 150 – 400 $ng.g^{-1}$ kreatininu. Výtěžnost se pohybovala v rozmezí 60 – 126 % a opakovatelnost

od 1 do 14 %. Výsledky byly porovnány se získanými daty z předchozích analýz a s nálezy těchto látek publikovaných v odborných článcích z celého světa z let 2010-2018.

Závěr

130 vzorků moči matek a děti ze Českých Budějovic bylo analyzováno na přítomnost 18 metobolitů ftalátů a 4 metabolity látky DINCH. Do budoucna je plánováno zanalyzovat všechny dostupné vzorky moči matek a jejich novorozených dětí z Českých Budějovic a Mostu a data porovnat s výsledky analýzy těchto látek v předchozím projektu, kde byly analyzovány vzorky moči matek a jejicj novorozených dětí z Českých Budejovic a Karviné.

Literatura

[1] M. Ejaredar, E. C. Nyanza, K. Ten Eycke, and D. Dewey, "Phthalate exposure and childrens neurodevelopment: A systematic review," *Environ. Res.*, vol. 142, pp. 51–60, 2015.

[2] R. Dong *et al.*, "Food consumption survey of Shanghai adults in 2012 and its associations with phthalate metabolites in urine," *Environ. Int.*, vol. 101, pp. 80–88, 2017.

[3] A. B. Singer, M. S. Wolff, M. J. Silva, A. M. Calafat, and S. M. Engel, "Prenatal phthalate exposures and child temperament at 12 and 24 months," *Neurotoxicology*, vol. 62, pp. 248–257, 2017.

[4] L. L. Jia, X. Y. Lou, Y. Guo, K. S. Y. Leung, and E. Y. Zeng, "Occurrence of phthalate esters in over-the-counter medicines from China and its implications for human exposure," *Environ. Int.*, vol. 98, pp. 137–142, 2017.

BIOLOGICKÁ METÓDA ODSTRAŇOVANIA ŽELEZA ZO ZMESY HLINITOKREMIČITANOV

Filip Polák[a], Martin Urík[a], Marek Bujdoš[a], Kim Hyunjung[b]

[a] Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4
[b] Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

fillip.a.polak@gmail.com

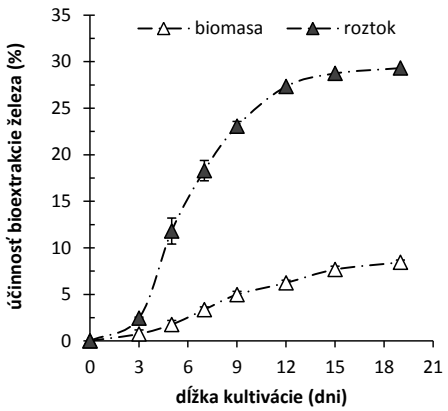
Technologické postupy úpravy/spracovania surovín vplyvom metabolickej aktivity resp. mikrobiálnych metabolitov si získali počas rokov značnú pozornosť [1-3]. Z toho dôvodu sme v tejto práci hodnotili možnosť využitia mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* ako potenciálnej metódy pri odstraňovaní železa zo zmesy hlinitokremičitanov.

Za účelom hodnotenia vplyvu mikroskopickej huby na bioextrakciu železa z hlinitokremičitanov sme do 100 ml Erlenmayerových baniek pridali 1 g substrátu, uzavreli zátkou z buničinovej vaty a sterilizovali v autokláve pri zvýšenom tlaku a teplote 20 min. Aby sme zamedzili možnej mikrobiálnej kontaminácii, banky sme druhý deň ešte raz sterilizovali. Po vychladnutí sme následne pridali 50 ml upraveného živného média podľa Andersena a kol. [4] a inokulovali spóry *Aspergillus niger*. Kultiváciu sme uskutočňovali v statických podmienkach, bez prístupu svetla 19 dní pri 25°C.

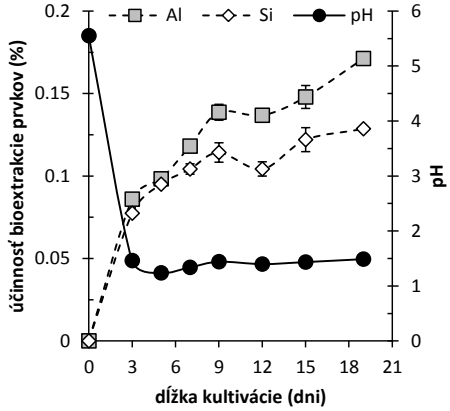
Efektivitu bioextrakcie železa sme hodnotili pomocou plameňovej absorpčnej atómovej spektrometrie (Perkin Elmer 1100, USA) vo filtrovanom živnom médiu a v rozloženej biomase každé 2 - 3 dni, v závislosti od rastového štádia huby. Za účelom lepšieho pochopenia bioextrakcie sme pomocou kapilárnej izotachoforézy (Villa Labeco, Slovensko) rovnako stanovovali v každej vzorke prítomnosť a koncentráciu organických kyselín. Organické kyseliny totiž môžu výrazným spôsobom prispievať k extrakcii železa, pretože v prírodných podmienkach mikroorganizmy tieto organické zlúčeniny produkujú práve za účelom získavania anorganických mikro- a makronutrientov [5-7].

Napriek tomu, že kmene druhu *Aspergillus niger* sú charakteristické schopnosťou produkovať kyselinu šťaveľovú a citrónovú v desiatkach mmol.L^{-1} [8] počas nášho experimentu nepresiahla koncentrácia kyseliny šťaveľovej 30 µmol.L^{-1} a kyselina citrónová nedosiahla limit kvantifikácie. Tento efekt zrejme zapríčinil nadbytok nutrientov, ktoré mala huba k dispozícii zo živného média. Z tohto dôvodu predpokladáme že mobilizácia 29,3 % spolu s akumuláciou 8,4 % z celkového obsahu železa (**Obr.1**) bola zapríčinená v dôsledku pôsobenia kyslého pH. *Aspergillus niger* udržiaval produkciu H^+ katiónov na dostatočne vysokej úrovni, pretože pH živného média počas experimentu nepresiahlo hodnotu 1,5 (**Obr.2**). Nízka bioextrakcia hliníka a kremíka (**Obr.2**) rovnako nasvedčujú dominantný vplyv H^+, pretože pôsobenie organických kyselín by malo za následok rozklad hlinitokremičitanov čo by sa prejavilo zvýšenými obsahmi týchto prvkov v médiu.

Na základe našich pozorovaní má v našom procese najvýraznejší vplyv aktivita H^+ katiónov, tá vedie k zvýšeniu mobility železa čo napomáha pri jeho prestupe do média alebo biomasy čím ho huba odstraňuje z hlinitokremičitanov.



Obr. 1 Časová závislosť bioextrakcie železa do roztoku v dôsledku pôsobenia *Aspergillus niger* a akumulácia do biomasy



Obr. 2 Vplyv metabolickej aktivity *Aspergillus niger* na bioextrakciu prvkov a extracelulárne pH

Poďakovanie
Táto práca bola podporená grantom UK/120/2018, projektom VEGA 1/0146/18 a bilaterálnym projektom medzi Slovenskom a Južnou Kóreou SK-KR-18-0003.

Literatúra

[1] Kolenčík M., Urík M., Bujdoš M., Gardošová K., Littera P., Puškelová L., Gregor M., Matúš P.: Chem. Listy *107*, 182 (2013).
[2] Kolenčík M., Urík M., Štubňa J.: Chem. Listy *108*, 1040 (2014).
[3] Natarajan K. A.: T Indian I Metals *69*, 15 (2016).
[4] Andersen M. R., Lehmann L., Nielsen J.: Genome Biol *10*, R47 (2009).
[5] Uroz S., Calvaruso C., Turpault M.-P., Frey-Klett P.: Trends Microbiol *17*, 378 (2009).
[6] Liaud N., Giniés C., Navarro D., Fabre N., Crapart S., Gimbert I. H., Levasseur A., Raouche S., Sigoillot J.-C.: Fungal Biology Biotechnol *1*, 1 (2014).
[7] Nwoke O. C., Diels J., Abaidoo R., Nziguheba G., Merckx R.: Afr J Biotechnol *7*, 3620 (2008).
[8] Polák F., Urík M., Bujdoš M., Uhlík P., Matúš P.: J Inorg Biochem *181*, 162 (2018).

INKAPSULÁCIA ŽELEZANOV- STABILITA TÝCHTO MATERIÁLOV AŽ PO DOBU ICH APLIKÁCIE

Bc. Martina Galovičová, Ing. Marianna Czölderová, PhD.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity , Radlinského 2101/9 Bratislava

martina3galovic@gmail.com

Úvod

Voda tvorí približne dve tretiny zemského povrchu a je neodmysliteľnou súčasťou života na tejto planéte. K jednej z jej najdôležitejších vlastností patrí jej čistota resp. kvalita. Na kvalitu vody je v dnešnej dobe braný čoraz väčší dôraz, o čom svedčia aj legislatívne opatrenia vydané Európskou úniou (EÚ). Zákony a smernice vydávané EÚ sa pravidelne upravujú a dopĺňajú o zistené a sledované látky, ktoré predstavujú potenciálne environmentálne riziko. Aj takýmto spôsobom sa snaží ľudstvo napredovať na ceste ku zachovaniu vody s vysokou čistotou a kvalitou.

Vývoj vedy, techniky a najmä technológií, ich napredovanie a implementácia do bežného života so sebou prinášajú aj ďalšie znečistenia a kontaminanty, ktoré sa pomaly stávajú bežnou súčasťou životného prostredia. Tieto kontaminanty sa dostávajú nielen do vodného prostredia rozličnými cestami a môžu mať nepriaznivé účinky na rôzne organizmy, či už rastlinného, živočíšneho druhu ale aj na ľudí. Medzi látky kontaminujúce vodné prostredie patria napríklad zbytky liečiv, drog, priemyselných chemikálií, hormónov, produktov osobnej starostlivosti, súhrnne označovaných ako mikropolutanty. Keďže v súčasnosti počas konvenčného čistenia odpadových vôd na čistiarňach odpadových vôd nedochádza k dostatočnému odstráneniu a degradovaniu týchto mikropolutantov, dochádza k ich úniku do vodného prostredia. Aj keď sa spomínané látky nachádzajú vo vodnom prostredí v nízkych koncentráciách, o ich trvalom účinku na živé organizmy sa vedú nielen vo vedeckých kruhoch často búrlivé diskusie a rozsiahle štúdie.

Existuje viacero procesov, ktoré je možné použiťna odstránenie a degradovanie spomínaných mikropolutantov s vysokou účinnosťou. Častým problémom pri ich zavádzaní do reálnych prevádzok čistiarní odpadových vôd je ich finančná nákladnosť. Taktiež vysoká variabilita druhu a koncentrácií mikropolutantov vo vodách neuľahčuje jednoznačné určenie procesu, ktorý by bol univerzálny pre všetky zlúčeniny. Preto je potrebné naďalej vyvíjať ale aj intenzifikovať možné spôsoby odstraňovania mikropolutantov, ktoré by pomohli s odpoveďami na tieto otázky.

Železany sa ponúkajú ako odpoveď, i keď ich výroba je stále veľmi nákladná. Ich oxidačné, ako aj koagulačné a dezinfekčné účinky sú výbornými vlastnosťami, ktorými by mal hľadaný proces disponovať. Pri ich aplikácií dochádza ku rozpadu na produkty, ktoré nie sú nebezpečné pre životné prostredie a ľahko sa odstraňujú. Železany je potrebné správne skladovať, keďže na vzduchu veľmi ľahko oxidujú a degradujú. Preto sa hľadajú spôsoby ako zamedziť prístupu vzduchu resp. vzdušnej vlhkosti k nim až po dobu ich aplikácie. Kapsulácia železanov je sľubným spôsobom, ktorý by mohol udržať stabilitu železanov až po dobu ich použitia.

Experimentálna časť

Kapsule 3 typov materiálov (kapsule typu 00 z hydroxypropylmetylu, kapsule typu 00 zo želatíny, 3D tlačou vyrobené kapsule z PVA) boli plnené pomocou dávkovača železanmi a následne boli v prípade hydroxypropylmetyl celulózy a želatíny manuálne uzavreté. Kapsule vyrobené na 3D tlačiarni boli po nadávkovaní uzavreté tepelne – nahriatím vršku kapsule a následným pritlačením na vrchné hrany kapsule. Obsah železanov v jednotlivých kapsulách bol najviac 4/5 objemu kapsuly.

V kapsuliach rozpustených v 10M roztoku NaOH sme následne pomocou UV spektrofotometra pri vlnovej dĺžke 510 nm stanovili množstvo železanov.

Výsledky a diskusia

Stabilita nami pripravených kapsulovaných železanov bola sledovaná počas 30 dní. Stabilita železanov kapsulovaných v komerčne dostupných kapsliach z hydroxypropylmetyl celulózy a želatíny klesla (tak isto referenčnej vzorky železanov) pod 40% už po prvých 4 dňoch experimentu. Zatiaľ čo referenčná vzorka nekapsulovaných železanov podľahla degradácii už v 8. deň, železany kapsulované v komerčne dostupných kapsliach mali úroveň čistoty cca 10%. Táto hodnota klesla na 0 v cca 15.deň. Na druhú stranu železany obsiahnuté v nami na 3D tlačiarni vyrobených PVA kapsulách si počas prvých 23 dní udržali stabilitu cca 90% a táto hodnota klesla v priebehu ďalších 6 dní len o 30%. Relatívne vysoká hodnota stability železanov (~60%, 30deň) v nami vyrobených PVA kapsulách súvisí so vzájomnou inertnosťou PVA materiálu a železanov a ďalej s vlastnosťami PVA materiálu, ktorý železany chráni pred vplyvom okolitých podmienok (najmä vlhkosťou). Železany kapsulované v tomto materiále podliehajú degradácii nižšou rýchlosťou ako železany kapsulované v komerčne dostupných kapsliach či nekapsulované železany. Komerčne dostupné kapsule z hydroxypropylmetyl celulózy a želatíny pravdepodobne nezabraňujú prístupu vzdušnej vlhkosti a taktiež môže dochádzať k interakcii týchto materiálov so železanmi.

Metódami kapsulácie železanov a ich stabilitou sa zaoberá veľmi málo vedeckých štúdií. Nami vyrobené PVA kapsule sú vo vode rozpustné, čo umožňuje ich využitie v procesoch čistenia odpadových vôd ale tak isto môžu nájsť uplatnenie v širšom zábere procesov riešenia environmentálnych záťaží – napr. pri ich aplikácii in situ.

Záver

Zabezpečenie kvalitnej pitnej vody je cieľom krajín po celom svete. V EÚ ochranu vôd zabezpečujú rôzne smernice, ktoré sa aktualizujú a dopĺňajú v rámci niekoľkých rokov. Mikropolutantny ako jeden z faktorov znečistenia vôd predstavujú ohrozenie kvality vody pre budúce generácie. Jeden z možných spôsobov čistenia odpadových vôd sú železany. Vďaka ich vysokému redoxnému potenciálu sú využívané ako oxidačné činidlo, ktoré má koagulačné a dezinfekčné vlastnosti. Na druhej strane je toto dôvodom ich nízkej stability na vzduchu a problémom s tým spojeným ako manipulácia, dávkovanie. Preto je táto práca zameraná na možnosť udržania ich stálosti pomocou kapsulácie až po dobu ich aplikácie.

Cieľom práce bolo nájsť vhodný spôsob a materiál na kapsuláciu železanov pre dosiahnutie čo najvyššej stability aj s postupom času. Výsledok experimentu dokázal, že železany kapsulované v nami 3D tlačiarňou vytlačených kapsuliach, dokázali udržať svoju stabilitu počas prvých 23 dní na cca 90%, a počas ďalších 6 dní ich stabilita klesla len o 30%. Železany, ktoré boli kapsulované v komerčne dostupných kapsuliach, či už želatínových alebo metylpropyl celulózových klesli so stabilitou pod 40% už v priebehu 4 dní od začatia experimentu.

Nanočastice, mikroboty a nanomedicína

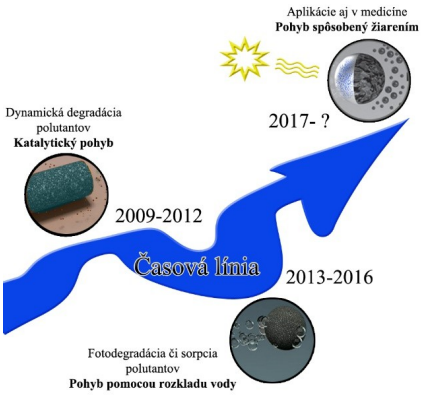
Vladimír Gajdošík, Anna Grenčíková, Tomáš Mackuľak

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

gajdosik.vladimir@gmail.com, anna.grencikova@stuba.sk

Úvod

Dôvodom záujmu o nanomateriály sú ich jedinečné fyzikálne, chemické, optické, elektrické, mechanické, katalytické a magnetické vlastnosti, ktoré je možné využiť napríklad v novo sa tvoriacom odbore - nanomedicíne. Okrem toho majú nanočastice širokú škálu aplikácií v rôznych oblastiach ako je vývoj liečiv a ich kontrolované uvoľňovanie, biotechnológia, poľnohospodárstvo, environmentálna problematika vrátane čistenia vôd. Jednou z možností aplikácie nanočastíc je aj výroba nano a mikrobotov či mikrorobotov. Mikroroboty zaznamenali za posledných desať rokov významný posun v možnostiach ich aplikácií, najmä v oblasti čistenia vôd či nanomedicíny. Ich veľkosť sa pohybuje zväčša od 100 nm a je možné ich rôzne modifikovať.

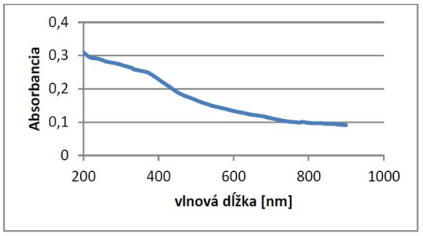


Magnetické oxidy železa sa používajú ako magnetická vrstva pevných diskov, diskiet a kazetových pások. Magnetitové nanočastice však tiež pôsobia ako sorbent pri odstraňovaní toxických kovov z vody, pričom pri sorpcii sú jednoducho separovateľné. Majú antikorózne vlastnosti a používajú sa vo farbách a náteroch. Magnetické nanočastice nachádzajú uplatnenie taktiež v genetickom či tkanivovom inžinierstve, lekárskej diagnostike, vrátane zobrazovacej metódy MRI, hypertermie tumorových ochorení či dodávaní liečiv. Zaujímavosťou je nedávno preukázaný fakt, že magnetitové nanočastice dokážu pozitívne ovplyvniť rast a kvalitu pestovaných plodín. Pre syntézu nanočastíc magnetitu boli vyvinuté mnohé metódy, ktoré zahŕňajú sol-gel proces, spoločné zrážanie, sono-chemickú metóda, hydrotermálne techniky, ultrazvukové ožarovanie, mikroemulznú metódu atď. Všetky tieto fyzikálne a chemické metódy vyžadujú vysoké tlaky a teploty, či prítomnosť toxických chemikálií. V kontraste s uvedenými metódami vystupuje takzvaná biogénna syntéza. Táto syntéza nanočastíc zahŕňa aktivitu živých modelov, ako sú rastliny a mikróby alebo ich extrakty. Mikrobiálna syntéza je časovo náročná a trochu riskantná metóda, pretože zahŕňa udržiavanie mikrobiálnych kultúr v sofistikovaných a aseptických laboratórnych podmienkach. Jednoduchšia je syntéza využívajúca rastliny respektíve ich extrakty, vrátane extraktov z odpadových rastlinných materiálov. Takáto syntéza je bezpečná, netoxická, nákladovo efektívna so stále vysokými výťažkami. V našej štúdii prezentujeme prípravu magnetických nanočastíc s využitím extraktu zo semien rastliny Cannabis sativa a ich charakterizáciu pomocou UV-VIS spektroskopie, XRD analýzy, ZFC/FC merania. Takto pripravené fytogénne nanomateriály je možné následne využiť ako antimikrobiálne činidlo pri dezinfekcii vôd či sorpcii alebo degradácii mikropolutantov.

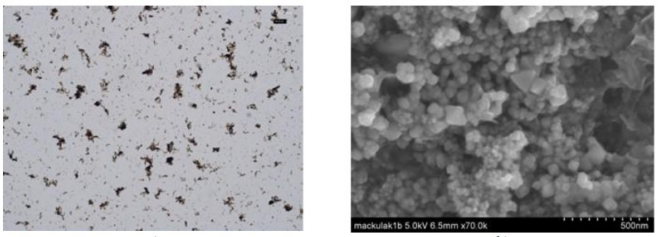
Výsledky a diskusia

UV-VIS spektroskopia

Syntéza magnetitových nanočastíc bola potvrdená UV-VIS spektrálnou analýzou. Spektrum Nanočastíc klesá od 200 nm do 800 nm. Uvedený priebeh popisujú i iné vedecké zdroje. Dôsledná analýza a charakteristika vyrobených nanočastíc je popísaná v prezentácii.



Obr.1. Absorpčné spektrum pripravených nanočastíc



a) b)

Obr. 2. Nanočastíce pod a) optickým mikroskopom (zväčšenie 10x) b) SEM analýza

Okrem charakteristiky boli vyrobené nanočastice skúmané aj ako možný antibakteriálny materiál. Bolo preukázané, že magnetické nanomateriály vykazujú pomerne vysoký stupeň antimiktobiálnej aktivity. Najvyššia účinnosť dezinfekcie použitý reálnej odpadovej vody a to až 98,39 %, bola dosiahnutá pridaním 150 mg nanočastíc. Prídavok už 10 mg nanočastíc dosahuje účinnosť 72,58%.

Záver

V našej štúdii boli zosyntetizované nanočastice vykazujúce magnetický charakter. Metóda ich prípravy pozostáva zo zrážania Fe^{2+} iónov v alkalickom prostredí za prítomnosti extraktívnych látok zo semien rastliny *Cannabis sativa*. Takto pripravené nanočastice sú stabilné a vďaka magnetickým vlastnostiam jednoducho separovateľné. Ich príprava nevyžaduje žiadne toxické rozpúšťadlá ani ekonomicky neatraktívne zlúčeniny. Experimenty skúmajúce antimikrobiálnu aktivitu daných nanočastíc dokazujú ich vysokú účinnosť na vzorke modelovej odpadovej vody.

Za finančnú podporu pri realizácii projektu a možnosť dosahovať originálne výsledky ďakujeme Agentúre pre podporu vedy a výskumu APVV-17-0119, APVV-16-0124, APVV-16-0171, APVV-17-0183 a grantovej schéme na podporu mladých výskumníkov STU v Bratislave: „Mikroplasty a ich účinné odstránenie pomocou progresívnych postupov.“

Literatúra

Wu, M. and S. Huang, *Magnetic nanoparticles in cancer diagnosis, drug delivery and treatment.* Molecular and Clinical Oncology, 2017. **7**(5): p. 738-746.

ELIMINACE SULFONAMIDOVÝCH ANTIBIOTIK Z AKVATICKÉ MATRICE POMOCÍ DŘEVOKAZNÝCH HUB

Petra Suková[1], Adéla Žižlavská[2], Tereza Švestková[1,2], MiladaVávrová[1]

[1] VUT v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 610 00 Brno, ČR
[2]VUT v Brně, Fakulta stavební, výzkumné centrum AdMaS, Purkyňova 139, 612 00 Brno, ČR

xcsukova@fch.vutbr.cz

Úvod

Kontaminace životního prostředí (ŽP) léčivy a jejich rezidui představuje v současné době často diskutovaný problém. Významnými bodovými zdroji kontaminace těmito látkami jsou čistírny odpadních vod (ČOV), kde není možné tyto látky technologickými postupy využívanými na konvenčních ČOV z odpadních vod účinně odstraňovat. Důsledkem toho dochází k průniku těchto látek do recipientu a následně k jejich transportu do dalších složek ŽP. Velmi závažným problémem je kontaminace vod, které jsou využívány jako zdroje pro přípravu pitné vody, přestože jsou zde koncentrace těchto xenobiotik často velmi nízké – v řádech jednotek až desítek ng/l.

V důsledku zvyšujícího se zájmu o problematiku úniku a perzistence xenobiotik vyskytujících se v ŽP, a s tím souvisejícím následným řešením přímých a případných potenciálních negativních následků, jsou v poslední době vyvíjeny a testovány zajímavé alternativní postupy, které by měly být účinnější pro odstranění problémových organických kontaminantů z různých matric ŽP. Bioremediační alternativní techniky se dostávají do povědomí především díky tomu, že jsou v porovnání s běžnými fyzikálně chemickými postupy tzv. „EKO-friendly“. Jednou z těchto netradičních metod je eliminace xenobiotik z různých matric ŽP pomocí enzymatického aparátu zástupců z třídy dřevokazných hub, především hub bílé hniloby [1; 2; 3].

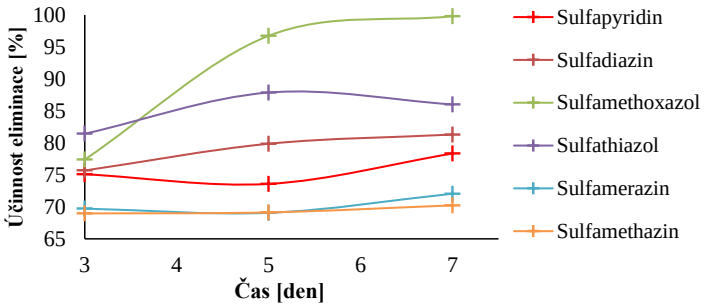
Experimentální část

Cílem experimentální práce bylo vypracovat optimální metodu izolace a stanovení sulfonamidových antibiotik (SA) ze složité akvatické matrice. V rámci mezifakultní spolupráce s Ing. Adélou Žižlavskou z Fakulty stavební VUT Brno byla ověřena účinnost eliminace vybraných antibiotik z akvatické matrice pomocí mycelia dřevokazných hub *Trametes versicolor* kultivovaných na nosiči, který byl připravován technikou 3D tisku z vhodného polymerního materiálu. Tento způsob provedení experimentu, je jedinečný ve způsobu kultivace a formě použití *T. versicolor* a dosud nebyl v odborné literatuře publikován. Na základě výsledků dosažených při primárních experimentech bylo dále nutné navrhnout metodiku dalšího testování tak, aby výsledky dosažené v základním výzkumu byly reprodukovatelné a bylo z nich možné vyvodit relevantní závěry. Ze skupiny SA bylo vybráno šest zástupců (sulfapyridin, sulfathiazol, sulfadiazin, sulfamethoxazol, sulfamethazin, sulfamerazin), pro jejichž izolaci z akvatické matrice byla použita extrakce tuhou fází (SPE); jako finální metoda pro identifikaci a kvantifikaci byla aplikována vysokoúčinná kapalinová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (LC/MS). Kvantifikace analytů byla provedena metodou vnějšího standardu a korigována na výtěžnost deuterovaných standardů sulfathiazolu-d4 a sulfamethoxazolu-d4.

Bylo provedeno několik experimentů eliminace antibiotik z připravené modelové vody (kohoutková voda s přídavkem antibiotik) s různou počáteční koncentrací sulfonamidů. Následně byl proveden také experiment s reálnou odpadní vodou z odtoku ČOV Brno-Modřice, obsahující přídavek standardů antibiotik o koncentraci odpovídající běžně se vyskytujícím koncentracím těchto látek v odpadních vodách (20 μg/l každého antibiotika).

Výsledky a diskuze

Nejsnáze byl při všech experimentech a různých koncentracích eliminován sulfamethoxazol, jehož účinnost odstranění se téměř vždy blížila kompletní eliminaci. Jako nejhůře odstranitelný byl naopak vyhodnocen sulfamethazin. Časovou závislost a celkovou účinnost eliminace jednotlivých antibiotik však nebylo možné jednoduše charakterizovat, protože tyto výsledky byly významně ovlivňovány počátečními podmínkami – koncentrace vybraného sulfonamidu při zahájení testů. Při počáteční koncentraci 100 µg/l v modelové vodě byla účinnost eliminace v krátké době od zahájení testu, s výjimkou sulfapyridinu, poměrně nízká. Nejlepší účinnosti eliminace bylo v tomto případě dosaženo v závěru sedmidenního experimentu. U testů na modelové i odpadní vodě s počáteční koncentrací sulfonamidů 20 µg/l došlo k eliminaci největšího celkového množství antibiotik do tří dnů od zahájení testu. Odpadní voda se zároveň ukázala být vhodným mediem pro kultivaci mycelia, protože pozitivně ovlivnila nárůst biomasy, což mělo pozitivní dopad na účinnost eliminace.



Obrázek: Sedmidenní vývoj účinnosti eliminace 20 µg/l sulfonamidových antibiotik z odpadní vody prostřednictvím enzymatického aparátu T. versicolor

Závěr

Z výsledků primárního výzkumu vyplývá, že navrženou technikou použití mycelia *T. versicolor* je možné eliminovat kontaminanty z vodního ekosystému, z matrice jakou je odpadní voda. Pro podrobnější výsledky, lépe zhodnocující potenciál této metody, však bude nutné provést další opakování testování a rovněž zařadit do metodiky testování proměnné parametry (vliv pH, zkrápění nosičů mycelia, určení letální koncentrace kontaminantů, variace kontaminantů, atd.), což umožní definovat okrajové podmínky praktické aplikace této techniky.

Poděkování

Práce vznikla za finančního přispění projektů specifického výzkumu MŠMT č. FCH-S-18-5331: Znečištění životního prostředí a možnosti eliminace kontaminujících látek; a č. FCH/FSI-J-18-5342: Zhodnocení znečištění vodního ekosystému léčivy nejčastěji aplikovanými v České republice.

Literatura

[1] Lucas, D.; Barceló, D.; Rodriguez-Mozaz, S. *Science of The Total Environment* **2016**, *571*, 909-915.

[2] Rodríguez-Rodríguez, C. E.; Jelić, A.; Llorca, M.; Farré, M.; Caminal, G.; Petrović, M.; Barceló, D.; Vicent, T. Bioresource Technology 2011, 102 (10), 5602-5608.

[3] S., P.; Jelić, A.; Llorca, M.; Farré, M.; Caminal, G.; Petrović, M.; Barceló, D.; Vicent, T. Applied Microbiology and Biotechnology2001, 57 (1-2), 20-33.

ZVYŠOVANIE OBSAHU BIOGÉNNYCH PRVKOV VO VODE V REAKTORE S FLUIDIZOVANOU VRSTVOU

Bc. Adrián Farkaš

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

adrian5854@gmail.com

Úvod

Voda je najrozšírenejšou a najpotrebnejšou zlúčeninou na Zemi. Bez nej by neexistoval život, keďže tvorí asi 75% hmotnosti človeka, je hlavnou zložkou biomasy, tvorí prakticky celú biosféru a je najviac využívanou surovinou v priemysle. Je dokázané, že človek vydrží bez jedla niekoľko týždňov až mesiacov, zatiaľ čo bez vody by nevydržal ani týždeň. Považuje sa za výborné rozpúšťadlo polárnych látok a obsahuje mnoho elementov zemskej kôry, no takisto aj mnoho produktov ľudskej činnosti.

Táto výnimočná látka sa však nikdy nevyskytuje ako chemicky čistá, ale je obohatená o určité minerálne nutrienty. Ak sa tieto prídavné látky nachádzajú vo vode vo väčšom množstve, ide o makronutrienty, napríklad , vápnik, horčík, sodík, chloridy a.i. Tieto zložky sa nachádzajú vo vode v iónovej forme. A práve nízky obsah týchto iónov je nežiadúci, pretože má negatívny vplyv na ľudské zdravie. Štúdie ukazujú vzťah medzi tvrdosťou vody a úmrtiami na kardiovaskulárne ochorenia. Nízkomineralizovaná voda má tiež korozívne vlastnosti, poškodzuje technické armatúry na prepravu vody, spôsobuje koróziu potrubia a agresívne pôsobí na betónové plochy vodojemov. V mojej práci sa budem zaoberať otázkou, ako zvýšiť obsah makronutrientov v nízkomineralizovaných vodách, predovšetkým vápenatých Ca^{2+} a horečnatých Mg^{2+} iónov ako aj možnými surovinami, ktoré by prispeli k obohateniu vody o vápnik a horčík tak, aby sa čo najviac eliminovali negatívne vplyvy týchto vôd.

Experimentálna časť

Experimentálna časť práce bola zameraná na uskutočnenie procesu rekarbonizácie pitnej vody s využitím polovypáleného dolomitu, sadrovca a oxidu uhličitého v reaktore s fluidizovanou vrstvou. Tento reaktor je výhodný z toho dôvodu, že sa minimalizuje doba zdržania vody v reaktore. Ďalšou výhodou je dosiahnutie maximálnej styčnej plochy medzi kvapalnou a tuhou fázou. Tento spôsob významne ovplyvňuje investičné náklady pre dané zariadenie. Reaktor s fluidizovanou vrstvou poskytuje veľký medzifázový povrch a výborný kontakt rekarbonizačného materiálu (PVD,SAD) s upravovanou vodou. Výhodou PVD je jeho vysoká reaktívnosť, kedy sa do upravovanej vody dostáva nielen vápenatá, ale aj horečnatá zložka.

Výsledky a diskusia

Prvou časťou merania bol experiment s PVD vo fluidizovanej vrstve a potom za rovnakých podmienok aj v nehybnej vrstve. Z tohto merania vyplýva, že výhodnejšie je použiť techniku s fluidizovanou vrstvou v procese rekarbonizácie, kedy hodnoty $c(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ dosiahli 26,667 $mmol.l^{-1}$. V prípade nehybnej vrstvy to bolo 20,667 $mmol.l^{-1}$, čo predstavuje zníženie o 23 %. Ďalším dôležitým parametrom je rýchlosť obohacovania vody R vápnikom a horčíkom. V prípade nehybnej vrstvy dosiahla hodnotu R = 0,0392 min^{-1} a pri fluidizovanej vrstve R=0,0441 min^{-1}. Požívali sme dve frakcie PVD. Pri frakcii 1,0-2,0 mm sa nám podarilo dosiahnuť maximálnu koncentráciu $c(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ = 87,5 $mmol.l^{-1}$ počas 128 hodín procesu.

Vyhodnotením parametrov rekarbonizačnej rovnice sme zistili, že vypočítané hodnoty koncentrácii veľmi blízko korelujú experimentálnym hodnotám, nakoľko bola vypočítaná hodnota koncentrácie v tomto čase $c(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ = 88,2 $mmol.l^{-1}$. S frakciou PVD 2,0 - 4,0 mm sme urobili 24 hodinové meranie a dosiahli sme maximálnu koncentráciu $c(Ca^{2+}+Mg^{2+})$=43,5 $mmol.l^{-1}$. Pri rovnakom časovom úseku sa meraním s PVD 1,0-2,0 mm dosiahla o čosi vyššia hodnota $c(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ = 48,5 $mmol.l^{-1}$. Výhodnejšie je použiť PVD 1,0 - 2,0 mm aj z dôvodu, že táto frakcia má väčší špecifický povrch (11,14 $m^2.g^{-1}$ pri prahovej rýchlosti wp = 0,0147 $m.s^{-1}$) ako PVD 2,0 - 4,0 (10,04 $m^2.g^{-1}$ pri prahovej rýchlosti wp = 0,028 $m.s^{-1}$). Pri týchto meraniach bola reakčná zmes sýtená oxidom uhličitým s prietokom Q_{CO2} = 0,54 $l.min^{-1}$ a rýchlosť vody sa pohybovala v blízkosti prahovej rýchlosti fluidizácie (wp = 0,028 $m.s^{-1}$). Kinetika procesu bola rýchla a po 24 hodinách sme pozorovali relatívne vysoké hodnoty koncentrácii biogénnych prvkov v upravovanej vode.Prahovú rýchlosť sme určili aj graficky, pomocou hydraulického merania procesu, w_p = 0,023 $m.s^{-1}$. Rozdiel medzi grafickým odčítaním a vypočítanou hodnotou je 17,8 %. Ak sme použili ako rekarbonizačný materiál sadrovec (SAD) zistili sme, že uvoľňuje viac Ca^{2+} iónov ako PVD, ale menšie množstvo Mg^{2+} iónov a to až dvojnásobne. Zatiaľ čo pri fluidizácii s PVD sa po dobu 24 hodín uvoľnilo do vody 41,5 $mmol.l^{-1}$ horčíka, pri sadrovci to bolo len 21,9 $mmol.l^{-1}$. PVD je výborný donor horčíka a je SAD výborný donor vápnika. Fluidizovanou vrstvou so sadrovcom sa nám podarilo dosiahnuť maximálnu koncentráciu $c(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ = 36 $mmol.l^{-1}$ po dobu 48 hodín.

Záver

Zameraním mojej bakalárskej práce bolo zvyšovanie obsahu biogénnych prvkov (vápnika a horčíka) v pitnej vode, v reaktore s fluidizovanou vrstvou. Táto téma je dosť aktuálna, nakoľko nie v každej geografickej oblasti na Slovensku sa prirodzene vyskytuje voda bohatá na všetky potrebné makronutrienty. Oblasti s vodou chudobnou na obsah vápnika a horčíka sú najmä Vysoké Tatry, Slovenské Rudohorie, oblasť medzi Tisovcom a Zvolenom, severovýchodná časť Slovenska. Ak voda preukázateľne obsahuje málo biogénnych prvkov, predstavuje rôzne riziká, či už zdravotné alebo technologické. Existuje veľmi veľa potvrdených teórií o nepriaznivom vplyve nízkomineralizovaných vôd na ľudské zdravie, najmä v obore kardiovaskulárnych ochorení, ale aj na kovové a betónové potrubia, časti vodojemov, ktorými sa voda transportuje. Takáto voda pôsobí na tieto zariadenia inkrustačne až agresívne, čo negatívne vplýva na kvalitu vody a technologický stav potrubí.

Technológie spracovania dreva a papiera, tlačové technológie

ŠTRUKTÚRA LIGNÍNU POMOCOU HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE SEKUNDÁRNYCH IÓNOV

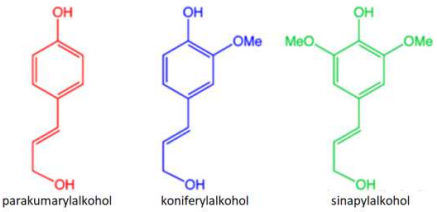
[1]Karina Kulpová, [1,2]Monika Jerigová, [1,2]Dušan Velič

1 Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,
2 Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava

k.kulpova@azet.sk

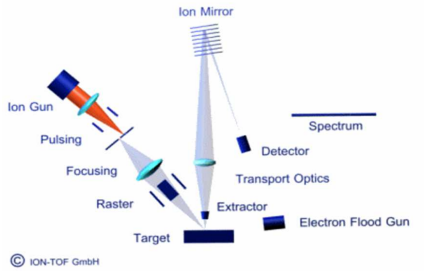
Úvod

Hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry) je analytická fyzikálno-chemická metóda, ktorá analyzuje chemické zloženie povrchu rôznych materiálov. Táto metóda je založená na vyrazení atómových a molekulových iónov pri bombardovaní povrchu pevných látok energetickými primárnymi iónmi. [1] Bombardovali sme rôzne typy technických lignínov a analyzovali ich hmotnostné spektrá, pričom sme sa zameriavali na jeho tri hlavné zložky – **parakumarylalkohol, sinapylalkohol a koniferilalkohol**. Cieľom bolo porovnať čistý a hydrolyzovaný lignín a dokázať podobnosť lignínu s fenolformaldehydovou živicou.



Obr.1: Hlavné zložky lignínu

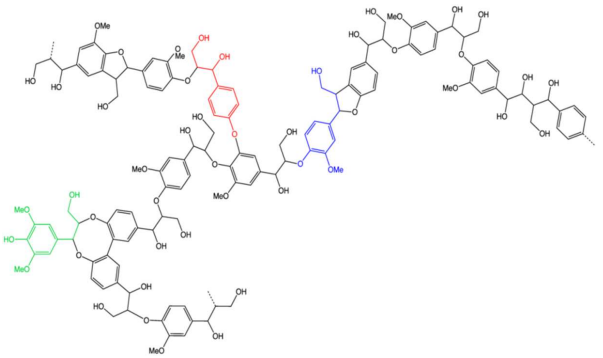
Experimentálna časť



Obr.1: Princíp SIMS

Lignín je zložitá aromatická zlúčenina, tvorená fenolovými heteropolymérmi. Lignín je naviazaný na hemicelulózu a celulózu v dreve v podiele približne 30 %. Jeho polymérny reťazec

obsahuje cez 10 000 podjednotiek. Najväčší potenciál na využitie má technický lignín, keďže vzniká pri procesoch týkajúcich sa spracovania lignocelulózovych látok. Mnoho typov technického lignínu je ľahko dostupných vo veľkých množstvách. Všetky tieto typy lignínov sa líšia zdrojom a separačnými procesmi, z ktorých boli získané, preto je zaujímavé ich detailne skúmať. Vďaka ich rôznym vlastnostiam tak existuje široká škála ich využitia. [2]



Obr.1: Štruktúra lignínu

Výsledky a diskusia

Porovnávali sme hmotnostné spektrá čistého a hydrolyzovaného lignínu v pozitívnej polarite. Pri nízkych hmotnostiach sa vyskytovali zlúčeniny – H^+, CH_3^+, $C_2H_3^+$, $C_2H_5^+$, $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_7^+$, $C_6H_9^+$, $C_7H_{11}^+$, $C_7H_7O_2^+$, $C_9H_{15}^+$, $C_{10}H_{11}O_2^+$, $C_9H_9O_3^+$, $C_9H_{11}O_3^+$,$C_{11}H_{11}O_3^+$, $C_{10}H_{13}O_4^+$,$C_{12}H_{13}O_4^+$. Od hmotnosti 150 m/Z sme zaznamenali píky spomínaných alkoholov a ich zosieťovaných fragmentov s vyššími hmotnosťami. V hmotnostnom spektre fenolformaldehydovej živice sme pri vyšších hmotnostiach mohli pozorovať podobné zosieťované fragmenty ako v prípade vzoriek lignínov.

Záver

V hmotnostných spektrách lignínu nameraných pomocou hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov, boli identifikované jeho očakávané zložky; parakumarylalkohol, koniferylalkohol a sinapylalkohol. Tieto alkoholy boli v meranej vzorke zastúpené v rôznych formách. Podarilo sa nám dokázať podobnosť medzi lignínom a fenolformaldehydovými živicami, pri vyšších hmotnostiach boli píky pre zosieťované fragmenty s vyššími hmotnosťami takmer totožné. Preto je možné časť formaldehydu v živiciach nahradiť lignínom.

Poďakovanie

Poďakovanie za podporu projektu patrí APVV-15-0201 a VEGA 1/0400/16

Literatúra

[1] Aranyosiová, M. Totálna Chemická Analýza Materiálov - Hmotnostná Spektrometria Sekundárnych Iónov. *ChemZi* **2006**, *2*, 52-53.
[1] Vishtal, A.; Kraslawski, A. Challenges in Industrial Applications of Technical Lignins. *BioResources* **2011**, *6*, 3547-3568.

PRÍPRAVA ADHEZÍV NA BÁZE LIGNÍNU

Lukáš Mareček

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

marecek.lukas@gmail.com

Úvod

Biomasa ako širokospektrálna surovina zahrňujúca rastlinné či živočíšne materiálové zdroje, sa využíva v rôznych oblastiach priemyslu a neustále sa uvádzajú do výroby jej nové spôsoby využitia či lepšie postupy jej spracovania. Práve preto je tento výskum zameraný na využitie týchto zdrojov a to konkrétne využitie čierneho lúhu, odpadového materiálu z výroby buničiny, z ktorého sa dá získať lignín. Lignín je surovina resp. aromatická zlúčenina, nachádzajúca sa hlavne v drevinách, slúžiaca na ochranu pred škodcami a taktiež poskytuje mechanickú pevnosť pletivám rastlín. Lignín sa dá v priemysle využiť na množstvo účelov ako napr. stabilizátor, kopolymér, aditívum, adhezívum. Práve pre jeho využitie v oblasti adhezív, kde je možné jeho prospešné využitie pre priemysel v tejto oblasti, pretože by poskytoval bohatý a obnoviteľný zdroj ekologickej náhrady syntetických súčastí lepidiel. Táto práca sa zaoberá využitím lignínu v oblasti adhezív potrebných na lepenie drevených dýh, konkrétne preglejok, jeho izoláciou z čierneho lúhu a jeho začlenenie do obsahu syntetických adhezív, za účelom zredukovať používanie syntetických látok. Hlavným cieľom bolo vytvoriť adhezívum s prídavkom lignínu, ktoré by malo také adhezívne vlastnosti, ktoré je porovnateľné s lepivými vlastnosťami (adhézne/kohézne, trecie sily) syntetických adhezív používaných bežne v priemysle. [1-2] [5]

Experimentálna časť

Na to, aby sa dal lignín využiť ako adhezívum, je potrebné ho najskôr získať. Z hľadiska použitia odpadových materiálov pri výrobe buničiny, sa lignín získal z čierneho lúhu. Keďže získaný lignín ako taký, je heterogénny a má rozdielne vlastnosti v závislosti od pôvodnej suroviny, na kvalifikovanie jeho vlastností sa použili dva druhy čiernych lúhov (jeden z papierne z Olšian a druhý z celulózky Bukóza). Získané ligníny z týchto lúhov sa analyzovali, aby sa zistila ich odlišnosť a vlastnosti dôležité pre použitie v priemysle – lepenie preglejok. Na jednotlivé analýzy sa použilo niekoľko vzoriek lignínu alebo zmesí lepidla na získanie hodnoverných výsledkov. Najdôležitejší výsledok pri analýze vlastností lignínov bola ich TGA analýza, ktorá sa vykonala aj na lepiace zmesi kvôli zisteniu ich termických stabilít. [3] Kvôli nečistotám (anorganické látky), ktoré sa v ligníne nachádzali vo vyššom množstve a ovplyvňovali tak aj TGA analýzu lignínu, sa uskutočnila purifikácia oboch typov lignínu. Táto úprava mala za následok zníženie obsahu anorganických látok a pozitívny vplyv na tepelnú odolnosť lignínov počas termolýzy. Po vykonaní týchto analýz sa lignín zakomponoval do PVAc lepidla pri dvoch percentuálnych prídavkov a to 5 %, 15 % prídavok lignínu, pochádzajúci z oboch čiernych lúhov. Taktiež sa aplikovala referenčná vzorka PVAc lepidla bez pridania lignínu, aby sa výsledky analýz síl lepených spojov drevených dýh dali porovnať a kvalifikovane vyhodnotiť. Po vytvorení týchto zmesí sa vykonala na nich TGA analýza. Ďalším krokom boli pripravené vzorky zlepených dýh s použitím vytvorených zmesi lepidiel a referenčnej vzorky pri určitom tlaku, čase a teplotách na test pevnosti spojov drevených dýh. Analýza prebehla na test šmykových síl a síl v ťahu jednotlivých zlepených spojov, z ktorých sa vychádzalo, či cielené zníženie obsahu syntetického lepidla na lepenie dýh za prírodný lignín

spôsobilo pevnejší spoj pri lepení a výrobe preglejok a tým zlepšenie vlastností použitého lepidla. [4-5]

Výsledky a diskusia

Podľa už spomenutých postupov sa dané výsledky vyhodnocovali. Najdôležitejší výsledok pri analýze vlastností lignínov bola ich TGA analýza, ktorá sa vykonala aj na lepiace zmesi. Z výsledkov vyšiel tepelne odolnejší lignín „Olšany“ ako lignín „Bukóza“, pretože teplota pri najväčšej rýchlosti degradácie je vyššia, aj celkový úbytok počas termolýzy je nižší u tohto lignínu. Purifikácia mala za následok zníženie obsahu anorganických látok a pozitívny vplyv na tepelnú odolnosť lignínov počas termolýzy. Daný vplyv je preukázateľný na vyšších teplotných hodnotách, kedy lignín začal degradovať, ale aj vyššia teplota najväčšej rýchlosti degradácie. Po vytvorení zmesí lepidiel sa vykonala na nich TGA analýza. Z jej výsledkov vyplýva, že lignín priaznivo pôsobí na tepelnú odolnosť lepidla, čo je značne poukázané zvyšujúcou sa teplotou, pri ktorej zmes degraduje, ale aj pri celkovom úbytku. Celkový úbytok sa znižuje pridaním lignínu. Ďalším krokom bolo vyhodnotenie testu pevnosti zlepených spojov. Analýza prebehla na test šmykových síl a síl v ťahu testovaných spojov zlepených dýh, z ktorých vyplýva, že cielené zníženie obsahu syntetického lepidla na lepenie dýh za prírodný lignín malo za príčinu zvýšenie lepivých vlastností pre oba typy lignínov. Rozdiel pri použití odlišných typov lignínov je v podmienkach. Lignín „Bukóza“ je možný optimálne použiť pri lisovacej teplote 140 °C s oboma prídavkami a lignín „Olšany“ je použiteľný pri lisovacej teplote 50 °C s 5 % prídavkom lignínu. Tlak a čas pre oba typy lignínov je totožný. Pri týchto podmienkach sa so zvyšujúcim prídavkom lignínu zvyšuje trend sily pevnosti lepených spojov.

Záver

Cieľom tejto práce bolo vytvoriť vhodnú náhradu podielu lepidla potrebného na výrobu preglejok, ktorého syntetická časť je tvorená lepidlom polyvinylacetátového charakteru. Náhrada spočíva vo výmene syntetického lepidla za lepidlo založeného na prírodnej báze, teda využitím lignínu, ktorého je možne využiť na adhezívne účely. Dospelo sa k záveru, že oba typy lignínov sú využiteľné ako aditívum pri výrobe preglejok.

Poďakovanie

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. Riešenie tejto práce bolo realizované aj vďaka podpore v rámci riešenia projektu APVV 0850-11, APVV-14-0393 a APVV-15-0052, financovaných Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, Slovensko.

Literatúra

[1] Blažej, A.; Šutý, L.; Košík, M.; Krkoška, P.; Golis, E. *Chémia dreva*, ALFA: Bratislava, 1975.
[2] Blažej A.; Košík, M. *Fytomasa ako Chemická Surovina*, VEDA: Bratislava, 1985.
[3] Ház A. Termická Degradácia Lignínov. Dizertačná práca, Slovenská Technická Univerzita, Bratislava, Slovenská republika, 2014.
[4] Paterson, R. J. *Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy*, UK ed.;Nova Science Pub Inc: New York, 2012.
[5] Mansouri, N.-E. E.; Pizzi, A.; Salvado, J. Lignin-based Polycondensation Resins for Wood Adhesives. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *103*, 1690–1699.

ŠTÚDIA ZÁMENY ANIONICKÝCH FARBÍV PRI FARBENÍ PAPIERA V HMOTE

Terézia Hasaliková

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

t.hasalikova@gmail.com

Úvod

Primárnym cieľom predkladanej práce bolo navrhnúť receptúru na farbenie nového tmavočerveného odtieňa, ktorý by mala papiereň SHP Slavošovce a.s. vyrábať pre spoločnosť IKEA. Vzorová farba je v CIE $L^*a^*b^*$ priestore zadefinovaná nasledovne:

$$L^* = 33{,}68;\ a^* = 33{,}68;\ b^* = 8{,}44.$$

Na farbenie „tissue" papiera sa používajú hlavne priame anionické farbivá, pričom výsledná farebnosť sa hodnotí pomocou farebného priestoru CIE $L^*a^*b^*$, ktorý v roku 1976 zadefinovala Medzinárodná komisia pre iluminácie. V tomto farebnom priestore je každá farba zadefinovaná 3 parametrami. Dva z nich nám hovoria o farebnom odtieni a jeden o svetlosti (1). Mieru veľkosti farebného rozdielu medzi predlohou a vzorkou udáva **celková farebná diferencia ΔE** (2)**.**

Experimentálna časť

Všetky experimentálne práce boli realizované počas letnej praxe v laboratóriu na kontrolu kvality v SHP Slavošovce, a. s. v Slavošovciach. Papierovina, ktorú sme používali na farbenie bola pripravená zmiešaním rozvláknenej bielenej buničiny obsahujúcej dlhé vlákna od spoločnosti SÖDRA (65 %) a rozvláknenej bielenej sulfátovej eukalyptovej buničiny obsahujúcej krátke vlákna od spoločnosti MontesdelPlata (35 %). Obe rozvláknené buničiny sme odobrali priamo z výrobnej linky v SHP Slavošovce. Pri farbení sme používali výlučne priame anionické farbivá, ktoré boli dodané firmou Cromatos s. r. l. a firmou Archroma.

Počas farbenia papieroviny sme používali bežné laboratórne sklo ako sú kadičky, pipety a byrety. Na hodnotenie farby papiera sme používali Datacolor ELREPHO, spektrofotometer pre papierenský priemysel (3). Farbu sme vyhodnotili ako vyhovujúcu, ak bola $\Delta E < 2$.

Papierovinu sme farbili vždy v dvoch krokoch. Najskôr sme použili roztoky práškových farbív a následne sme papierovinu dofarbovali roztokmi tekutých farbív. Pri dofarbovaní sme upravovali pomery použitých farbív, na základe výslednej farebnosti predchádzajúcej vzorky. V prvej časti experimentu sme určovali účinnosť receptúr, ktoré navrhli spoločnosti Cromatos a Archroma. Na základe výsledkov sme potom navrhli vlastnú receptúru výberom farbív od oboch spoločností.

Výsledky a diskusia

Receptúra dodaná firmou Cromatos odporúča na farbenie papiera použiť: pri farbení buničiny počas rozvlákňovania 1,4 % Cartacrom Red GTN 150 % pwd., 1,05 % Cartacrom Red F3B pwd. a 0,7 % Cartacrom Bordeaux SD pwd. Množstvo fixačného prostriedku na uvedené množstvo farbív je 2,7 %. Na druhú časť farbenia budú podľa receptúry potrebné farbivá Cartacrom Red 3BN liq. (približne 0,7 %), Cartacrom Blue 3RFN liq. (približne 0,36 %) a 1,5 % fixačného prostriedku. Pri prvej sérií farbení sme dodržali pôvodnú receptúru, s tým, že sme obmieňali pomery použitých

farbív. Požadovanú farebnosť sme však nedosiahli. Uskutočnili sme aj ďalšie tri série farbení, pričom sme používali aj iné farbivá od spoločnosti Cromatos. Nakoľko však cieľom bolo overiť pôvodnú receptúru Cromatos, sme sa po 4 sériách farbení rozhodli tieto skúšky ukončiť s konštatovaním, že pôvodná receptúra je nevyhovujúca.

Podľa receptúry Archroma by mal byť výsledný odtieň dosiahnutý použitím dvoch farbív: Cartasol Red 7BFC powder (5,00 %) a Cartasol Red 3BFN liquid (5,80 %) a 10,00 % fixačného prostriedku Cromafix PCN liq. V našich podmienkach sme uskutočnili 2 série farbení podľa receptúry Archroma. S pôvodnou receptúrou sme farebnosť nedosiahli, ale po pridaní žltého farbiva Cartasol Yellow 6GFN liq. a modrého farbiva Cartasol Brilliant Blue GNC liq. sa nám to podarilo. Celkové farebné diferencie, ktoré sme dosiahli sa pohybovali v rozmedzí od 1,00 po 1,50.

Pri návrhu vlastnej receptúry sme začali s výberom vhodných práškových farbív. Od firmy Archroma sme zvolili farbivo Cartasol Red 7BFC pwd. a od firmy Cromatos farbivá Cartacrom Red F3B pwd. a Cartacrom Bordeaux SD pwd. Následne sme papier dofarbovali farbivami Cartasol Red 3BFN liq., Cartasol Bril. Blue GNC liq., Carta Yellow RS liq. a Cartasol Yellow 6GFN liq. Z pomerov farbív použitých pri vzorke s najnižšou ΔE sme potom vychádzali pri prevádzkových skúškach. Dosiahli sme farebnosť papiera definovanú v CIE $L^*a^*b^*$ priestore nasledovne: $L^* = 32,77$; $a^* = 32,33$ a $b^* = 7,39$. Celková farebná diferencia bola $\Delta E = 1,94$.

Záver

Primárnym cieľom tejto práce bolo navrhnúť novú receptúru na farbenie papiera v hmote. Pri dosahovaní tohto cieľa sme sa postupne zoznamovali s technológiou výroby „tissue“ papiera farbeného v hmote. Následne sme overovali receptúry dodané firmami Cromatos a Archroma.

S pôvodnou receptúrou Cromatos sme neboli schopný ani po niekoľkých sériách farbení dosiahnuť požadovanú farebnosť. Pri overovaní receptúry od firmy Archroma sme konštatovali, že pôvodná receptúra bola nevyhovujúca. S úpravami pomerov farbív sme nakoniec požadovanú farebnosť papiera dosiahli.

Na základe výsledkov z farbení podľa receptúr Cromatos a Archroma sme navrhli vlastnú novú receptúru, v ktorej sú použité farbivá od oboch spoločností. S touto receptúrou sme v laboratórnych podmienkach relatívne rýchlo dosiahli požadovanú farebnosť papiera. Počas prevádzkových skúšok kedy sa farbilo v rámci červeného farbiaceho cyklu, sme navrhnutú receptúru vyskúšali. Prizvaný technik zo spoločnosti IKEA odsúhlasil nami navrhnutú receptúru podľa, ktorej sa bude vyrábať „tissue“ papier farbený v hmote. Tento papier bude ďalej upravovaný na trojvrstvové obrúsky s rozmerom 40x40cm a distribuovaný spoločnosťou IKEA.

Literatúra

[1] Vik, M. *Základy Měření Barevnosti 1*, 1. vyd.; Technická univerzita v Liberci: Liberec, 1995.
[2] Gómez-Polo, C.; Munoz, M. P.; Luengo, M. C. L. et al. A Comparison of the CIElab and CIEDE2000 Color Difference. *J. Prosthet. Dent.* **2015**, *115*, 65-70.
[3] Anonym. *Datacolor ELREPHO User's Guide;* Part No. 4230-0398M; Datacolor: Luzern, CH, 2005.
[4] Clark, M. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing Volume 1*, 1st ed.; Woodhead Publishing: Cambridge, 2011.
[5] Blažej, A.; Krkoška, P. *Technológia Výroby Papiera*, 1. vyd.; ALFA: Bratislava, 1989.
[6] Ladd-Franklin, C. *Colour and Colour Theories*. 1st ed.; Routledge: Abingdon, 1999.

IZOLÁCIA LIEČIVÝCH LÁTOK POMOCOU SUPERKTIRICKEJ EXTRAKCIE S CO_2

Lenka Filipová, Petra Strižincová

Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva celulózy a papiera, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

lenkafilipova60@gmail.com

Úvod

Na Slovensku lesy pokrývajú 40 % územia. Najzastúpenejšou ihličnatou drevinou je smrek obyčajný, ktorého zastúpenie je v súčasnosti len okolo 26,8 %, pretože v roku 2004 postihla naše lesy kalamita, ktorá spôsobila premnoženie lykožrúta smrekového zodpovedného za odumieranie aj zdravých stromov. Cieľom tejto práce bola izolácia a identifikácia chemických zlúčenín nachádzajúcich sa v extrakte zdravej smrekovej kôry a v extrakte smrekovej kôry napadnutej drevokaznými škodcami a využitie týchto látok vo farmaceutickom priemysle. [1]

Experimentálna časť

Práca bola realizovaná na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave. Objektom skúmania bola kôra zo zdravých a napadnutých stromov smreka obyčajného pochádzajúca z plochy Tatranského národného parku (TANAP), Tichá dolina.

Vzorka bola spracovaná superkritickou extrakciou s použitím CO_2 , pričom ako co-solvent bolo použité nepolárne rozpúšťadlo n-hexán. Pri práci boli použité nasledovné podmienky extrakcie: teplota 68,5 °C, tlak 6073 PSI (42 MPa) a doba extrakcie 50 minút. Extrakty sa následne modifikovali použitím vybraných derivatizačných činidiel za účelom získania čo najpresnejších obrazov o zložení extraktov. Konkrétne sa použili dve alkylačné derivatizačné činidlá N,N-dimetylformamid-dimetylacetát (DMF-DMA) a trimetylsulfónium hydroxid (TMSH) a jedno silylačné činidlom N,O-bis-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA). Metódou plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou sa identifikovali zlúčeniny vo všetkých vzorkách derivatizovanej aj nederivatizovanej, zdravej a napadnutej smrekovej kôry. [2]

Výsledky a diskusia

Na základe získaných výsledkov bolo vyhodnotené, že viac lipofilných zlúčenín bolo identifikovaných v extraktoch izolovaných z napadnutej kôry smreka obyčajného v porovnaní so zložením extraktov zo zdravej kôry.

Pri porovnávaní látok použitím rovnakého derivatizačného činidla v napadnutej a zdravej kôre (pri všetkých činidlách), bolo zistené, že jednotlivé zlúčeniny sa nachádzajú len v napadnutej alebo len v zdravej vzorke kôry. Okrem toho tieto zlúčeniny majú podobné bioaktívne vlastnosti, ako napríklad protizápalové, antiseptické, mikrobiálne, insekticídne, ale aj veľké množstvo látok s toxickými vlastnosťami zameranými na ničenie larválnych zárodkov škodcov. Niektoré látky boli získané len za použitia konkrétneho činidla, ako napríklad S- indacén alebo 2(heptyloxykarbonyl) benzoová kyselina pri činidle BSTFA. [3-4]

Z kôry sa získali aj vysoko cenné chemické zlúčeniny z hľadiska farmaceutického využitia, ako napríklad sklareolid, o ktorom je známe na základe literárnych poznatkov, že inhibuje rast rakovinových buniek či γ- sitosterol, ktorý má preukázané antidiabetické účinky, znižuje cholesterol a má aj ochranné účinky pôsobiace na pečeň. Účinky kyseliny dehydroabietovej sa preukázali ako

inhibičné a antibakteriálne, a sú schopné znížiť hladinu glukózy v krvi. Zlúčenina longifolén má antibakteriálny účinok. Z identifikovaných látok sa v kôre nachádza aj metyldehydroabietát, ktorý má množstvo priaznivých účinkov na ľudský organizmus, ako sú antitumorový, cytotoxický, antimykotický, antibakteriálny, ale aj inhibujúci účinok acetylcholínsterázy.

Identifikovalo sa aj niekoľko látok s potenciálnymi vlastnosťami liečiva podľa metódy QSAR, sú to napríklad metyldehydroabietát, tunbergol a kyselinu metylester 15-hydroxy 7-oxodehydroabietová. [5]

Záver

Podrobným spracovaním a vyhodnotením všetkých výsledkov bolo zistené, že väčšina získaných a identifikovaných zlúčenín vykazovala lipofilný charakter, to znamená, že mnohé látky sa zaraďujú medzi mono-, di- a seskvi- terpény, mastné kyseliny či dusíkaté deriváty alkoholov. Použitím rôznych činidiel sa ukázalo, že výber derivatizačného činidla hrá významnú úlohu a má vplyv na zloženie identifikovaných zlúčenín.

Poďakovanie

Chcela by som poďakovať vedúcej práce Ing. Alexandre Sládkovej, PhD., za odborné rady, konzultácie, podporu a pomoc pri spracovávaní práce. Taktiež sa chcem poďakovať Ing. Petre Strižincovej, za pomoc pri realizácii experimentov. Riešenie tejto práce bolo realizované aj vďaka podpore Agentúry na podporu výskumu a vývoja, Slovensko, v rámci riešenia projektov APVV-11-0850 a APVV-14-0393. Autori ďakujú STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov č.1696.

Literatúra

[1] Zúbrik, M.; Kunca, A. *Hmyz a Huby Našich Lesov*, 1. vyd.; Národné lesnícke centrum: Zvolen, 2011.
[2] Orata, F. Derivatization Reactions and Reagent for Gas Chromatography Analysis. In *Advanced Gas Chromatography.* InTechOpen: London, UK, 2012.
[3] Jablonský, M.; Nosaľová, J.; Ház, A. et al. Phytochemical Analysis of picea Abies Bark Obtained by Accelerated Solvent Extraction. *IJRSR* **2017**, *8*, 16075-16079.
[4] Madanat, H. M.; Antary, T. M. A.; Zarga, M. H. A. Identification and Isolation of the Insecticidal Compounds from Robinia Pseudoacacia L. (Faba Ceae). *Fresen Environ Bull.* **2018**, *27*, 1838-1849.
[5] Sládková, A. Rastlinné Suroviny - Zdroj Cenných Chemických Zlúčenín. Dizertačná práca, Slovenská Technická Univerzita, Bratislava, Slovenská republika, 2017.

UV OFSETOVÁ TLAČ NA METALICKOM SUBSTRÁTE

Martin Hanzel

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej Technickej Univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

matko.hanzel@gmail.com

Úvod

UV ofsetová tlač a UV flexotlač je v súčasnosti pomerne rozšírená najmä v obalovom priemysle. Oproti klasickým tlačovým technikám (ofset, flexo) umožňuje potláčať aj nesavé materiály, akými sú napríklad plastové polymérne fólie. Farby na substráte nezasychajú odparením rozpúšťadla, alebo zapíjaním, ale prebehne vytvrdenie polymerizačnou reakciou, po iniciácií UV žiarením. UV ofsetová tlač je technika tlače z plochy. Tlačové a netlačové miesta sú v jednej rovine a líšia sa rozdielnymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami. Tlačové miesta sú hydrofóbne (prijímajú mastnú farbu) a netlačové sú hydrofilné (prijímajú vlhčiaci roztok). UV flexotlač je technika tlače z výšky. Tlačové miesta sú vyvýšené nad netlačovými a farba sa prenáša len pomocou týchto vyvýšených miest.

Fólie sa vo všeobecnosti považujú za zle potlačiteľné materiály, najmä pre svoje nízke povrchové napätie. Pred samotnou tlačou treba toto povrchové napätie zväčšiť, čo sa zvyčajne realizuje použitím elektrostatického výboja v korónovacom zariadení. Pri potlači na metalickú fóliu sa pred samotnou tlačou na hliníkovú vrstvu aplikuje primer lak. [1, 2]

Experimentálna časť

Námet na túto prácu prišiel od spoločnosti Aluprint s.r.o., Vrútky, kde bola práca aj prakticky zrealizovaná. Pri potlači etikiet na metalickú fóliu sa objavil problém so zlou adhéziou farieb. Výrobky neprechádzali medzioperačnou kontrolou a daný stav bolo treba riešiť. Problém bol identifikovaný ako porucha korónovacieho zariadenia na tlačovom stroji Alprinta 52V. Korónovanie materiálu a nanášanie sa presunulo na stroj novší Alprinta 74V. Z dôvodu zmeny technológie bolo potrebné určiť niektoré parametre tlače.

Úlohou tejto práce bolo určiť vhodné nastavenie koróny, tak aby sa dosiahlo požadované povrchové napätie pre vhodné prijímanie primer laku, a tiež určiť vhodný nános primer laku. Otestovalo sa niekoľko nastavení koróny a 2 rôzne nánosy primer laku (320 lpcm/4,5 cm3/m2 a 220 lpcm/7,5 cm3/m2). Určenie výkonu koróny prebehlo po konzultácií s technológom a strojmajstrom. Následne sme merali povrchové napätie na vzorkách nepotlačenej fólie a fólie po korónovaní nanesení primer laku. Meranie sa uskutočnilo pomocou sady kalibrovaných testovacích roztokov Acrotest TEST INKS BLUE (podľa normy ISO 8296/DIN 53364). Odobrali sme 5 vzoriek z oboch nánosov primer laku a 1 vzorku nepotlačenej fólie. na každej vzorke prebehlo meranie na 3 rôznych miestach. Použili sa rôzne kalibrované roztoky, reprezentujúce konkrétne povrchové napätie. Potom prebehli merania adhézie na vzorkách fólie s priemer lakom (oba nánosy) a vytlačenej etikety. Adhéziu sme merali pomocou lepiacich pások Tesa 4104 a 3M Scotch, podľa metodiky preferovanej a schválenej zákazníkom. Nalepili sme ich približne v dĺžke 15 – 20 cm diagonálne cez čo najväčší počet tlačových prvkov. Lepiace pásky sme pritlačili palcom a ihneď strhli pod uhlom 160o. Následne sme pozorovali zmeny štruktúry fólie. [3]

Výsledky a diskusia

Výkon koróny sa nastavil po konzultácií s technológom a strojmajstrom tlače. Použil sa maximálny výkon pri ktorom ešte nedochádzalo k bodovému poškodeniu metalickej fólie. Na základe dlhodobých pozorovaní bol tento výkon určený na 1500 W. Použitie nižšieho výkonu by povrch fólie nemuselo dostatočne aktivovať, a preto sme nad testovaním nižších hodnôt výkonu koróny ani neuvažovali. Obsluha tlačového stroja zaznamenávala povrchové napätie každého potlačeného kotúča. Spolu sme získali 24 údajov a všetky spĺňali minimálnu hodnotu povrchového napätia 38 – 40 mN/m. nastavenie koróny teda nebolo potrebné meniť.

Následne sa na fólie nanášal primer lak. Otestovali sme dva spomínané nánosy a na vzorkách fólií sme merali povrchové napätie. Pre zaujímavosť sme odmerali povrchové napätie nepotlačenej fólie. Podľa očakávania bolo menšie ako 34 mN/m (najmenšia hodnota testovacieho roztoku) a ďalej sme ho nezisťovali, nebolo to potrebné. Na každej z 5 vzoriek pre konkrétny nános laku sme vykonali 3 merania, mali sme teda 15 údajov pre oba nánosy. Pre nános 7,5 cm3/m2 sme dosiahli mierne lepšie výsledky. Avšak aj pre nános 4,5 cm3/m2 sme dosiahli výsledky vyhovujúce technologickým požiadavkám. Vybrali sme práve tento nános, aj s prihliadnutím na ekonomické parametre a menšiu spotrebu laku pri tlači.

Ďalším meraným parametrom bola adhézia. Je to jeden z kľúčových výstupných parametrov. Merali sme adhéziu primer laku a adhéziu vytlačenej etikety. Odobrali sme 3 vzorky z oboch nánosov laku aj vytlačenej etikety. Merania pre oba nánosy laku dopadli pozitívne a adhézia k podložke (metalickej fólií) bola väčšia ako k lepiacej páske. Lak sa nevytrhol ani v jednom prípade. Potom sme testovali adhéziu vytlačenej etikety pri použití nánosu 4,5 cm3/m2 primer laku. Bola pozitívna vo všetkých meraniach oboma páskami. V tomto tlačovom nastavení sa teda vytlačila celá zákazka. [3]

Záver

Výkon koróny 1500 W bol určený ako vhodný na zvýšenie povrchového napätia na hodnotu minimálne 38 – 40 mN/m. Ďalším zvyšovaním výkonu by sme dosiahli vyššie hodnoty povrchového napätia, avšak materiál by sa mohol bodovo spáliť. Ako vhodný nános primer laku sme vybrali 320 lpcm / 4,5 cm3/m2, nakoľko materiál dosiahol požadované vlastnosti a je to aj ekonomicky efektívnejšie. Rýchlosť tlače bola určená na 150 m/min a sušenie dvoma UV lampami na 85 % a 100 % výkonu (180 W/cm). Tlač procesných farieb prebehla pri 120 m/min, rovnako ako lakovanie liehovým lakom o nánose 160 lpcm / 9 cm3/m2, ktorý bol sušený v sušiacom tuneli horúcim vzduchom pri teplote 80 OC. [3]

Poďakovanie

Touto cestou by som sa rád poďakoval spoločnosti Aluprint s.r.o., Vrútky, za možnosť realizácie práce v prostredí ich výrobnej prevádzky.

Literatúra

[1] Panák, J. a kol. Polygrafické minimum. 3. vyd. Bratislava: TYPOSET, 2008. ISBN 978-80-970069-0-7

[2] Kaplanová, M. a kol. Moderní polygrafie. 3. vyd. Praha: Svaz polygrafickým podnikatelů, 2012. ISBN 978-80-254-4230-2

[3] Hanzel, M. Zušľachťovanie metalických substrátov pre potlač UV ofsetovou tlačou. Bakalárska práca. Bratislava: SCHK, 2018.

NÁVRH VHODNÉHO SPÔSOBU VALORIZÁCIE RASTLINNÉHO ZVYŠKU PRI SPRACOVANÍ *AGAVE TEQUILANA*

Richard Nadányi

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenia dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

richard.nadanyi@gmail.com

ÚVOD

Agáva je rod jednoklíčnolistových rastlín rastúcich v teplých a vyprahnutých častiach Mexika a juhozápadných krajinách Spojených štátov amerických. Rastlina patrí medzi sukulenty s veľkou ružicou a hustým porastom listov najčastejšie končiacich ostrým tŕňom. Agáva je viacročná rastlina, no každá ružica zakvitne raz a potom odumiera. Niektoré druhy označujeme aj slovami „century plant", t. j. rastlina, ktorá žije veľa rokov. Hlavným účelom pestovania agávy je výroba alkolických nápojov (tequila, mezcal) alebo agávového sirupu. Na výrobu tequily sa spotrebuje najväčšie množstvo vstupnej suroviny - agávy. Práve počas jednotlivých krokov spracovania dochádza k tvorbe vláknitého materiálu - bagasy, ktorá končí ako odpadová surovina bez ďalšieho využitia.

Agávová bagasa vzniká pri mechanicko-chemickom spracovaní rastliny, v ktorom dochádza k premene sacharidického podielu, predovšetkým inulínu, na fruktózu. Následnou extrakciou je získaný sladký podiel, nazývaný „agumiel", ktorý sa ďalej spracováva a fermentuje.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Vláknitý podiel odpadovej suroviny bolo nutné charakterizovať pomocou základných zložiek rastlinného materiálu - popol, holocelulóza, lignín a extrahovateľné látky. Stanovenie popola prebiehalo podľa normovanej metódy NREL/TP-510-42622. Vzorka bola spálená v tégliku a následne vyžíhaná v Mufflovej peci pri teplote 525 °C. Holocelulózu sme stanovovali podľa Jayme-Wiseho metódy, ktorej princípom je pomocou chloritanu sodného a ľadovej kyseliny octovej modifikovať lignín a docieliť jeho rozpustnosť v roztoku. Množstvo lignínu bolo určené dopočítaním z predchádzajúcich hodnôt.

Okrem vyššie spomínaných charakteristík sme stanovili aj percentuálne množstvo extrahovateľných látok. Extrakcia prebiehala pomocou ASE metódy. ASE je skratka pre zrýchlenú extrakciu rozpúšťadlom. Systém organických rozpúšťadiel je používaný na extrakciu analytu pri zvýšenej teplote a tlaku nad 100 psi, za krátky čas a s malým množstvom rozpúšťadla. Môžu byť použité všetky druhy rozpúšťadiel od polárnych až po nepolárne. Stanovenie extraktívnych látok prebiehalo pomocou normy NREL/TP-510-42619. Sekvencia bola nastavená nasledovne: najprv bola uskutočnená extrakcia vodou a následne bola uskutočnená extrakcia 96 % etanolom. Meranie sme realizovali dvakrát. Extrahovaný kvapalný podiel bol ďalej skúmaný pomocou GC/MS.

Plynová chromatografia s hmotnostnou spektrometriou (GC/MS) slúži na separovanie jednotlivých zložiek zmesi (pomocou GC) a identifikáciu týchto zložiek na molekulárnej úrovni (pomocou MS). Kvapalnú vzorku bolo potrebné pripraviť najprv zakoncentrovaním a následnou derivatizáciou. Na derivatizáciu sme použili roztok činidla DMF-DMA v pomere 1:1. Nerozpustný podiel sme pomocou ultrazvukového kúpeľa rozpustili za vzniku číreho roztoku.

Počas nastaveného ohrevu chromatografickej kolóny sme sa dostali na teplotu 300 °C. Finálna teplota bola udržiavaná 6 minút. Sumárny čas celej metódy bol 34 minút. Samotné zlúčeniny boli identifikované na základe zhody hmotnostných spektier s údajmi v elektronických knižniciach NIST.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky analýzy hlavných zložiek boli nasledovné: holocelulóza 67,41 % ± 1,14 %, lignín 28,10 % ± 1,14 % a popol 4,49 % ± 0,30 %. Hodnoty holocelulózy a lignínu sú veľmi blízke hodnotám jednoročných rastlín, ktoré sa momentálne používajú na výrobu papiera, konkrétne sa jedná o ľan a konope (1). Je veľmi pravdepodobné, že holocelulóza, ktorá sa nachádza vo vzorke je poznačená hydrolýzou z procesu výroby tequily. Preto je možné, že aj pevnostné vlastnosti papiera budú horšie oproti vlastnostiam papiera vyrobeného z ľanu alebo konope. Agávovú bagasu je možné použiť na výrobu špeciálnych druhov papiera, ako napr. ručne vyrábaný papier.

Chemické zlúčeniny, ktoré sme stanovili pomocou GC/MS patrili predovšetkým k esterom vyšších mastných kyselín, ako napr. etylester kyseliny palmitovej, etylester kyseliny linolovej alebo metylester kyseliny olejovej. Výsledky z analýzy pomocou GC/MS sme porovnali s dostupnou literatúrou, nakoľko sme sa snažili nájsť možné aplikácie jednotlivých chemických zlúčenín. Z literatúry sme zistili, že väčšina týchto zlúčenín má inhibičné vlastnosti na živočíšne alebo rastlinné bunky. Metylester kyseliny stearovej sa nachádza v látkach nazývaných „antifeedant“, čo sú látky, ktoré negatívne ovplyvňujú živočíchy, ktoré ich požierajú (2). Niektoré zlúčeniny sa v súčasnosti používajú ako prídavky do pesticídov, práve kvôli inhibičným vlastnostiam alebo kvôli ich jedovatosti pre škodcov a parazitov, ktoré sú ekologicky nezávadné (3). Etylester kyseliny linolovej sa používa v opaľovacích krémoch, pretože ovplyvňuje distribúciu melanínu v ľudskej pokožke (4).

ZÁVER

Cieľom práce bolo charakterizovať odpadovú surovinu, ktorá vzniká pri výrobe tequily. Po charakterizácii sme sa pokúsili nájsť využitie agávovej bagasy v priemysle. V experimentálnej časti našej práce sme charakterizovali vzorku cez jej hlavné zložky: popol, holocelulóza, lignín a extrahovateľné látky. Všetky zložky sme stanovovali pomocou normovaných postupov. Výsledky sme porovnali s rastlinami, ktoré sa v súčasnosti využívajú v priemyselnej výrobe, napr. na výrobu papiera. Následne sme konkrétne stanovovali zlúčeniny v extraktoch pomocou GC/MS výsledkom čoho boli údaje o zastúpení týchto látok v jednotlivých fázach. Získané údaje sme porovnali s dostupnou literatúrou a vyhľadali sme konkrétne využitia daných zlúčenín v praxi.

BIBLIOGRAFIA

[1] Dalmay, P.; Smith, A.; Chotard, S. et al. Properties of Cellulosic Fibre Reinforced Plaster: Influence of Hemp or Flax Fibres on the Properties of Set Gypsum. *J Mater Sci* **2010**, *45*, 793-803.
[2] Santana, O.; Reina, M.; Fraga, B. M. et al. Antifeedant Activity of Fatty Acid Esters and Phytosterols from Echium Wildpretii. *Chem. Biodivers.* **2012**, *9*, 567-576.
[3] Ziegelmann, B.; Rosenkranz, P. Pheromone Composition for Treating Varroa Mite Infestation. US9326507B2, May 3, 2016.
[4] Mehta, R. C.; Makino, E. T. H.; Sonti, S. D.; Garruto, J. A. Melanin Modification Compositions and Methods of Use. US8778315B2, July 12, 2012.

INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIA KOMPOZITNÝCH MATERIÁLOV NA BÁZE POLYVINYLCHLORIDU A LIGNÍNU

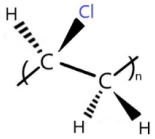
Tatiana Vojteková[1] , Dušan Lorenc[1,2], Dušan Velič[1,2]

[1]Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika,
[2]Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava,

tatiana.vojtekova@gmail.com

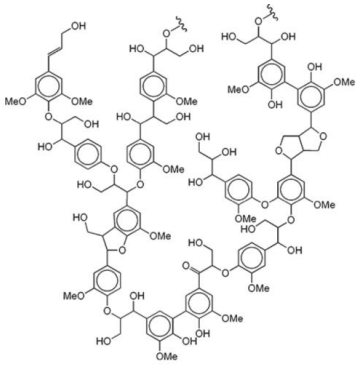
Úvod

Drevoplastové kompozity sú kompozitné materiály, ktoré sú zložené z termoplastických polymérov, ako je polyvinylchlorid a z prírodnej organickej zložky. Hlavným prínosom je monitorovať zloženie týchto materiálov s cieľom budúceho využitia lignínu, ako formu organickej zložky. Lignín ako prírodný polymér má význam pre vývoj ekologickejších materiálov. Na štruktúrnu charakterizáciu týchto látok sme použili infračervenú spektroskopiu s Fourierovou transformáciou (FTIR).



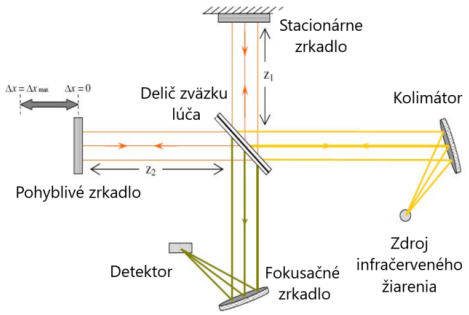
Obr.1: Opakujúca sa jednotka v reťazci polyvinylchloridu

Lignín je komplexný fenolický heteropolymér, ktorý vzniká enzymatickou polymerizáciou 4-hydroxyfenyl propanoidových jednotiek, monolignolov - p-kumarylalkoholu, koniferylalkoholu a sinapylalkoholu.



Obr.2: Štruktúra lignínu

Experimentálna časť



Obr.2: Princíp FTIR-Michelsonov interferometer

Výsledky a diskusia

Určením aktívnych vibračných módov lignínu sa ukázala prítomnosť monolignolov, pričom sa predpokladá najväčšie zastúpenie G (guaiacyl) podjednotiek koniferylalkoholu. Oblasť nižších vlnočtov 1350 cm^{-1} až 700 cm^{-1} je špecifiká pre rôzne druhy lignínov v závislosti od zastúpenia jednotlivých podjednotiek alkoholov p-kumaryl, koniferyl a synapil. V spektrách sa preukázal rozdiel aj medzi lignínom a depolymerizovaným lignínom. Analýza infračerveného spektra drevoplastových kompozitov ukázala príspevok vibračných módov PVC hlavne v oblasti vlnočtov deformačných módov CH_2 a valenčných vibračných módov C-Cl. Pri 877 cm^{-1} boli v spektre identifikované vibrácie aditíva $CaCO_3$.

Záver

V infračervených spektrách boli popísané molekulové vibračné módy polyvinylchloridu a lignínu a tým potvrdené predpokladané zloženie. Preukázali sme využiteľnosť tejto metódy pri určovaní funkčných skupín molekúl čistých látok ako aj zmesí a tým hlavne univerzálnosť pri identifikácii aj neznámych látok. Monitorovaním zloženia drevoplastových kompozitov sa potvrdilo, že sú tvorené organickou a termoplastovou zložkou.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou projektov APVV-15-0201 a VEGA 1/0400/16.

Literatúra

[1] J. L. Wertz, M. Deleu, S. Coppée, A. Richel, Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries. Taylor & Francis Group, 2018, p. 10 – 11, 141-153

[2] J. K. Kim, P. Kaushik, Recent Advantages in the Processing of Wood-Plastic Composites, Springer, 2010, p. 58-77

Výživové aspekty potravín a hodnotenie rizika

CITLIVOST TECHNOLOGICKY NEŽÁDOUCÍCH BAKTERIÍ OCTOVÉHO KVAŠENÍ K SANITAČNÍM PROSTŘEDKŮM POUŽÍVANÝM V NÁPOJÁŘSKÉM PRŮMYSLU

Loupancová Kateřina, Kyznar Jakub, Šviráková Eva

Ústav konzervace potravin, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, Česká republika

loupanck@vscht.cz

Úvod

V nápojářském průmyslu je skupina takzvaných bakterií octového kvašení často spojována s potenciálním mikrobiologickým rizikem, zejména při výrobě nealkoholických ochucených nesycených nápojů na bázi sladké vody, minerální vody nebo sladké syrovátky [1]. Výsledné biochemické produkty metabolismu bakterií octového kvašení mohou vést k různým nežádoucím senzorickým a texturním změnám, např. ke změnám chuti, vůně a viskozity nebo ke vzniku usazenin, zákalů a povrchových biofilmů [2].

Bakterie octového kvašení vykazují dobrý růst v prostředí nutričně bohatém i chudém, v širokém rozmezí kultivačních teplot a hodnot pH. Jsou resistentní k běžně používaným průmyslovým konzervačním prostředkům a na organických i anorganických površích tvoří obtížně odstranitelné biofilmy [3]. V průmyslových výrobnách nealkoholických nápojů jsou pro sanitační procesy vybírány chemické prostředky určené zejména pro použití v systému CIP (Cleaning-In-Place). Jejich typ, teplota a koncentrace účinné látky, včetně způsobu použití jsou individuálně designovány dodavatelem sanitační technologie [4]. Vzhledem k obecně známému faktu, že během čistícího procesu dochází k odstranění 99,99 % přítomných mikroorganismů z výrobního zařízení, je nezbytné, aby byl čisticí proces následován účinnou desinfekcí, během které dojde k eliminaci zbytkové mikroflóry (0,01 %).

Cílem této práce bylo v laboratorních podmínkách uskutečnit testy citlivosti kmenů *Gluconobacter* spp. a *Kozakia* sp. k vybraným sanitačním prostředkům používaným v nápojářské průmyslové praxi s využitím moderních instrumentálních i klasických mikrobiologických metod.

Experimentální část

Během experimentů bylo vyšetřováno celkem 5 sbírkových kmenů *Gluconobacter* spp.: *Gluconobacter albidus* CCM 2365, *Gluconobacter cerinus* (CCM 1792 a CCM 1806^{T}), *Gluconobacter oxydans* (CCM 1772 a CCM 3618) a jeden kmen *Kozakia baliensis* CCM 7137.

Z průmyslově používaných sanitačních prostředků byly pro testování vybrány čtyři čisticí prostředky (z toho dva na bázi kyselin, ve formě roztoku i gelu a dva na bázi alkálií, ve formě roztoku i pěny) a jeden desinfekční prostředek (na bázi kyseliny, ve formě roztoku).

Citlivost testovaných kmenů *Gluconobacter* spp. a *Kozakia* sp. k vybraným průmyslovým sanitačním prostředkům o různých koncentracích byla testována s využitím spektrofotometrické metody (λ = 850 nm) v systému mikrotitračních destiček Epoch 2 (BioTek Instruments, Inc., USA). U buněčných suspenzí byla měřena optická denzita (λ_{850}) v průběhu aerobních dynamicky míchaných kultivací, při teplotě 30 ºC během 60 h (případně i 80 h). Konkrétně byly zjišťovány minimální inhibiční koncentrace (MIC) účinných látek obsažených v jednotlivých sanitačních prostředcích.

Výsledky

V rámci experimentů bylo zjištěno, že se MIC jednotlivých účinných látek nebo směsí účinných látek, obsažených v sanitačních prostředcích a způsobujících inhibici růstu testovaných kmenů *Gluconobacter* spp. a *Kozakia* sp., pohybovaly následovně:

a) v případě čisticího kyselého prostředku (na bázi kyseliny dusičné) v rozmezí hodnot 0,19–0,75 obj. % (jeho výrobce doporučuje pro praxi pracovní koncentraci 0,40–3,10 obj. %),
b) v případě čisticího zásaditého prostředku (na bázi hydroxidu sodného) v rozmezí hodnot 0,02–0,38 obj. % (jeho výrobce doporučuje pro praxi pracovní koncentraci 1,00–3,40 obj. %),
c) v případě čisticího kyselého pěnového prostředku (na bázi kyseliny glykolové) v rozmezí hodnot 0,09–0,38 obj. % (jeho výrobce doporučuje pro praxi pracovní koncentraci 1,00–3,40 obj. %),
d) v případě čisticího zásaditého gelového prostředku (na bázi propan-2-olu + hydroxidu sodného + EDTA) v rozmezí hodnot 0,75–8,00 obj. % (jeho výrobce doporučuje pro praxi pracovní koncentraci 5,00–10,00 obj. %),
e) v případě desinfekčního kyselého prostředku (na bázi peroxidu vodíku + kyseliny peroctové + kyseliny octové) v rozmezí hodnot 0,01−0,38 % obj. (jeho výrobce doporučuje pro praxi pracovní koncentraci 0,03–1,80 obj. %).

Na základě zjištěných výsledků bylo konstatováno, že kmeny *Gluconobacter* spp. a *Kozakia* sp. vykazovaly různou individuální citlivost k testovaným sanitačním prostředkům. Zjištěné MIC konkrétních účinných látek obsažených v jednotlivých prostředcích byly obecně nižší, nebo se nacházely v intervalu doporučených hodnot pracovních koncentrací prostředků používaných v nápojářské praxi v systému CIP.

Závěr

Výsledky této práce mohou být využitelné zejména v nápojářském průmyslu při zajištění zdravotní bezpečnosti, technologické nezávadnosti a standardní jakosti koncových výrobků − nealkoholických ochucených nesycených nápojů, při účinné eliminaci nežádoucích bakterií rodů *Gluconobacter* a *Kozakia* s využitím moderních i klasických mikrobiologických metod.

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] De Roos, J.; de Vuyst, L. Acetic acid bacteria in fermented foods and beverages. Curr. Opin. Biotechnol. **2018**, 49, 115–119.
[2] Ashtavinayak, P.; Hill, A. E. Gramnegative bacteria in brewing. Adv. Microbiol. (Irvine, CA, U.S.) **2016**, 6, 195–209.
[3] Azeredo, D.; Alvarenga, V.; Sant'ana, A.; Sabaa Srur, A. An overview of microorganisms and factors contributing for the microbial stability of carbonated soft drinks. Food Res. Int. **2016**, 82, 136–144.
[4] Bremer, P.; Fillery, S.; McQuillan, A. Laboratory scale Clean-In-Place (CIP) studies on the effectiveness of different caustic and acid wash steps on the removal of dairy biofilms. Int. J. Food Microbiol. **2006**, 106, 254–262.

Kustovnice čínská – oblíbená „superpotravina“ s residui pesticidů

Bc. Václav Kadlec

Ústav analýzy potravin a výživy, Fakulta potravinářské a biochemické technologie,

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28, Praha 6, Česká republika

Kadlecv@vscht.cz

Úvod*:*

V posledních letech lze pozorovat v rámci běžné tržní sítě značnou změnu v rozmanitosti nabízených komodit. V místech, kde se v minulosti nacházely pouze brusinky a hrozinky, dnes můžeme spatřit ovoce, o němž se před lety mluvilo jedině v cestovatelských kuloárech. Tyto nové druhy se stále častěji stává součástí běžné diety některých jedinců. Spolu s nárůstem spotřeby daného produktu, v tomto případě kustovnice čínské (*lycium barbarum),* narůstá též riziko spojené s jejich konzumací. Zvýšené riziko se váže u kustovnice čínské k četnému užití pesticidů při pěstění.

Podíváme-li se na tuto komoditu do hlášení Systém rychlého varování pro potraviny a krmiva (RASFF), tak celkové hlášení 32 případů od roku 2010 ohledně problematiky s residui pesticidů nevypadá dramaticky. Při podrobnějším studiu lze však zjistit, že většina z těchto hlášení byla spojena s nálezy rezidui pesticidů, jež nemají autorizaci pro evropský trh, zejména se jedná o karbofuran a propargit. Jejich problematičnost lze zdůvodnit např. nízkou akutní referenční dávkou, která pro karbofuran dosahuje 0,00015 mg/kg.

Experimentální část

V rámci této práce bylo testováno zatížení rezidui pesticidů u 10 vzorků sušené kustovnice čínské zakoupených v běžné tržní síti ČR. Pět z těchto vzorků bylo certifikováno značkou „Produkt ekologického zemědělství“.

Pro účely extrakce bylo užito metody disperzní extrakce tuhou fází, tzv. metody QuEChERS. Separace a identifikace byly provedeny pomocí instrumentace ultravysokoúčinné kapalinové chromatografie s následnou tandemovou hmotnostní spektrometrií s trojitým kvadrupolem. Metoda byla testována a validována pro 341 jednotlivých reziduí pesticidů.

Pro účel validace byly připraveny tři sady záměrně kontaminovaných vzorků, a to na hladinách 0,004 mg/kg, 0,04 mg/kg a dále sada kalibračních matričních standardů. Sledovanými charakteristikami byly lineární rozsah, limit kvantifikace (stanoven jako nejnižší bod lineárního rozsahu), opakovatelnost a výtěžnost.

Výsledky a diskuse

Prvním krokem této studie byla validace metody. Opakovatelnost, vyjádřená jako relativní směrodatná odchylka, byla dle doporučení dokumentu SANTE/11813/2017

požadována v rozmezí 0 –20 %, což bylo splněno všemi analyty s výjimkou cypermethrinu (RSD 45 %). Výtěžnost by dle dokumentu SANTE/11813/2017 měla být v rozsahu 70 – 120 %. Tento požadavek nebyl splněn pro acetamiprid, cypermethrin, difenoconazol a spirotetramat. S výjimkou cypermethrinu bylo možné díky přijatelné hodnotě RSD užít korekci výsledků na výtěžnost.

Vyhodnocení dat probíhalo pomocí softwaru Agilent MassHunter, za využití kalibrační sady a vnitřního standardu trifenylfosfátu pro korekci nepřesnosti přidaného objemu acetonitrilu.

Celkově bylo nalezeno 27 různých pesticidů, přičemž nejvíce zatížené vzorky obsahovaly 23 residuí. Po zohlednění rozšířené nejistoty měření, standardně uváděné 50 %, bylo po porovnání naměřených dat s hodnotami maximálních limitů reziduí (MLR), upravených příslušným procesním faktorem o hodnotě 5 pro sušené plody, určeno překročení MLR pro karbofuran ve 2 vzorcích.

Získaná data byla dále statisticky zpracována za využití dalších údajů získaných z analýz provedených na Ústavu analýzy potravin a výživy při VŠCHT.

Závěr

V rámci této práce bylo stanoveno překročení MLR ve dvou vzorcích. Vzorky s certifikací bio byly znatelně méně zatížené residui pesticidů.

Z celkových 53 vzorků, jejichž výsledky stanovení byly k dispozici, bylo pouhých 10 residuí prostých, ve 14 z těchto vzorků došlo minimálně v jednom případě k překročení hodnot MLR, zbylé vzorky obsahovaly residua pesticidů v rozmezí od 1 do 27 jednotlivých residuí.

STANOVENÍ CHLOROVANÝCH PARAFÍNŮ V ROSTLINNÝCH OLEJÍCH POMOCÍ GC-HRMS

Denisa Turnerová, Jakub Tomáško, Michal Stupák, Jana Pulkrabová

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

denisa.turnerova@seznam.cz

Chlorované parafíny (CP) neboli polychlorované n-alkany jsou látky, které patří do skupiny perzistentních organických polutantů (POP). CP se dělí na základě délky svého uhlíkatého řetězce do tří skupin na chlorované parafíny s krátkým řetězcem (SCCP, C_{10-13}), chlorované parafíny se středně dlouhým řetězcem (MCCP, C_{14-17}) a chlorované parafíny s dlouhým řetězcem (LCCP, C_{18-30})[1]. SCCP s více než 48% zastoupením chlóru byly v roce 2017 zapsány do Stockholmské konvence, která zakazuje jejich použití s možnými výjimkami[2]. V důsledku uvolňování těchto látek do životního prostředí v posledních několika desetiletích jsou CP široce rozšířeny, včetně míst, kde nikdy nebyly používány. CP se akumulují v různých složkách životního prostředí. Dle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (IARC) se jedná o potenciální lidské karcinogeny (skupina 2B)[3]. Nejčastěji se tyto látky v průmyslu používají jako retardéry hoření a změkčovadla plastů, zejména polyvinylchloridu (PVC). Chlorované parafíny se středně dlouhým řetězcem a dlouhým řetězcem jsou do budoucna možnou alternativou v používání legislativně omezovaných SCCP [4].

V rámci této studie byly analyzovány rostlinné oleje zakoupené v tržní síti České republiky (olivové n=7, řepkové n=9, slunečnicové n=10, kokosové n=15, arašídové n=2, rýžový, z pšeničných klíčků a z kukuřičných klíčků) na obsah SCCP a MCCP. Cílové látky byly ze vzorků olejů izolovány pomocí gelové permeační chromatografie (GPC) s gelem Bio Beads S-X3 a mobilní fází cyklohexan ethyalcetát (1:1, *v/v*). Následně byly CP stanoveny pomocí plynové chromatografie s vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií v módu negativní chemické ionizace (GC-NCI-HRMS). Kvantifikace těchto látek je velice náročná z důvodu existence tisíců izomerů a kongenerů, které se nedají chromatograficky rozseparovat a nedostatku vhodných standardů na trhu[5].

Tato metoda použitá v experimentální části byla validována a výtěžnost pro jednotlivé analyty se pohybovala mezi 77 - 110 % a opakovatelnost vyjádřená jako relativní směrodatná odchylka (RSD) se pohybovala od 3 - 18 % u SCCP a MCCP. Tyto hodnoty splnily požadavky Evropské komise, která udává rozmezí výtěžnosti mezi 70 - 120 % a RSD by neměla přesáhnout 20 % [6]. Hodnota limitu kvantifikace (LOQ) pro SCCP byla 10 ng/g oleje a pro MCCP byla 20 ng/g oleje. Metoda byla také úspěšně ověřena v rámci mezilaboratorního testu pro stanovení SCCP a MCCP v kokosových tucích organizovaného Evropskými referenčními laboratořemi ve Freiburgu (z-skóre se pohybovaly mezi - 0,3 a 1,2).

V rámci experimentální části této studie byl stanoven obsah SCCP a MCCP ve 48 rostlinných olejích. Ve 28 vzorcích olejů byly detekovány SCCP a ve 24 vzorcích byly detekovány MCCP, v 10 vzorcích byly kvantifikovány jak SCCP, tak i MCCP. Koncentrace CP (suma SCCP a MCCP) v olivových olejích se pohybovaly od <LOQ do 558 ng/g oleje, v řepkových olejích od <LOQ do 32 ng/g oleje, v kokosových tucích od <LOQ do 296 ng/g oleje a v slunečnicových olejích od <LOQ do 543 ng/g oleje. Nejvíce kontaminovaným vzorkem byl olivový olej původem z Tuniska, který obsahoval 322 ng/g oleje SCCP a 236 ng/g oleje MCCP. Vzorek oleje z této země byl bohužel jediný, tudíž nebylo možné posoudit, zda se jedná o ojedinělý případ. Nízké nálezy byly pozorovány

u řepkových olejů, u kterých bylo detekováno mnořství CP s výjimkou jednoho vzorku pod LOQ nebo nebyly vůbec detekovány. Nejčastěji kontaminované vzorky byly kokosové tuky, ve kterých obsahy CP nedosahovaly takových extrému jako například u olejů slunečnicových. Medián nálezů SCCP u kokosových tuků byl 10 ng/g tuku a 31 ng/g tuku pro MCCP (pro srovnání medián koncentrací u slunečnicových olejů je jak pro SCCP tak pro MCCP pod hodnotou LOQ), u hodnot pod LOQ byla pro výpočet mediánu brána hodnota ½ LOQ. Kontaminace analyzovaných olejů na základě počtu kontaminovaných vzorků se pohybovala v následujícím pořadí: kokosový > olivový > slunečnicový ≈ řepkový. Kontaminace olejů je možná především koloběhem látky v životním prostředí, do kterého vstoupí z místa jejich použití. CP byly nalezeny ve vodě[7], v půdách[8] a dle[9] byly CP detekovány i v olejninách, kdy i po rafinaci byly v olejích CP detekovány.

Literatura

1. Boer, J. d., *Chlorinated paraffins*. 2010; Vol. 10.
2. Convention, S. http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx (citováno 21.10.2018).
3. Page, U. S. E. P. A. H. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/sccps_ap_2009_1230_final.pdf (citováno 21.10.2018).
4. Bayen, S.; Obbard, J. P.; Thomas, G. O., Chlorinated paraffins: a review of analysis and environmental occurrence. *Environ Int* **2006,** *32* (7), 915-29.
5. Xia, D.; Gao, L.; Zheng, M.; Tian, Q.; Huang, H.; Qiao, L., 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), 7601-9.
6. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. http://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmplt_article.asp?CntID=727 (citováno 21.10.2018).
7. Sun, R.; Luo, X.; Tang, B.; Chen, L.; Liu, Y.; Mai, B., Bioaccumulation of short chain chlorinated paraffins in a typical freshwater food web contaminated by e-waste in south china: Bioaccumulation factors, tissue distribution, and trophic transfer. *Environ Pollut* **2017,** *222*, 165-174.
8. Bogdal, C.; Niggeler, N.; Gluge, J.; Diefenbacher, P. S.; Wachter, D.; Hungerbuhler, K., Temporal trends of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in Swiss soils. *Environ Pollut* **2017,** *220* (Pt B), 891-899.
9. Cao, Y.; Harada, K. H.; Liu, W.; Yan, J.; Zhao, C.; Niisoe, T.; Adachi, A.; Fujii, Y.; Nouda, C.; Takasuga, T.; Koizumi, A., Short-chain chlorinated paraffins in cooking oil and related products from China. *Chemosphere* **2015,** *138*, 104-11.

ZHODNOCENÍ MÍRY KONTAMINACE MYKOTOXINY V KUKUŘIČNÝCH VÝROBCÍCH URČENÝCH PRO RŮZNÉ VĚKOVÉ SKUPINY DĚTÍ

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

Spolupráce se ***Státním veterinárním ústavem v Praze***
Sídlištní 136/24,
165 03 PRAHA 6 – Lysolaje

Ing. Jan Rosmus, Ing. Přemysl Skočdopol

mari.glushenko@mail.ru

Úvod

V současné době se neustále zvyšují obavy vyplývající z rizik způsobených mikrobiologickými původci v potravinách. Tato hrozba nabývá pak zvláštního významu především ve spojitosti se zranitelnějšími skupinami spotřebitelů, jako jsou např. kojenci, malé děti či staří lidé. (Assuncao, 2016) Obecně jsou malé děti a kojenci považovány za mnohem náchylnější k různým toxinům než dospělí. Tato skutečnost vyplývá především z jejich nižší tělesné hmotnosti a tedy míry spotřeby potravin na hmotnostní jednotku ve srovnání s dospělými, rychlého metabolismu a nedostatečně vyvinuté schopnosti detoxikace. Z těchto důvodů je kvalitě a především chemické bezpečnosti potravin určených pro tuto spotřebitelskou skupinu věnována největší pozornost kontrolních orgánů a jsou jim přidělovány nejpřísnější maximální limity. Ovšem i přes přísnou kontrolu je stále pravděpodobné, že potraviny, určené pro dětskou výživu, mohou být kontaminovány nebezpečnými chemickými látkami, např. mykotoxiny (Pereira, Fernandes et al., 2015).

Mykotoxiny jsou toxikologicky důležité sekundární metabolity mikroskopických vláknitých hub, které mohou významně negativně ovlivňovat zdraví zvířat i lidí. Strukturně se jedná o výrazně chemicky diferencovanou skupinu sloučenin s pestrou škálou možných akutních, sub-akutních a především chronických dopadů na konzumenta. (Assuncao, R., et al., 2018) Dietární expozice slouží jako hlavní zdroj příjmu mykotoxinů do lidského organismu. Běžnými potravinářskými komoditami obsahujícími mykotoxiny jsou především cereálie, ovoce, zelenina, ořechy, sušené ovoce, káva, kakao, koření, olejnatá semena či luštěniny (Jha, 2015). Podle statistik organizace pro výživu a

zemědělství (FAO = Food and Agriculture Organisation), je každoročně zaznamenáván globální výskyt mykotoxinů až ve 25 % obilovin včetně kukuřice. (FAO, 2013)

Experimentální část

Experimentální část studie byla založena na zhodnocení míry kontaminace mykotoxiny ve 33 vzorcích s kukuřičným základem. Především se jednalo o 15 vzorků kukuřičných křupek, které si získaly velkou oblibu u malých dětí jako primárních konzumentů, dále 5 vzorků snídaňových cereálií ve formě kukuřičných lupínků, 5 vzorků kukuřičných chipsů, 4 vzorky křehkých kukuřičných plátků a po dvou vzorcích kukuřičných těstovin a kukuřičných polent. Veškeré výrobky byly zakoupeny v roce 2018 v rámci české spotřební sítě. Pro extrakci mykotoxinů z kukuřičných vzorků byly, ve spolupráci se Statním veterinárním ústavem v Praze, použity postupy přípravy vzorků akreditované laboratoře. K vlastní analýze 11 mykotoxinů v kukuřičných výrobcích byla využita kapalinová chromatografie nejen ve spojení se stále častěji využívanou hmotnostně-spektrometrickou detekcí (HPLC-MS/MS), ale i ve spojení s běžně užívanou fluorescenční detekcí (HPLC- FLD). Kromě zhodnocení míry kontaminace mykotoxiny byly zjištěné nálezy také porovnávány s platnými legislativními limity.

Výsledky a diskuze

Z celkem 33 testovaných kukuřičných výrobků byly přítomny mykotoxiny ve 12 z nich (36 %). Konkrétně bylo detekováno 6 mykotoxinů z celkem 11 stanovovaných (55 %). Jednalo se o aflatoxin B1 (AFB1), deoxynivalenol (DON), fumonisin B1 a B2 (FB1 a FB2), T-2 toxin (T-2) a zearalenon (ZEA). Koncentrace DON, stanovená u 5 kukuřičných výrobků, a to u vzorků č. 1,3,5,7,20, byla v rozmezí 102-212 µg/kg. Hladiny FB1, který byl nalezen u čtyř vzorků (vz. č. 4, 16, 17, 22), byly v rozmezí 101 až 942 µg/kg. Vzorek č. 22, ve kterém byl přítomen FB1 v nejvyšším množství (942 µg/kg) obsahoval rovněž 194 µg/kg FB2, tzn, v sumě 1 136 µg/kg. Koncentrační hladina ZEA detekovaného ve vzorku č. 20 dosáhla hodnoty 12,4 µg/kg. V jednotkách µg/kg byl detekován také analyt T-2, a to konkrétně u vzorků č. 28 a 31 s nálezy 8,3 a 9,7 µg/kg. Nejnižší koncentrace byly zaznamenány u AFB1, který se vyskytoval u tří vzorků (vz. č. 12, 16 a 17) v koncentračním rozmezí 0,08-0,64 µg/kg. Získané výsledky byly vztaženy k legislativě platné v rámci ČR (nařízení komise ES č. 1881/2006 v konsolidovaném znění a doporučení komise ze dne 27. 3. 2013) a zhodnoceny vzhledem k stanoveným maximálním limitům pro danou skupinu komodit. Z testovaného souboru vzorků, měly pouze 4 z nich na obalu uvedené přímé určení pro malé děti, ačkoliv u mnoha dalších výrobků především kukuřičných křupek byly na obalech obrázky s dětskou tématikou, které by mohly snadno zmást nakupujícího rodiče. Konkrétně se jednalo o vzorky č. 23, 24 a 25 a u žádného z těchto vzorků nedošlo k překročení žádného legislativního limitu. U ostatních vzorků došlo k překročení legislativního limitu pouze jednou, a to pro sumu FB1 a FB2 u vzorku kukuřičných křupek č. 22, kde bylo detekováno 1 136 µg/kg, tedy o 336 µg/kg více než je stanoveno pro kukuřičné svačinky a o 136 µg/kg více než je stanoveno pro ostatní kukuřičné potraviny.

.

Závěr

Cílem této práce bylo zhodnocení úrovně mykotoxinové kontaminace v souboru vzorků zakoupeném v roce 2018 na českém trhu, který čítal 33 vzorků na bázi kukuřice. Sledována byla přítomnost 11 toxikologicky významných mykotoxinů v daných produktech a 6 z nich bylo ve

výrobcích opravdu přítomno na koncentračních hladinách od 0,08 – 942 µg/kg. Zjištěné pozitivní nálezy byly vztaženy k existujícím platným legislativním limitům, podle kterých bylo zjištěno v jednom případě překročení maximální hodnoty pro sumu FB1 a FB2, ovšem s přihlédnutím k nejistotě výsledku daný vzorek předpisům vyhovoval.

Literatura

Assuncao, R., et al. (2018). "Portuguese children dietary exposure to multiple mycotoxins - An overview of risk assessment under MYCOMIX project." Food and Chemical Toxicology **118**: 399-408.

Assuncao, R., et al. (2016). "Challenges in risk assessment of multiple mycotoxins in food." World Mycotoxin Journal **9**(5): 791-811.

Mukerjee, D. (1998). "Assessment of risk from multimedia exposures of children to environmental chemicals." Journal of the Air & Waste Management Association **48**(6): 483-501.

Nařízení Komise (ES) č. 1881/2006. *Evropská komise*, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách.

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.

ZHODNOCENÍ OBSAHU FYTOKANABINOIDŮ V CBD OLEJÍCH

Bc. Petra Peukertová, Ing. František Beneš, Ing. Jiří Hricko, prof. Ing. Jana Hajšlová, CSc.

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

peukertova.p@gmail.com

Úvod

V současné době se velmi populárními stávají doplňky stravy na bázi konopí, a to zejména díky vysokému obsahu biologicky aktivních látek, tzv. fytokanabinoidů. Mezi tyto produkty patří „CBD oleje“, které mají velmi vysoký obsah kanabidiolu (CBD) s antioxidačními a neuroprotektivními účinky[1,2]. Obsah účinné látky kanabidiolu se pohybuje v řádech jednotek až desítek procent. Vedle této látky bývají v CBD olejích zastoupeny i další biologicky aktivní fytokanabinoidy, jako např. psychoaktivní delta-9-tetrahydrokanabinol (Δ^9-THC)[1].

Experimentální část

V rámci tohoto projektu bylo celkově analyzováno 40 vzorků CBD olejů, které byly získány na českém i zahraničním trhu v letech 2016 a 2017. V těchto vzorcích bylo provedeno stanovení 12 fytokanabinoidů (CBDV, CBD, Δ^8-THC, Δ^9-THC, CBC, CBG, CBN, CBDA, Δ^9-THCA A, CBGA, CBDVA, THCV) pomocí ultraúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií (UHPLC-HRMS).

Výsledky a diskuze

Zjištěné koncentrace fytokanabinoidů se pohybovaly od jednotek až po desítky tisíc mg/kg. Nejvíce zastoupeným fytokanabinoidem bylo CBD, nejméně zastoupeným Δ^9 – THCA A. Stanovený obsah CBD byl porovnán s údaji deklarovanými výrobci na obalu vzorků. Tyto deklarace nesplnilo 51 % vzorků, u kterých se koncentrace CBD pohybovala pod nebo nad deklarovaným obsahem.

Velká pozornost byla také věnována výskytu psychoaktivního Δ^9-THC, jehož výsledné koncentrace byly porovnány s údaji deklarovanými na obalu výrobků. Maximální obsah Δ^9-THC byl však uveden pouze u 18 vzorků, z nichž 8 tyto obsahy překročilo. Dále byly výsledky porovnány s akutní referenční dávkou (ARfD) 1 µg Δ^9-THC/kg b. w. stanovenou EFSA, která pro průměrného člověka vážícího 70 kg představuje 70 µg Δ^9-THC[3]. Ze 27 vzorků, na kterých je uvedena doporučená denní dávka, překročilo ARfD 15 vzorků (56 %) a to 2 – 14x.

Závěr

Výrobci deklarovaný obsah CBD nebyl u poloviny vzorků dodržen, v polovině případů lze tedy deklaraci považovat za klamavou informaci. Vedle žádoucího CBD bylo ve vzorcích zaznamenáno i psychoaktivní Δ^9-THC, které bylo nalezeno téměř ve všech vzorcích. Ne všichni výrobci však na obalech svých výrobků uvádí informaci o obsahu Δ^9-THC a konzumenti tak mohou být vystaveni nepříznivým účinkům této látky, aniž by věděli o její přítomnosti. Velký problém představuje chybějící legislativa, která by problematiku doplňků stravy na bázi konopí ošetřovala.

Literatura

1. Hazekamp, A., The Trouble with CBD Oil. *Medical Cannabis and Cannabinoids* **2018,** *1* (1), 65-72.
2. Hanuš, L. O.; Meyer, S. M.; Muñoz, E.; Taglialatela-Scafati, O.; Appendino, G., Phytocannabinoids: a unified critical inventory. *Natural Product Reports* **2016,** *33* (12), 1357-1392.
3. Scientific Opinion on the risks for human health related to the presence of tetrahydrocannabinol (THC) in milk and other food of animal origin. https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2015.4141 (citováno dne 25.9.2018).

VZTAH MEZI PRVKOVÝM SLOŽENÍM PŮDY A VÍNA

Bc. Frederika Mišíková

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

st49805@student.upce.cz

Úvod

Víno, alkoholický nápoj vyrobený z bobulí vinné révy (lat. *Vitis vinifera*) alkoholovým kvašením rmutu nebo moštu, patří mezi jedny z chemicky nejsložitějších kapalin. Důležité je proto pohlížet na víno nejenom z pohledu obsahu makrosložek, jako např. kyseliny, cukry a alkohol, ale i z pohledu látek obsažených v minoritním podílu, jako jsou minerální látky, které jsou pro celkový harmonický dojem stejně důležité. K dosažení takto komplexně vyváženého vína vede dlouhý a náročný proces počínající výběrem vhodné půdy k výsadbě vinné révy a končící správným skladováním lahve. Faktory ovlivňující celý proces jsou zejména složení půdy, klimatické podmínky, zásahy pěstitele, používání hnojiv nebo chemických látek pro ošetření rostliny, proces fermentace i konečné úpravy vína. Soubor těchto vlivů dodává vínu jeho nezaměnitelný charakter označován francouzským pojmem „terroir“, který nejlépe vystihuje mimořádné spojení půdy, klimatu, vinné révy a vinaře [1, 2].

Cílem práce bylo zjištění a kritické zhodnocení existence spojitosti mezi obsahem zvolených prvků (K, P, Mg a Ca) v půdě a jejich následnou koncentrací ve víně.

Experimentální část

Pro experimentální část práce bylo vybráno 14 vzorků vín z vinařské oblasti Morava, podoblast velkopavlovická, vinařská obec Hustopeče, viniční trat „Starý vrch“. Analýza byla provedena na vzorcích 3 bílých moštových odrůd (Ryzlink rýnský, Rulandské šedé, Sauvignon) a 2 modrých moštových odrůd (Frankovka, Rulandské modré) z vybraných ročníků 2014, 2015 a 2016 z důvodu dostupnosti půdní analýzy provedené v rozmezí 6.–12. března 2014 akreditovanou Chemickou laboratoří – Salayová ve Velkých Bílkovicích. Tato analýza vzorků půdy byla využita jako zdroj informací o daném složení půdy [3].

Stanovení vybraného prvkového složení vzorků vín bylo zrealizováno na optickém emisním spektrometru s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (Integra XL2, GBC Austrálie) na spektrální čáře K I 769,896 nm, P I 213,618 nm, Mg II 279,553 nm a Ca II 393,366 nm. Pracovní podmínky pro analýzu byly: příkon do plazmatu 1200 W, plazmový, vnější a vzorkový plyn 11, 0,6 a 0,6 l/min, napětí na fotonásobiči 340–600 V, výška pozorování 6 mm. Použité kalibrační roztoky mely koncentrace K 5–50 mg/l, P 2–20 mg/l, Mg a Ca 0,05–10 mg/l. Vzorky vín byly před analýzou zředěny redestilovanou vodou padesátkrát a stokrát.

Výsledky a diskuze

Čtyři vzorky odebrané půdy z hloubky 0–30 cm a 30–60 cm ze spodní i horní řady vinohradu byly analyzovány a obsah jednotlivých prvků stanoven na 145–270 mg/kg pro K; 2,6–16 mg/kg pro P; 538–972 mg/kg pro Mg a 17 940–23 400 mg/kg pro Ca [3].

Draslík byl stanoven jako nejzastoupenější prvek mezi vybranými prvky ve vínech. Průměrné hodnoty jeho obsahu se pohybovaly v rozmezí 558,2–1993,2 mg/l. Výsledná koncentrace draslíku ve

vzorcích vín poukazuje na konečné dozrávání bobulí, které lze považovat za vysvětlení pro rozdílné hodnoty. Vyšší množství draslíku se nachází obvykle u červených vín, ale i suchých bílých vín. Zjemňuje chuť vína a vyšší koncentrace může být znakem věku vína [4].

Rozsah hodnot koncentrací fosforu ve vzorcích byl 95,2–250,8 mg/l. Při pohledu na hodnoty obsahu fosforu v půdě a hodnoty ve vínech je očividné, že mezi půdou, rostlinou a vínem nastává určitý nárůst koncentrace. Tento nárůst může být způsoben nejenom jeho přítomností v mnoha důležitých molekulách v rostlině ale i schopností vinné révy recyklovat fosfor, který je v rostlině dobře transportován, což může dokazovat několikanásobný nárůst obsahu fosforu ve víně naproti obsahu v půdě [5].

Celkové hodnoty koncentrace hořčíku se pohybovaly v rozmezí 97,1–221 mg/l. I když je původ vzorků vín z oblasti bohaté na hořčík, nebyl ve vínech stanoven jeho zvýšený výskyt. Antagonistický vztah s kationy K^+ a Ca^{2+} ve vyšší koncentraci může být příčinou nedostatku Mg v rostlině, a tedy i ve víně [4, 5].

Obsah vápníku ve vínech se pohyboval mezi hodnotami 46,4–102,9 mg/l. Podstatně nižší koncentrace Ca ve víně nežli v půdě by mohla být způsobena hromaděním prvku spíše v listech rostliny, kde je nejzastoupenějším minerálním prvkem nežli v plodech [6].

Závěr

Podle úzce zvoleného rozsahu analýzy lze zhodnotit, že mezi složením půdy a obsahem prvků ve víně je určitý vztah. Nicméně je tento vztah značně ovlivňován mnoha faktory, a to zejména korelací mezi prvky, hodnotou pH půdy, schopností kořenů vinné révy přijímat živiny z půdy a nejen množstvím, ale i funkčností daného prvku.

Výsledky analýzy i studium odborné literatury potvrdily existenci vztahu mezi složením půdy a obsahem prvků ve víně. Avšak vztah mezi půdou a vínem je komplikován mnoha činiteli, což naznačuje existenci plnohodnotného, vyváženého a obsažného vína jako výsledek spojení mnoha okolností do jedné lahve vynikajícího nápoje.

Literatura

[1] FIC, Vlastimil. *Víno: analýza, technologie, gastronomie*. Český Těšín: 2 THETA, **2015**, 299 s. ISBN 978-80-86380-77-3. 19–70

[2] BRASCHI, E., S. MARCHIONNI, S. PRIORI, et al. Tracing the 87Sr/86Sr from rocks and soils to vine and wine: An experimental study on geologic and pedologic characterisation of vineyards using radiogenic isotope of heavy elements. *Science of the Total Environment*. **2018**, 628–629, 1317–1327. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.069. ISSN 00489697.

[3] SALAY, Radim. CHEMICKÁ LABORATOŘ – SALAYOVÁ. *Protokol o zkoušce (Výsledky analýz)*. 2014/247. Velké Bílovice, **2014**, 1 s.

[4] MLČEK, J., S. TRÁGEOVÁ, A. ADÁMKOVÁ, M. ADÁMEK, M. BEDNÁŘOVÁ, S. ŠKROVÁNKOVÁ a E. SEDLÁČKOVÁ. Comparison of the content of selected mineral substances in Czech liturgical and common wines. *Potravinarstvo Slovak Journal of Food Sciences*. **2018**, 12(1), 150–156. DOI: 10.5219/901. ISSN 1337-0960.

[5] LOŽEK, O., S. BUGÁŇOVÁ a V. ŠIMANSKÝ. *Vplyv makro a mikroživín na úrodu a kvalitu hrozna v Malokarpatskej vinohradníckej oblasti*. Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, **2017**, 85 s. ISBN 978-80-552-1774-1. 18–29

[6] AMORÓS, J.A., S. BRAVO, C. PÉREZ-DE-LOS-REYES, F.J. GARCÍA-NAVARRO, J.A. CAMPOS, M. SÁNCHEZ-ORMEÑO, R. JIMÉNEZ-BALLESTA a P. HIGUERAS. Iron uptake in vineyard soils and relationships with other elements (Zn, Mn and Ca). The case of Castilla-La Mancha, Central Spain. *Applied Geochemistry*. **2018**, 88, 17–22. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.02.009. ISSN 08832927.

Jazyky (2017)

HERPES AND THE HOST – THE FIGHT WITH ONE WINNER

Sára Agócsová, Zuzana Motešická

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xagocsovas@stuba.sk

The herpes simplex virus causes various diseases among people. According to a recent report by the World Health Organization, two out of three people under the age of 50 suffer from the herpes simplex virus 1 (HSV-1), more commonly known as oral herpes. Cold sores is one of the most common diseases, which is caused by HSV-1. However, it can be found also in other parts of the body, such as in the eyes (herpes simplex keratitis) or brain (herpes simplex encephalitis). There is no vaccine against HSV-1, people are treated with an antiviral medicine (e.g. acyclovir, valacyclovir). It is very difficult to develop an effective vaccine protecting people from the infection as there are eight types of human herpes viruses.

The aim is to present research focused on the interactions between HSV-1 and the interferon signalling pathways during the early stages of the HSV-1 replication. This research is a part of the research interest at the Institute of Virology of the Biomedical Research Centre (Slovak Academy of Sciences). We examined the IFN-λ1 induced antiviral activity against two strains of HSV-1, a highly pathogenic ANG-path and moderately pathogenic KOS. The results showed that IFN-λ1 induced higher antiviral activity in Vero cells against the ANG-path strain than against the KOS strain. Endogenous IFN-λ induced higher antiviral activity in Vero E6 cells against ANG-path strain than against KOS strain, but the antiviral activity was detected later. We found that IFN-λ1 is able to defend against the HSV-1 infection.

Keywords: herpes simplex virus, herpes simplex keratitis, herpes simplex encephalitis, IFN-λ Slovak Academy of Sciences

"ECOVATIVE IS A CURRENT SUBSTITUTE FOR INNOVATIVE"

Simona Klempová, Marek Lelovský

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xklempova@stuba.sk

The purpose of this research is to present an alternative natural material called Mycofoam whose crucial component is mycelium. It is well known that pollution by plastics is a global problem of great importance. Currently this problem is dealt with by recycling of plastics. However, recycling is only a partial solution and Mycofoam provides us with an alternative to commonly used plastic materials.

Our research gives a brief background of Mycofoam as well as a description of its production and properties. Upon examination of the attributes of Mycofoam, and taking its biodegradability into account, it becomes clear that Mycofoam can compete with synthetically produced materials. This research contributes to the popularization and public awareness of alternative materials on which the future state of the environment most likely depends.

HIGH-DOSE VITAMIN C AS A TREATMENT OF CANCER

Lilla Lukovicsova, Michael Lawson

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xlukovicsova@stuba.sk

Cancer cells are mutated cells which multiply in an uncontrolled way due to dysfunctional cell signalling. Often mutated cells send signals which lead to their self-destruction, a process called apoptosis, but this sometimes fails leading to cancer cells. There exist over a hundred types of cancer and dozens of treatments.

Here we will focus on one less-known method of cancer treatment - high-dose vitamin C. This method has a long and controversial history. It goes back to 1973, when Linus Pauling and Ewan Cameron formed a theory in which vitamin C inhibits tumor growth. They started to carry out laboratory experiments and found out that H_2O_2 production played a major role. Under normal circumstances L-ascorbic-acid is an antioxidant and does not act as a pro-oxidant. However, under certain conditions it can donate an electron to redox-active metal ions (Fe^{3+}, Cu^{2+}) which are able to react with O_2 and start out a chain-reaction in which H_2O_2 is produced. Here L-ascorbic-acid is behaving as a pro-oxidant. H_2O_2 attacks all cells but, since normal cells have an efficient defence system against oxidative damage, cancer cells are destroyed more readily than healthy cells.

The experimental evidence for this hypothesis is mostly thanks to detailed animal research carried out mostly on mice. Animals were given a disease similar to a type of cancer in humans and were observed during treatment with high-dose vitamin C. Scientists monitored animals treated with vitamin C alone or in combination with other cancer treatments as well as controls. The results of the animal studies varied from positive to negative outcomes. However, the research has helped to elicit that some types of cancer with intravenous vitamin C while other types cannot.

This preliminary animal research has led to trials where intravenous vitamin C is given to human cancer patients. During these trials different combinations of treatments were tried. The results showed that vitamin C can help to, at least, ease the pain and side effects of other cancer treatments. However, vitamin C also has the potential to worsen the state of the patient if used on certain types of cancer.

An important lesson to be learned is that cancer patients should follow the oncologist's advice and not try alternative medicines or ultra-'healthy' diets without knowing more about the results of sound oncological research.

URANIUM IN DRINKING WATER

Marianna Makova, Maria Vrábelová

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xmakova@stuba.sk

In recent years, several exploration and mining phases have emerged in Slovakia that have begun exploring uranium ores. The total area of uranium exploration areas already exceeds 400 km^2. The major problem of uranium mining involves disrupting the hydrodynamic regime of groundwater and thus the contamination of surface flows.

The Goal of my presentation is to show the incidence of this element in nature as well as its dangerous impact on our health.

In 2008, a certain scientist began his research at Čierny Váh, the reservoir Dikuľa, a place where the Soviet Union mined uranium in the past. He found that uranium values in drinking water do not exceed the permitted value, but this value is still high. This raises the question as to why uranium is still in drinking water after so many years.

Several American and Australian companies are interested in uranium exploration and mining in the Slovak Republic. These companies may be motivated by a large financial reward but there is still a health risk despite the time passed.

What happens to uranium when it enters the environment? Natural and depleted uranium exists as dust in the air and can settle on water, land and plants. Uranium mining water is one of the main sources of radioactive uranium, radio and thorium nuclides. So contaminated water must be modified to meet the limits of radioactive nuclides for discharging into the public network before being discharged into surface water courses. Cleaning of mining water is a technically complex and costly problem.

An important source and a risk factor for water contamination are heaps and tailings for which waste is disposed of from the mining and primary treatment of uranium. Since uranium may cause adverse health effects, through radiological and heavy metal toxicity, the prevention of consideration of uranium mining by American and Australian companies is recommended.

SOPHOROLIPIDS IN HOUSEHOLD

Sandra Pavlovičová, Zuzana Motešická

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xpavlovicovas@stuba.sk

At present it is very important to protect the environment, which is already very polluted. The bedrock of cleaning and hygiene are surfactants. These special substances give laundry detergents and dish soaps their cleaning power. The problem is that they are often produced from petrochemical raw materials or tropical oils.

Nature can react in a way to resist environmental damage. Bumblebees have become very important in research. The presence of the yeast staremella bombicola has been found in their honey. These yeast enzymes are capable of turning sugar and canola oil into sophorolipids. These substances have been known to scientists for many years, but their full potential has not been exploited yet. Isolating these products involves a very complex separation process because the products have an exceptional structure and bind with a large number of both hydrophilic and hydrophobic substances.

The resulting isolated sophorolipids have excellent properties making them very helpful in producing very effective dishwashing detergents and other cleaning detergents. These sophorolipid based cleaning agents are not affected by water hardness, are gentle on the skin, can be produced from renewable resources with no need for tropical oils, are biodegradable and safe for aquatic organisms. Researchers work hard to make our planet greener. Consumers should, besides other things, also search in stores for products containing sophorolipids in order to contribute to a more ecological approach to life.

Keywords: sophorolipids, staremella bombicola, honey, yeast enzymes, ecological dish soaps and laundry detergents

AXOLOTLS

David Scherhaufer, Maria Vrábelová

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xscherhauferd@stuba.sk

The axolotl, also known as Mexican salamander, is an amphibian with origins in lakes near Mexico City. Axolotls are already extinct in the wild but this species lives in a large number of aquariums all over the world. These animals play an important role in scientific research due to their phenomenal ability of regenerating organs and limbs.

The goal of my presentation is to present the results of a genetic analysis of axolotl tadpoles raised by the author of the presentation.

The above mentioned axolotls laid nearly 220 eggs. The genetics research is based on the already known genotype of colours and a table of colour variants. It is sometimes hard to determine the colour type of each tadpole but the basic ratio of colours was found as follows:

WT: AL:GA:L:Ax = 60:19:17:21:23

The research on axolotls carried out by the author closely corresponded to this ratio and was as follows:

WT: AL:GA:L:Ax = 65.625:17.5:17.5:17.5 :21:875

In this research determination of the genotype of the new -born axolotl tadpoles based on their phenotype and phenotype of their parents was attempted. With this information we are able to successfully expect the colours of the following posterity.

SHALE OIL

Kristína Smorádková, Marek Lelovský

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xsmoradkova@stuba.sk

Shale oil is produced from oil shale rock fragments by pyrolysis, hydrogenation, or thermal dissolution. These processes convert the organic matter within the rock (kerogen) into synthetic oil and gas. Oil shale is a type of organic-rich fine-grained sedimentary rock containing kerogen. It does not have a definite geological definition nor a specific chemical formula, and its seams to do not always have discrete boundaries.

The general composition of oil shales consists of an inorganic matrix, bitumens and kerogen. The method of forcing shale oil from rock layers deep below the Earth´s surface is called hydraulic fracturing. It has been used for 65 years and it is the most common method that is used in the USA. The resulting oil can be used immediately as a fuel or upgraded to meet refinery feedstock specifications by adding hydrogen and removing impurities such as sulphur and nitrogen.

Before World War II, most shale oil was upgraded for use as transport fuels. Afterwards, it was used as a raw material for chemical intermediates, pure chemicals and industrial resins and as a railroad wood preservative. From 2008 it is primarily used as a heating oil and marine fuel, and to a lesser extent in the production of various chemicals. Shale oil's concentration of high-boiling point compounds is suited for the production of middle distillates such as kerosene, jet fuel and diesel fuel. Additional cracking can create the lighter hydrocarbons used in gasoline. The refined products can be used for the same purposes as those derived from crude oil.

The main difference between crude oil and shale oil is that crude oil is conventional oil. The typical state of crude oil is liquid and it is extracted from oil sands. Production of crude oil is decreasing. Its current low price is no excuse for wasting this resource. Surprisingly shale production actually increased during crude oil drop in prices. Oil shale deposits are found in all world oil provinces, although most of them are too deep to be exploited economically. There are resources and reserves. "Resources" refers to all oil shale deposits, while "reserves", represents those deposits from which producers can extract oil shale economically using existing technology. Although resources of oil shale occur in many countries, only 33 countries possess known deposits of possible economic value. The total world resources of oil shale are based on the value of 689 gigatons. This is equivalent to a yield of 4.8 trillion barrels (760 billion cubic metres) of shale oil, with the largest reserves in the United States.

LIGHT POLLUTION

Nikola Šoltýsova, Veronika Polóniová

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xsoltysovan@stuba.sk

Light can be considered as a pollutant. Excessive, misdirected or obtrusive light is called light pollution. Sources of light pollution are building exterior and interior light, advertising, streetlights, illuminated sporting venues, commercial properties etc. Four main types of light pollution are recognised: glare, sky glow, light trespass and light clutter.

Light pollution has negative consequences like disruption of ecosystems, increase of energy consumption, reduction of natural sky polarization, negative effects on human and animal health and psychology.

Light pollution can be measured using two methods. The first method is by capturing light by satellites. The second method is observing the night sky from the Earth and this method includes observation of constellations in the night sky. During the year five or six constellations are observed at certain intervals. Reporting of this observation is published on the internet and everyone can make these observations. Data from these observations are summarized and sent to the National Optical Astronomy Observatory. Data have been evaluated every year since 2006 with most observations recorded in 2015. On the basis of these observations light pollution appears to have increased in the last 10 years.

Light pollution is reversible and individuals can make a difference. Light pollution can be reduced by the following measures: shielding all outdoor light, by installing motion detectors and timers, closing blinds on windows at night, using lighting only when and where it is needed.

CAN WE RESTORE HEART VALVES FUNCTION WITH NANOTECHNOLOGY?

Simon Štěpánek, Magdaléna Horáková

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xstepaneks@stuba.sk

Heart valves are cardiac structures which function to ensure smooth blood flow. Cardiovascular disease is a major medical concern accounting for 45% of all deaths in Europe.

Contemporary solutions to the treatment of heart valve problems are with drugs, mechanical valves or bio prosthetic valves. These methods all have several limitations. A future possible treatment is one based on nanotechnology. Surgical nano robots may, in the future, deliver nanoparticles to diseased tissues and heal them. A more specific method is tissue engineering of heart valves. Tissue engineering of heart valves is a non-invasive method that could heal diseased tissue of heart valves with bio mimetics replicates. This method should be non-obstructive with the ability to grow, remodel, and adapt to the changing physiological conditions in vivo. Between the years 2012-2016 there was an experiment involving regeneration of heart valves using decellularisation. This method is invasive but the replacement lasts twice as long as mechanical or bio prosthetic replacements. Out of 200 patients, over 100 patients have been treated with decellularised homograft for pulmonary valve replacement.

Despite ongoing extensive research the tissue engineering of heart valves has yet to be introduced safely and reliably to human patients.

SCIENCE AND COOKING

Ladislav Švistun, Michael Lawson

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xsvistun@stuba.sk

Chemistry students may not have much time or interest for cooking, preferring instead their laboratory work. However, many experimental skills, discoveries and learning experiences can be developed at home in the kitchen regarding the science of cooking.

While earlier generations learned the most successful cooking procedures by trial and error, people of today can develop new recipes with the guidance of scientific principles.

This project attempts investigate whether it is indeed worthwhile to use scientific principles to obtain successful recipes. There exists an online source called edX which is endorsed by World Class Universities. Information from this source, relevant to cooking, has been obtained by collaboration with chefs from all around the world, with different specialities or fields of cooking. These chefs agree that a combination of scientific knowledge and art is vital in preparing top quality dishes. Top quality dishes have many attributes such as colour as well as taste and many display a sensitive time dependency. In addition modern technology has added to the development of better recipes and new dishes.

In brief chemistry and theory can be a reliable guide to creating new recipes successfully. Conversely old recipes and the phenomena observed in the kitchen can be explained by chemistry.

ROCKET PROPULSION

Róbert Volek, Magdaléna Horáková

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xvolekr@stuba.sk

Rocket technology, primarily used in space exploration and the military, is one of the frontiers of human exploration technology. This cutting-edge transportation technology is based around the idea of ejecting part of the vehicle (fuel) at high speed, while increasing the velocity of the rest of the rocket in the opposite direction.

Contemporary technology relies on burning large amounts of fuel (oxidizer and reducer) and utilizing the energy released in a chemical reaction. This method unfortunately puts severe limitations in regards to the maximum speed and/or cargo of the rocket, and these limitations have already been reached decades ago. Several already existing plans for advanced space-exploration/colonization have been postponed until better propulsion technology is invented. Understanding current technology and its limitations is necessary for finding new solutions to these problems, and solving these problems will be necessary for furthering human knowledge about the universe and improving quality of life on Earth (for example by exploiting resources currently beyond our reach, etc.).

This field of research will likely to continue to be a major source of well-paid and well respected jobs for exceptionally talented people with technical education, especially for those interested in doing something fascinating and deeply meaningful.

Zoznam autorov

A
Ábelová, T., 326
Adamíková, J., 241
Adzimová, V., 71
Agócsová, S., 423

B
Bačová, I., 266
Balážová, G., 377
Balážová, M., 67
Baligová, B., 131
Baráth, P., 107
Baroch, M., 8
Bartánusová, D., 16
Bartoš, M., 221
Bašusová, M., 56
Bechyňská, K., 109
Belák, M., 212
Bellová, J., 107
Benešová, L., 12
Benková, A., 4
Beranová, P., 260
Bergelová, N., 182
Bezáková, T., 117
Biela, M., 210
Bienská, Z., 173
Bírošová, L., 258, 264, 266
Bírová, S., 188
Blaškovičová, J., 16
Bodík, I., 161, 375
Bondarev, D., 171
Bražinová, D., 98
Bujdoš, M., 163, 371, 383

C
Čacho, F., 2
Cahová, M., 109
Čajková, V., 251
Čarnecký, M., 198
Černá, Z., 143
Černík, O., 373
Čertík, M., 136, 198
Červenková, A., 73
Červenský, J., 334
Česáková, J., 345
Chrenková, V., 42
Čierna, M., 364
Čipák, Ľ., 107
Csánová, K., 251
Csóka, A., 151
Cvečko, M., 359
Cverenkárová, K., 258
Czölderová, M., 385

D
Dacho, V., 355
Daučík, P., 336
Dejmková, H., 8
Derco, J., 175, 377
Dikasz, D., 248
Dobročka, E., 371
Drienovská, I., 129
Drtil, M., 173, 182
Dudková, A., 175
Dulanská, S., 25
Dunajová, A., 79
Dunajová, M., 69
Ďurčová, L., 336
Dzuro, L., 135

E
Endrődyová, Z., 216

F
Fajgar, R., 277
Farkaš, A., 391
Farkas, B., 179
Fašková, L., 81
Fedorová, K., 321
Filipová, L., 400
Filo, J., 52
Fojtíková, N., 111
Franko, T., 262
Fukasová, V., 339
Furda, P., 227
Fusková, M., 287

G
Gajdoš, M., 129
Gajdoš, P., 136
Gajdošík, V., 379, 387
Gajdošová, V., 126
Gál, M., 79
Galčíková, L., 323
Galicová, T., 65
Galovičová, M., 385
Gandičová, M., 123
Gašparovičová, D., 300, 302
Gavenda, M., 363
Gerža, P., 368
Gettová, Ž., 86
Glushchenko, M., 415
Goneková, Z., 25
Gregušová, V., 151
Grenčíková, A., 387
Gyepes, R., 52

H
Hajdu, T., 208
Hajšlová, J., 36, 109
Hakenová, M., 10
Hamranová, V., 309
Hanuljaková, H., 379
Hanzel, M., 402
Hasaliková, T., 398
Haššo, M., 4
Hazuchová, A., 155
Hesko, O., 14
Híreš, M., 106
Híveš, J., 81
Holokáčová, D., 300
Hoppej, D., 247
Horáčková, L., 381
Horáková, M., 432, 434
Horváth, B., 290, 294
Horváthová, M., 330
Hozlárová, K., 155
Hribová, K., 119
Hroboňová, K., 29
Hronec, M., 298
Hronská, H., 125, 128, 190
Hrouzková, S., 21
Hrstka, S., 332
Hruška, M., 235
Hutňan, M., 167
Hyunjung, K., 371, 383

I
Ilavská, L., 246
Iliushchenko, V., 177

J
Jakubec, P., 366
Jančiová, E., 353
Jankovič, Ľ., 85
Jankovičová, B., 167
Jankulár, M., 179
Jánošíková, Š., 233
Janošovský, J., 221
Janotka, Ľ., 113
Janotková, L., 317
Jediná, D., 225
Jedrusik, A., 281
Jelšíková, K., 18
Jírů, M., 36
Jonátová, P., 415
Juráková, J., 50
Jurčík, J., 107

K
Kadlec, M., 201
Kadlec, V., 411

Kajánek, J., 302
Kamenická, B., 165
Kavčiaková, K., 249
Kazimírová, V., 195
Kecskésová, S., 182
Khvalbota, L., 27
Kianičková, K., 4
Kiš, K., 331
Kleinova, A., 171
Klempová, S., 275, 424
Klempová, T., 198
Klouda, J., 18
Klučáková, M., 218
Knotek, V., 277
Kočiš - Kovaľ, M., 256
Kohút, R., 324
Kolenčík, M., 371
Kondáš, R., 245
Koplík, R., 10
Kosek, V., 109
Košťúr, R., 75
Košútová, K., 292
Kourist, R., 129
Krahulová, V., 92
Krejčová, K., 6
Krivdová, J., 315
Křížek, T., 23
Kryštofová, S., 106
Kubela, S., 294
Kuchťáková, K., 273
Kuchtanin, V., 48
Kulhánková, M., 285
Kulpová, K., 394
Kupcová, K., 341
Kupec, D., 2
Kupkovičová, V., 302
Kurucová, N., 34
Kvočiková, K., 254
Kyselicová, A., 361
Kyzeková, T., 191
Kyznar, J., 409

L
Labovský, J., 221
Landová, P., 181
Lawson, M., 425, 433
Lehotová, V., 268
Lelovský, M., 252, 424, 430
Lépesová, K., 258, 266
Levarski, Z., 188
Lojdl, B., 250
Lopatková, L., 275
Loupancová, K., 409
Lukáčová, V., 107
Lukovicsová, L., 425

M
Mück, J., 214
Mach, P., 206
Machková, M., 21
Machyňáková, A., 27
Mackuľak, T., 171, 387
Maďarová, D., 313
Magyarová, Z., 298
Maková, M., 427
Mališová, M., 338
Marčeková, M., 349
Mareček, L., 396
Marková, E., 241
Matejčíková, A., 239
Matulová, M., 163
Matúš, P., 371
Mazánek, V., 56, 102
Medveďová, A., 254, 260, 268
Melicher, S., 197
Melníková, E., 77
Messingerová, L., 113
Micajová, B., 264
Michálíková, M., 21
Mičiaková, J., 252
Mičíková, M., 143
Mihálíková, L., 147
Mihok, F., 203
Miklušáková, K., 153
Mikulášová, M., 126
Mikušová, D., 270
Minich, A., 126
Mišíková, F., 420

Mišíková, M., 121
Molnárová, K., 23
Moncoľ, J., 44, 48, 50
Moreno Rodríguez, D., 85
Morozov, A., 320
Motešická, Z., 423, 428
Mrmus, P., 193
Múčka, A., 158

N
Nadányi, R., 404
Niková, M., 125

O
Olejníková, P., 105
Orvoš, J., 357
Ostrihoňová, M., 237
Otočková, B., 351

P
Paškevič, J., 171
Paulenová, D., 229
Pavlíková, L., 102
Pavlovičová, S., 428
Pavúková, D., 100
Pelikánová, B., 204
Petrík, M., 290
Petrová, A., 173
Petrovičová, Ľ., 347
Petrovičová, T., 131
Peukertová, P., 418
Plž, M., 135, 187
Pócsová, T., 33
Podestátová, M., 38
Pokorná, E., 125, 128
Polák, F., 383
Polóniová, V., 431
Ponická, L., 287
Popova, K., 277
Pšidová, L., 296
Putzová, Z., 149
Puzderová, B., 115

R
Ramajová, L., 16
Rebroš, M., 131, 135, 187, 195
Reháková, M., 279, 287
Reiffová, K., 31
Revenco, D., 10
Rezáková, S., 188
Rybárik, J., 218

S
Šabová, K., 141
Šagátová, A., 54
Šalitroš, I., 46, 50
Sarakhman, O., 4
Šarkanová, J., 188
Šatura, L., 328
Scherhaufer, D., 429
Schoeller, M., 44
Scholtzová, E., 85
Schusterová, D., 185
Schwarzová, K., 12, 18
Schwendt, P., 52
Šebelová, K., 36
Šebesta, M., 371
Sedlačík, M., 94
Seitz, J., 223
Šelešovská, R., 6
Šilhárová, D., 190
Šimková, L., 59
Šimkovič, K., 377
Šimoničová, K., 113
Siudová, A., 96
Siváková, B., 107
Slaný, M., 84
Slaný, O., 198
Slávik, M., 322
Smilek, J., 201
Šmírová, B., 169
Smolko, R., 41
Smorádková, K., 430
Sofer, Z., 56, 102
Sokáčová, K., 311
Šoltýsová, N., 431
Šopová, B., 63
Soták, T., 292, 296, 298
Sovík, P., 106

Špačková, A., 29
Špánik, I., 27
Šramková, Z., 119, 133
Šťastná, L., 133
Steltenpohl, P., 233
Stěpánek, S., 432
Stránská, M., 415
Strižincová, P., 400
Stuchlík, S., 188
Suchanová, M., 185
Suková, P., 389
Švestková, T., 389
Šviráková, E., 409
Švistun, L., 231
Švistun, S., 433
Švorc, L., 4

T
Tatiersky, J., 52
Thai, H., 27
Tholtová, M., 307
Tkáčová, M., 48
Tmejová, J., 90
Trautenberger, R., 325
Turňa, J., 188
Turnerová, D., 413

U
Uličná, L., 307
Uličná, M., 139
Urbaníková, V., 136
Urík, M., 163, 371, 383

V
Vaculík, J., 88
Vágenknechtová, P., 185
Valachová, D., 366
Valigura, D., 42
Varga, V., 188
Variny, M., 225, 227, 231, 235
Varjúová, D., 161
Varšová, P., 375
Vaško, P., 61
Vávra, I., 371
Vávrová, M., 181, 389
Vidaković, I., 343
Víglaš, J., 105
Vojteková, T., 406
Volek, R., 434
Vrábelová, M., 427, 429

W
Weidlich, T., 165

Z
Zachariášová, B., 283
Zajacová, M., 46
Zakhar, R., 175
Zapletalová, K., 31
Závada, A., 300
Zechel, F., 52
Zelenský, M., 12
Zelmanová, B., 268
Zembjaková, R., 279
Zezulová, V., 195
Žižlavská, A., 389
Zmeliková, P., 187
Žuffa, D., 305