SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Chémia a technológie pre život

21. celoslovenská študentská vedecká konferencia

s medzinárodnou účasťou

Bratislava, 6. 11. 2019

ISBN 978-80-8208-015-8

EAN 9788082080158

21. 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 ks, počet strán: 530, rok vydania: 2019

Forma: elektronický zborník recenzovaných príspevkov

Editori: doc. Ing. Milena Reháková, PhD., Ing. Juraj Oravec, PhD.

Za jazykovú úpravu príspevkov zodpovedajú autori.

ISBN 978-80-8208-015-8

EAN 9788082080158

Garant konferencie:

doc. Ing. Milena Reháková, PhD.

Programový výbor:

prof. Ing. Anton Gatial, DrSc., *predseda*

prof. Ing. Albert Breier, DrSc.

prof. Ing. Vladimír Danielik, PhD.

Mgr. Magdaléna Horáková

prof. Ing. Ivan Hudec, PhD.

prof. Ing. Miroslav Hutňan, CSc.

doc. Ing. Marián Janek, PhD.

prof. Ing. Marian Koman, DrSc.

Ing. František Kreps, PhD.

doc. Ing. Michal Kvasnica, PhD.

prof. Ing. Viktor Milata, DrSc.

prof. Ing. Peter Rapta, DrSc.

prof. Ing. Michal Rosenberg, PhD.

prof. Ing. Ivan Špánik, DrSc.

doc. Ing. Monika Zatrochová, PhD.

Organizačný výbor:

Ing. Juraj Oravec, PhD., *predseda*

Ing. Ľuboš Čirka, PhD., *podpredseda*

Ing. Michal Horňáček, PhD., *podpredseda*

Ing. Michaela Horváthová, *podpredsedníčka*

Mag. Katarína Mikulová, *podpredsedníčka*

Ing. Petra Valiauga, *podpredsedníčka*

doc. Ing. Pavel Ačai, CSc.

Ing. Aneta Ácsová

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

Ing. Marek Fronc, PhD.

Ing. Ivana Gálisová

Ing. Katarína Haberová

Ing. Zora Hajdúchová, PhD.

Ing. Kristína Hencelová

Ing. Veronika Kazimírová

Ing. Lukáš Kolarič

Ing. Emília Kubiňáková, PhD.

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Veronika Májová

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

Ing. Tomáš Soták, PhD.

Ing. Petra Szabová

doc. Ing. Peter Szolcsanyi, PhD.

Ing. Ivan Šalitroš, PhD.

Ing. Mária Vrábelová

Recenzenti:

doc. Ing. Pavel Ačai, CSc.

Ing. Aneta Ácsová

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

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, PhD.

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Veronika Májová

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

Ing. Tomáš Soták, PhD.

Ing. Petra Szabová

doc. Ing. Peter Szolcsanyi, PhD.

Ing. Ivan Šalitroš, PhD.

Ing. Petra Valiauga

Ing. Mária Vrábelová

Sekcie:

1. Analytická chémia
2. Analytické separačné metódy
3. Anorganická chémia
4. Anorganické materiály
5. Anorganické technológie
6. Aplikovaná biokatalýza
7. Aplikovaná organická chémia
8. Biochémia
9. Biotechnológia
10. Ekonomické vedy a manažment
11. Elektroanalytická chémia
12. Environmentálne inžinierstvo
13. Fyzikálna chémia
14. Chemická fyzika
15. Chemické a biochemické inžinierstvo
16. Jazyky
17. Mikrobiológia
18. Mikrobiologické aspekty v potravinárstve
19. Organická technológia a katalýza
20. Podniková ekonomika
21. Potravinárska a kozmetická chémia a technológia
22. Riadenie procesov podporené informačnými technológiami
23. Syntetická organická chémia
24. Technológie ochrany životného prostredia
25. Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika (*nesúťažná sekcia*)
26. Technológie spracovania a ochrany dreva a papierových nosičov informácií
27. Výživové aspekty potravín a hodnotenie rizika

Partneri ŠVK

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave ďakuje všetkým organizáciám a partnerom za podporu študentskej vedeckej konferencie.

Študentskú vedeckú konferenciu organizuje Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave v spolupráci s Nadáciou pre rozvoj FCHPT STU, s CHEM študentským spolkom FCHPT STU a s podporou Univerzitného technologického inkubátora STU.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Nadácia pre rozvoj FCHPT STU

CHEM študentský spolok FCHPT STU

Univerzitný technologický inkubátor STU

Študentská vedecká konferencia je organizovaná pod záštitou:

Zväz slovenských vedecko-technických spoločností

Zväz chemického a farmaceutického priemyslu Slovenskej republiky

ŠVK sa koná v rámci Týždňa vedy a techniky na Slovensku.

Partneri ŠVK:

Slovnaft, member of MOL group

365.bank

Martinus

Nadácia ESET

Enviral

Envien Group

Združenie pre výrobu a využitie biopalív

Slovalco

Berto SK

Optimal Control Labs

Knihy Mikula

Partneri sekcií ŠVK:

Partner sekcie *Anorganické technológie*:

Slovenská spoločnosť pre povrchové úpravy

Partneri sekcie *Aplikovaná biokatalýza*:

Enviral, Envien Group, ZVVB

Partner sekcie *Aplikovaná organická chémia*:

Carbosynth-Biosynth

Partneri sekcie *Ekonomické vedy a manažment*:

NATURES s.r.o.

Laguna centrum, s.r.o.

DAMITO s.r.o.

Partneri sekcie *Environmentálne inžinierstvo*:

Enviral, Envien Group, ZVVB

AČE SR

Partneri sekcie *Podniková ekonomika*:

NATURES s.r.o.

Laguna centrum, s.r.o.

DAMITO s.r.o.

Partner sekcie *Potravinárska a kozmetická chémia a technológia*:

Vitachem s.r.o.

Partneri sekcie *Riadenie procesov podporené informačnými technológiami*:

HUMUSOFT s.r.o.

Organizácia sekcie *Riadenie procesov podporené informačnými technológiami* bola podporená Ministerstvom školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky v rámci projektu STU ako líder Digitálnej koalície 002STU-2-1/2018.

Partneri sekcie *Technológie ochrany životného prostredia*:

Enviral, Envien Group, ZVVB

AČE SR

Predslov

Milí mladí priatelia,

úprimne sa teším z každej Vašej aktivity, ktorou deklarujete svoj talent, usilovnosť, trpezlivosť a zanietenosť pre vedu.

Aj tohto-ročná študentská vedecká konferencia je dôkazom, že mladá generácia technicky a prírodovedne vzdelaných ľudí, napriek uponáhľanej a povrchnej dobe, dokáže navrhovať riešenia aktuálnych celospoločenských problémov a diskutovať o nich s presvedčením a entuziazmom.

Želám Vám, aby prezentované výsledky a príspevky boli dobrým východiskom pre rozvoj Vašich ďalších vedeckovýskumných aktivít, komunikačných schopností a následného úspešného uplatnenia v praxi.

doc. Ing. Milena Reháková, PhD.

garant konferencie,
prodekanka pre denné a externé bakalárske štúdium, inžinierske a doktorandské štúdium, ďalšie formy vzdelávania, sociálnu starostlivosť o študentov

Obsah

Analytická chémia

VYUŽITí TECHNIKY SP-ICPMS PRO STANOVENí NANOČÁSTIC STŘíBRA A SLEDOVÁNí JEJICH ZMĚN V POTRAVINÁCH
Hakenová, M. 3

HMOTNOSTNÁ SPEKTROMETRIA SEKUNDÁRNYCH IÓNOV: POROVNANIE METEORITU A VULKANITU
Kulpová, K., Jerigová, M., Nováková, J., Velič, D. 5

IZOLACE BIOLOGICKY AKTIVNíCH LÁTEK KONOPí POMOCí RYCHLÉ ODSTŘEDIVÉ DĚLICí CHROMATOGRAFIE (FCPC)
Malý, M. 7

VYUŽITIE ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE S VYSOKÝM ROZLíŠENíM V MULTIPRVKOVEJ ANALÝZE
Lovič, J., Čacho, F., Masác, J. 10

STANOVENIE LíTIA ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU
Štěpánek, S., Čacho, F. 12

CHARAKTERIZACE PROFILU FYTOKANABINOIDŮ VE VÝROBCíCH NA BÁZI KONOPí, STUDIUM JEJICH STABILITY
Bačinová, T. 14

ANALÝZA PŘíRODNíCH BARVIV POMOCí DVOUROZMĚRNÉ KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFIE
Doležánová, P. 16

POSÚDENIE ÚČINNOSTI TECHNOLÓGIE NA ZNIŽOVANIE KONCENTRÁCIE ARZÉNU V PITNEJ VODE V OBLASTI OBCE POHRONSKÝ BUKOVEC
Pinkeová, A., Švorc, L., Melichová, Z. 18

VALIDATION OF THE METHOD FOR FOOD ADDITIVES DETERMINATION
Kharoshka, A. 20

LC-MS/MS STANOVENIE KYSELINY N-ACETYLASPARÁGOVEJ V SUCHEJ KVAPKE KRVI NA SELEKTíVNY SKRíNING CANAVANOVEJ OCHORENIA
Ostrovský, I., Šaligová, J., Addová, G., Górová, R., Jurdáková, H., Široká, Z. . . . 22

STANOVENIE CHLORISTANOV ON-LINE KOMBINÁCIOU KAPILÁRNEJ IZOTACHOFORÉZY A ZÓNOVEJ ELEKTROFORÉZY
Bodor, R., Žabenský, B. 24

Analytické separačné metódy

KVALITATIVNí ANALÝZA TĚKAVÝCH LÁTEK UVOLŇUJíCíCH SE Z AREKOVÉHO OŘECHU A TESTOVÁNí ANTIMIKROBIÁLNíCH VLASTNOSTí EXTRAKTU ZíSKANÉHO SDE
Machová, M. 29

ŠTÚDIUM PODMIENOK TANDEMOVEJ HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE (MS/MS) PRE STANOVENIE TYROZÍNU
Micháliková, M., Machková, M., Hrouzková, S. 31

STRESOVÁ DEGRADAČNí STUDIE AKTIVNí FARMACEUTICKÉ LÁTKY VENETOCLAXU
Hennhoferová, N. *33*
STRESOVÉ TESTOVÁNí STABILITY CANAGLIFLOZINU
Křížek, T., Máchalová, J. *35*
SEPARACE BENZODIAZEPINŮ POMOCÍ HPLC/MS
Warzechová, P. *37*
STANOVENIE REZíDUí PESTICíDOV V MLIEKU NOVÝMI EKOLOGICKÝMI ANALYTICKÝMI METÓDAMI
Kubasová, N., Brisudová, A., Hrouzková, S. *39*
OPTIMALIZÁCIA EXTRAKCIE KUMARíNOV Z RASTLíN
Ondáková, M., Hroboňová, K., Májek, P. *41*
POROVNANIE RÃŤZNYCH TYPOV SORBENTOV PRE EXTRAKCIU KUMARíNOV
Špačková, A., Hroboňová, K. *43*
ŠTÚDIUM PODMIENOK DÁVKOVANIA VYBRANÝCH NITROAROMATICKÝCH LÁTOK PLYNOVÉHO CHROMATOGRAFU
Pócsová, T., Zichová, S., Hrouzková, S. *45*
ANALÝZA FALŠOVANÉHO VČELIEHO VOSKU POMOCOU MS
Blaško, J., Nižnanská, Ž., Galbavá, P. *47*
POROVNANIE VYBRANÝCH ÚPRAVNÝCH METÓD PRI ANALÝZE SMOLKY POMOCOU GC- FID
Šantová, L., Galbavá, P., Nižnanská, Ž., Blaško, J. *49*
ANALÝZA POLÁRNYCH ORGANICKÝCH LÁTOK NA BANKOVKÁCH
Marcinková, L., Galbavá, P., Nižnanská, Ž., Blaško, J. *51*

Anorganická chémia
KOMPLEXY STRIEBRA NA BÁZE L-ALANíNU A L-FENYLALANíNU AKO POTENCIÁLNE ANTIMIKROBIÁLNE A PROTINÁDOROVÉ ČINIDLÁ
Kuzderová, G. *55*
SYNTÉZA 15-17ČLENNÝCH PIPERAZINOVÝCH MAKROCYKLICKÝCH LIGANDŮ A JEJICH KOMPLEXŮ S PŘECHODNÝMI KOVY
Zahradníková, E. *57*
CIS-DIIODIDO-PLATNATÉ(II) KOMPLEXY CHALKÓNOV 4-(1H-IMIDAZOL-1-YL) BENZALDEHYDU: PRíPRAVA A ROZTOKOVÁ CHARAKTERIZÁCIA.
Masaryk, L. *59*
VPLYV ZLOŽENIA ROZPÚŠŤADLA NA FOTOCHEMICKÚ REAKTIVITU ŽELEZNATÝCH KLATROCHELÁTOV
Račeková, B. *61*
ŽELEZNATÉ KOMPLEXY S AZO-SUBSTITUOVANÝMI BENZIMIDAZOLYL-PYRIDíNOVÝMI LIGANDAMI
Šagátová, A., Orvoš, J., Brachňaková, B., Šalitroš, I. *63*

Anorganické materiály

HYBRIDNí SYSTÉMY NA BÁZI ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ A PORTLANDSKÉHO CEMENTU
Bradová, L. *67*
VLIV ZPŮSOBU PŘíPRAVY NA BAREVNÉ VLASTNOSTI OXIDICKÉHO PIGMENTU
Hofmanová, T. *69*
FROM GLASSY LENSES TO MICROLENSES
Kutálek, P., Schwarz, J., Knotek, P., Smolík, J., Černošková, E. *71*
THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF COPPER ZINC-METAPHOSPHATE GLASSES
Chrenová, S., Holubová, J., Černošek, Z. *73*
VPLYV KORÓZIE NA NÍZKOTEPLOTNÚ DEGRADÁCIU DENTÁLNEJ KERAMIKY NA BÁZE ZRO2
Cehulová, K. *75*
PROTIKARBONATIZAČNÁ OCHRANA 100 ROČNÉHO BETÓNU MOSTOVEJ KONŠTRUKCIE
Húlek, L. *77*
MECHANICAL STABILITY OF BIOCERAMICS SCAFFOLDS MADE BY INDIRECT 3D PRINTING
Salamon, D., Vojníková, M. *79*
PRíPRAVA A VLASTNOSTI KOMPOZITOV NA BÁZE HYDROXYAPATITU PRE BIOAPLIKÁCIE S VYUŽITíM 3D TLAČE
Gabošová, T. *81*
VYSOKOTEPLOTNÉ VLASTNOSTI KOMPOZITOV NA BÁZE HYDROXYAPATITU PRE 3D TLAČ KOSTNÝCH NÁHRAD
Janek, M., Fialka, R. *83*

Anorganické technológie

POKROČILÉ OXIDAČNÉ METÓDY: DEGRADÁCIA CHLÓRBENZÉNU
Fašková, L., Pavúková, D., Štibrányi, L., Kubiňáková, E., Híveš, J. *87*
ODSTRAŇOVANIE FARMACEUTÍK Z VODNÉHO PROSTREDIA: POROVNANIE DVOCH METÓD
Pavúková, D., Fašková, L., Kubiňáková, E., Štibrányi, L., Híveš, J. *89*
CHARAKTERIZÁCIA KYSLÝCH KRYOLITOVÝCH SYSTÉMOV
Benköová, M. *90*
POKOVOVANIE 3D ELEKTRÓD
Záchenská, J. *92*
CHARAKTERIZACE UHLíKOVÝCH MATERIÁLŮ PRO VÝROBU BIPOLÁRNíCH DESEK PRO PALIVOVÉ ČLÁNKY
Hala, M. *94*
OPTIMALIZACE PŘíPRAVY MEA METODOU HOT-PRESS
Marková, V. *96*

CHARAKTERIZACE PERFLUOROVANÝCH SULFONOVANÝCH MEMBRÁN
Křenovský, J. *98*
CHARAKTERIZÁCIA BIOMAKROMOLEKÚL ELEKTROCHEMICKÝMI METÓDAMI
Dakošová, O. *100*
ELEKTROCHEMICKÁ ODOZVA VYBRANÝCH PROTEÍNOV NA POVRCHU ORTUŤOVEJ ELEKTRÓDY
Melníková, E. *102*
PŘíPRAVA A CHARAKTERIZACE MEMBRÁN NA BÁZI PERFLUOROVANÝCH POLYMERŮ
Iablochkin, K. *104*
ELEKTROCHEMICKÁ VÝROBA VODíKA
Pálffy, M. *106*
SPEKTROSKOPIA ORGANICKO-ANORGANICKÝCH PEROVSKITOVÝCH ŠTRUKTÚR PRE FOTOVOLTICKÉ ČLÁNKY
Vojteková, T. *107*
VYUŽITIE ARTROSKOPU V MEDICíNE
Svobodová, K. *109*

Aplikovaná biokatalýza
ANALÝZA PRODUKCIE ALKHOLDEHYDROGENÁZY VO VIBRIO NATRIEGENS
Stuchlík, S., Levarski, Z., Varga, V., Struhárňanská, E., Kormanová, L., Chovanová, M., Rybecká, S., Macáková, K. *113*
OPTIMALIZÁCIA PURIFIKÁCIE SUMO - 2 PROTEíNU
Vrábľová, T., Levarski, Z., Michaličová, L., Rajtík, T., Levarská, L., Stuchlík, S., Turňa, J. *115*
ENZYMATICKÁ PRíPRAVA MALTOTRIÓZY Z PULULÁNU
Rosenberg, M., Hronská, H., Pacolová, M. *117*
BIOKATALYTICKÁ PRíPRAVA METYLGALAKTOZIDOV
Senciová, N., Ondrejková, E., Hronská, H. *119*
PRíPRAVA TRANS-KARVEOLU POMOCOU BAKTÉRIí RHODOCOCCUS SP.
Kaniaková, K., Šilhárová, D., Hronská, H. *121*
REKOMBINANTNÁ PRODUKCIA HYDROPEROXID LYÁZY A JEJ APLIKÁCIA NA PRíPRAVU ARÓM
Zezulová, V., Kazimírová, V., Rebroš, M. *123*
PRíPRAVA PRODUKČNÉHO KMEŇA E. COLI ZA ÚČELOM BIOTRANSFORMÁCIE ACETOFENÓNU POMOCOU ALKOHOLDEHYDROGENÁZY Z BAKTÉRIE RHODOCOCCUS RUBER
Varga, V., Minich, A., Kormanová, L., Šarkanová, J., Rybecká, S., Chovanová, M., Levarski, Z., Stuchlík, S. *125*
NOVÉ METÓDY IMOBILIZÁCIí ENZÝMOV
Lupták, F., Plž, M., Rebroš, M. *127*

Aplikovaná organická chémia

SYNTÉZA NOVÝCH DERIVÁTOV CEMTIRESTATU AKO POTENCIÁLNYCH INHIBÍTOROV ENZÝMU ALDÓZAREDUKTÁZA 2
Almášiová, K. *131*
PHOTOCHEMICALLY INDUCED ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION OF RENEWABLE MONOMER: TULIPALIN A
Mosnacek, J., Zain, G. *133*
DIAZENE MACROCYCLIC CHIROPITICAL SWITCH WITH URETHANE LINKER
Putala, M., Kmentová, I., Milcová, A. *135*
TIOFÉN-OBSAHUJÚCE AZOMETÍNY S APLIKAČNÝM POTENCIÁLOM
Maxianová, P., Tokárová, Z. *137*
KRYŠTALIZÁCIA AKO HNACIA SILA V SYNTÉZE ENANTIOMÉRNE ČISTÝCH α-AMINOKYSELíN A β-AMINOKETÓNOV
Čierna, M. *139*
TOTÁLNA SYNTÉZA HETEROKORNOLU B A JEHO STEREOIZOMÉROV
Vyskočil, T. *141*
STEREOSELEKTíVNA SYNTÉZA γ-HYDROXYNORVALíNU A PRíBUZNÝCH α-AMINOKYSELíN
Valachová, D. *142*
3-SUBSTITUOVANÉ DERIVÁTY KYSELINY PYROGLUTÁMOVEJ AKO ANTAGONISTI P2X7R
Pinčeková, L. *144*
SYNTÉZA A SYNTETICKÉ VYUŽITIE N-PERFLUÓRFENYL-5-AMINOPYRAZOLOV NA PRíPRAVU NOVÝCH HETEROCYKLOV A POTENCIONÁLNE BIOLOGICKY AKTíVNYCH ZLÚČENíN
Bortňák, D., Šofranko, J. *146*

Biochémia

NOVOSYNTETIZOVANÉ CHINOLIZIDÍNOVÉ DERIVÁTY A ICH ÚČINOK NA VIABILITU BUNIEK
Balková, A., Elefantová, K. *151*
VPLYV CERARAMIDOV S KRÁTKYM ACYLOVÝM REŤAZCOM NA PREŽÍVANIE BUNIEK EXPRIMUJÚCICH P-GLYKOPROTEÍN
Lakatoš, B., Čepcová, L. *153*
PRíPRAVA A MOŽNÉ VYUŽITIE FUNKCIONALIZOVANÝCH MOS2 NANOMATERIÁLOV V TERAPII A DIAGNOSTIKE
Štefík, P., Annušová, A., Lakatoš, B., Šiffalovič, P. *155*
IZOLÁCIA GLUKOZINOLÁTOV Z POĽNÝCH BYLíN ČEĽADE KAPUSTOVITÉ
Mišíková, M., Polozsányi, Z., Šimkovič, M. *157*
PURIFICATION OF PHENOL OXIDASE ENZYME FROM THE COMMON MORNING-GLORY (IPOMOEA PURPUREA)
Mansurov, B., Yüzügüllü Karakuş, Y. *159*

POTENCIONÁLNY ÚČINOK NOVOSYNTETIZOVANÝCH DERIVÁTOV DIHYDROPYRIDíNOV NA MYŠIU LEUKEMICKÚ LíNIU L1210
Elefantová, K., PÃťbiš, P. *160*
IZOLÁCIA RASTLINNÝCH MYROZINÁZ CHROMATOGRAFICKÝMI METÓDAMI
Záň, M. *162*
HUPERZíN VERSUS METFORMíN - KTORÝ Z NICH SI LEPŠIE PORADí S NEURODEGENERÁCIOU? - 1H-MRS ŠTÚDIA
Melicherčík, Ľ., Kašparová, S. *164*
IN-VIVO ZOBRAZOVANIE DIFÚZIE POMOCOU MRI
Tvrdík, T., Kašparová, S. *166*

Biotechnológia
PURIFIKÁCIA A CHARAKTERIZÁCIA NOVÝCH HEXÓZAMINIDÁZ PRODUKOVANÝCH RODOM PENICILLIUM SP.
Niková, M., Ondrejková, E., Hronská, H. *171*
VPLYV KULTIVAČNÝCH PODMIENOK NA MIKROBIÁLNU PRODUKCIU HEXÓZAMINIDÁZ
Garajová, N., Hronská, H., Ondrejková, E. *173*
REGULÁCIA EXPRESIE PROMÓTORU KONTROLUJÚCEHO PREPIS MALTÁZOVÉHO GÉNU V CANDIDA UTILIS
Dusíková, A., Hrutková, H., Chaľová, P., Pavlíková, B., Lišková, V., Krahulec, J. . *174*
REKOMBINANTNÁ PRíPRAVA MYROZINÁZY
Manduchová, R., Rosenbergová, Z., Rebroš, M. *176*
ŠTÚDIUM ŠPECIFICITY DIACYLGLYCEROL ACYLTRANSFERÁZY 2 KVASINKY YARROWIA LIPOLYTICA
Čertík, M., Gajdoš, P., Hambalko, J., Vicenová, M. *178*
KONŠTRUKCIA PLAZMIDU PTE10-PC194-P3GFP A OPTIMALIZÁCIA TRANSFORMÁCIE GRAM POZITíVNYCH BAKTÉRIí ZA ÚČELOM PRíPRAVY REPORTÉROVÉHO KMEŇA STAPHYLOCOCCUS EPIDERMIDIS RP62A
Minich, A. *180*
SOLUBILIZÁCIA REKOMBINANTNÝCH PROTEíNOV POMOCOU MALTÓZU VIAŽÚCEHO PROTEíNU
Žigová, K., Hegyi, Z., Rebroš, M. *182*
VIBRIO NATRIEGENS AKO ALTERNATíVNA HOSTITEĽSKÁ PLATFORMA PRE PRODUKCIU REKOMBINANTNÝCH PROTEíNOV
Kormanová, Ľ. *184*

Ekonomické vedy a manažment
PRAKTICKÉ VYUŽITIE BEHAVIORÁLNEJ EKONÓMIE NA SLOVENSKU
Borošová, J. *189*
PROBLÉM „ODLIVU MOZGOV" ZO SLOVENSKA
Ostrihoňová, M., Hospodár, L. *191*

EFEKTIVIZÁCIA VYBRANÝCH PRVKOV MARKETINGOVÉHO MIXU PRE VYBRANÝ PODNIK
Vishtak, S. *193*
FINANČNÉ KRíZY (NA PRíKLADE FINANČNEJ KRíZY V ROKU 2008)
Sedláček, T., Neštrák, P. *195*
MODELI EKONOMICKÉHO ROZVOJA KRAJINY
Mészáros, O. *197*
EKONOMICKÝ RAST A EKOLOGICKÉ PROBLÉMY
Řežuchová, M., Noga, T. *199*

Elektroanalytická chémia
STUDIUM VOLTAMETRICKÉHO CHOVÁNí A VÝVOJ METODY STANOVENí FUNGICIDU TEBUCONAZOLU
Krejčová, K. *203*
ELEKTROCHEMICKÉ STUDIUM INTERAKCE LIGANDU S KVADRUPLEXOVOU STRUKTURU DNA A JEHO VLIV NA VIABILITU BUNĚK
Mikušová, P. *205*
STANOVENIE ORTUTI ROZPÚŠŤACOU CHRONOPOTENCIOMETRIOU
Jánska, B. *207*
VOLTAMPÉROMETRICKÉ STANOVENIE LIEČIVA PIROXICAM
Mandincová, M. *209*
CHARAKTERIZÁCIA TOXICITY ZNO NANOČASTíC V PRíTOMNOSTI UV ŽIARENIA POMOCOU SENZORA NA BÁZE DNA
Viktoryová, N., Blaškovičová, J. *211*
VOLTAMETRICKÉ CHOVÁNí CHOLESTEROLU NA ELEKTRODĚ ZE SKELNÉHO UHLíKU
Bláhová, E., Benešová, L., Yershova, P., Schwarzová, K. *213*
MODERNÉ ELEKTROANALYTICKÉ METÓDY V ANALÝZE VÝŽIVOVÝCH DOPLNKOV URČENÝCH PRE ŠPORTOVCOV
Haššo, M., Sarakhman, O., Švorc, Ľ. *215*
POKROČILÉ ELEKTRÓDOVÉ MATERIÁLY V KLINICKEJ ANALÝZE
Benková, A., Sarakhman, O., Haššo, M., Švorc, Ľ. *217*
VOLTAMETRICKÉ STANOVENí 7-DEHYDROCHOLESTEROLU JAKO BIOMARKERU SMITHOVA-LEMLIHO-OPITZOVA SYNDROMU
Zárybnická, A. *219*

Environmentálne inžinierstvo
DEFINOVANIE ZÁKLADNÝCH PARAMETROV SUŠIARNE ČISTIARENSKÝCH KALOV
Čegiňová, K., Bodík, I. *223*
ZHODNOTENIE ČINNOSTI KALOVÉHO HOSPODÁRSTVA ČOV NOVÉ MESTO NAD VÁHOM A NÁVRH NA JEJ ZLEPŠENIE
Vavro, M., Hutňan, M., Gróf, N., Hencelová, K. *225*

ADSORPCIA BENZOFENÓNU Z VODNÉHO ROZTOKU NA AKTíVNOM UHLí V PRíTOMNOSTI NÁHRADNÝCH PRíRODNÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK
Babjak, D., Ivančev - Tumbas, I. *227*
OPTIMALIZÁCIA SORPČNEJ SEPARÁCIE ERYTROZíNU B PYROLÝZNYM UHLíM
Pipíška, M., Krajčíková, E. *229*
INVESTIGATING A NOVEL MAGNESIUM RECOVERY MEMBRANE PROCESS
Fehér, J., Variny, M., Hoppej, D. *231*
MOŽNOSTI ZíSKAVANIA DUSíKA A FOSFORU Z ČISTIARENSKÝCH KALOV
Toporcerová, K., Ivanová, L., Bodík, I. *234*
ODSTRAŇOVANIE VYSOKÝCH KONCENTRÁCIí DUSíKA Z ODPADOVÝCH VÄŤD
Karlovská, I., Kecskésová, S., Drtil, M. *236*

Fyzikálna chémia
THE PHOTOINDUCED PROCESSES OF COMPOSITE G-C3N4/TIO2 PHOTOCATALYSTS STUDIED BY CW-EPR
Czikhardtová, K. *241*
ŠTÚDIUM FYZIKÁLNYCH PROCESOV PREBIEHAJÚCICH V ZEOLITOCH
Mihok, F. *243*
ELEKTROCHEMICKÁ DETEKCIA INZULíNU NA ELEKTRÓDACH MODIFIKOVANÝCH NANOČASTICAMI
Chovancová, F. *245*
SYNTÉZA A VYUŽITí TŘí-KOVOVÝCH SMĚSNÝCH OXIDŮ JAKO HETEROGENNíCH KATALYZÁTORŮ
Malina, J. *247*
MONITOROVANIE TVORBY REAKTíVNYCH FORIEM KYSLíKA V PRíTOMNOSTI [MG-CU](OH)2 A [MG-CU]O NANOŠTRUKTÚR METÓDAMI EPR SPEKTROSKOPIE
Hajdu, T., Barbieriková, Z., Brezová, V. *249*
STUDIUM INTERAKCE HUMINOVÝCH LÁTEK S POVRCHOVĚ AKTIVNíMI LÁTKAMI
Bělušová, A., Smilek, J. *251*
SLEDOVÁNí PRŮBĚHU TRANSESTERIFIKACE POMOCí RŮZNÝCH METOD
Straková, A., Vávra, A., Hájek, M., Skopal, F. *253*
PŘíPRAVA HYDROGELŮ NA BÁZI TRIMETHYLCHITOSANU S PERSPEKTIVOU PRO BIOMEDICíNSKÉ APLIKACE
Smilek, J., Bayerová, Z. *255*

Chemická fyzika

KVANTOVO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM LIEČíV V CHRONICKEJ MYELOIDNEJ LEUKÉMII
Poliak, P., Sitárová, V. *259*
KOORDINAČNÉ ZLÚČENINY TITÁNU VYCHÁDZAJÚCE Z KYSELINY 3-METOXYSALICYLOVEJ, 1,10-FENANTROLÍNU A 2,2ÊŹ-BIPYRIDÍNU
Kováčová, A., Herich, P. *261*
FITOVANIE RELATIVISTICKÝCH EFEKTOV DO NERELATIVISTICKEJ VLNOVEJ FUNKCIE
Podhorský, M. *263*
1-BUTYL-CHINOLINIUM-BROMID JAKO INHIBITOR KOROZE HLINíKU
Marková, K. *264*
MOŽNOSŤ LASEROVÉHO CHLADENIA VYBRANÝCH MOLEKÚL A ICH SPEKTROSKOPICKÉ CHARAKTERISTIKY
Hurajt, A., Pašteka, L. *266*
LOKALIZOVANÁ IN VIVO 1H MRS PRI SKÚMANí NEURODEGENERÁCIE A NÁSLEDNEJ TERAPII NA ANIMÁLNOM MODELI
Maková, M. *268*
REAKČNÁ SIEŤ DIMETYLBULVALÉNU A POPULÁCIA JEHO IZOMÉROV
Lévárdi, Á., Pašteka, L. *271*
VYUŽITIE ZOBRAZOVANIA TENZORA DIFÚZIE PRE CHARAKTERIZÁCIU POŠKODENIA MIECHY POTKANA
Kodadová, Z. *273*

Chemické a biochemické inžinierstvo

BIOTECHNOLOGICKÁ PRODUKCIA CYKLOHEXANÓN MONOOXYGENÁZY
Cabadaj, P. *277*
ÚPRAVA REGULÁCIE TLAKU REKTIFIKAČNEJ KOLÓNY S OBTOKOM HORÚCICH PÁR
Švistun, L., Variny, M. *280*
VPLYV ADSORPČNÝCH PODMIENOK NA VIAZANIE PROTEíNOV NA SOLIODOLNÝ ANIÓNMENIČ
Klčová, K. *282*
ODFARBOVANIE A DETOXIKÁCIA ODPADOVÝCH VÄŤD Z CELULÓZO-PAPIERENSKÉHO PRIEMYSLU
Gaňová, P. *284*
POROVNANIE IÓNOVÝCH KVAPALíN AKO EXTRAKČNÝCH ROZPÚŠŤADIEL V PROCESE EXTRAKČNEJ DESTILÁCIE KYSELINY OCTOVEJ
Járnošíková, Š., Steltenpohl, P. *286*
SEPARATION OF AN AZEOTROPIC ETHANOL-WATER MIXTURE USING 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM ETHYLSULFATE
Bunevska, T. *288*

TECHNICKO-EKONOMICKÁ ANALÝZA ZMENY ZDROJA MECHANICKEJ ENERGIE V RAFINÉRII
Furda, P., Variny, M. *290*
BIO-SHARE IN LIQUID FUELS ACHIEVED THROUGH BIOMASS INTEGRATION IN REFINERY
Řežucha, M., Variny, M. *292*
KARBONIZÁCIA TUHÉHO ZVYŠKU PNEUMATíK PO PYROLÝZE
Krekulová, M. *294*

Jazyky
EFFECTS OF YEAST AND WORT COMPOSITION ON ANTIOXIDANT PROPERTIES OF BEER
Polóniová, V., Čečot, M. *299*
LEARNING FROM INDUSTRIAL ACCIDENTS, CASTLE BRAVO EXPLOSION
Lelovský, M., Kšiňanová, M. *300*
ACETYLSALICYLIC ACID IN FOOD
Polóniová, V., Kaplocká, G. *301*
HYALURONIC ACID AND SKIN MOISTURIZATION
Vrábelová, M., Kolesárová, K. *302*
SHOULD YOU BUY A DIESEL CAR IN 2019?
Lelovský, M., Piliar, M. *303*
MYSTERY OF CHLOROPHYLL
Rudinská, D., Vrábelová, M., Rusnáková, M. *304*
IMPACT OF ADSORPTION CONDITIONS FOR BINDING TERAPEUTIC PROTEINS DURING THEIR PURIFICATION
Klčová, K. *305*
HOW DOES THE TREAD ON A TYRE GENERALLY AFFECT THE FRICTION BETWEEN THE TYRE AND THE SURFACE?
Trizuljak, L. *306*
QUORUM SENSING AND BACTERIA PROGRAMMING
Ricci, G., Vrábelová, M. *308*

Mikrobiológia
VPLYV KONTAMINOVANÉHO PROSTREDIA NA PRODUKCIU ENZÝMU LIPÁZY MIKROSKOPICKOU VLÁKNITOU HUBOU DRUHU ASPERGILLUS NIGER
Nosalj, S. *311*
PRíPRAVA KONDIČNEJ NA ATP ANALÓGY CITLIVEJ ALELY ESENCIÁLNEJ CKA1 PROTEíNKINÁZY
Čipák, L., Baráth, P., Siváková, B., Jurčík, J., Stupeňová, E. *313*
IDENTIFIKÁCIA A URČENIE REZISTENCIE VOČI CEFOXITíNU U IZOLÁTOV RODU STAPHYLOCOCCUS ZíSKANÝCH Z VETERINÁRNEHO PROSTREDIA
Gömöry, M., Olejníková, P. *315*

CHARAKTERIZÁCIA BIOAKTíVNYCH LÁTOK MHGF-68 ASOCIOVANÝCH S MYŠíM HERPETICKÝM VíRUSOM NA NÁDOROVEJ BUNKOVEJ LíNII S11E
Hodoši, R., Mazúrová, M., Šupolíková, M., Nováková, E., Labudová, M., Olejníková, P., Golais, F. *317*
BIOAKTíVNE LÁTKY MHGF-68 PODOBNÉ RASTOVÝM FAKTOROM
Mazúrová, M., Hodoši, R., Šupolíková, M., Nováková, E., Golais, F. *319*
SLEDOVANIE IMPAKTU JEDNOTLIVÝCH REGULAČNÝCH ELEMENTOV NA REPLIKÁCIU PLAZMIDU R1 A KONŠTRUKCIA PRíSLUŠNÝCH PLAZMIDOV
Piatriková, M., Hrutková, H., Dusíková, A., Chaľová, P., Krahulec, J. *321*
CITLIVOSŤ KLINICKÝCH IZOLÁTOV STAPHYLOCOCCUS SP. NA ANTIBIOTIKÁ POUŽíVANÉ V KLINICKEJ PRAXI
Čviriková, V., Olejníková, P. *323*
SLEDOVANIE VPLYVU FYTOPATOGÉNNYCH HÚB NA TVORBU PROTEÁZ V T. ATROVIRIDE
Šimkovič, M., Galádová, H., Lefkovitšová, V. *325*
DIZAJN KONŠTRUKTOV POTREBNÝCH NA ÚSPEŠNÉ UKOTVENIE ĽUDSKEJ ENTEROKINÁZY DO GOLGIHO APARÁTU KVASINKY CANIDA UTILIS
Pavlíková, B., Lišková, V., Chaľová, P., Dusíková, A., Krahulec, J., Hrutková, H. . *327*
QUANTITATIVE PHOSPHOPROTEOMIC ANALYSIS OF CDC2 KINASE SUBSTRATES
Siváková, B., Jurčík, J. *329*

Mikrobiologické aspekty v potravinárstve
DETEKCE TVROBY BIOFILMŮ U OCTOVÝCH BAKTERIí V PRŮMYSLU VÝROBY NEALKOHOLICKÝCH NÁPOJŮ
Šviráková, E., Bambasová, L., Sedláčková, S. *333*
DEVITALIZÁCIA S. AUREUS V ZÁVISLOSTI OD MENIACICH SA FAKTOROV PROSTREDIA
Zelmanová, B., Lehotová, V., Medveďová, A. *335*
KVANTIFIKÁCIA DYNAMIKY RASTU GEOTRICHUM CANDIDUM V MLIEKU V ZÁVISLOSTI OD TEPLOTY
Trebichavská, M., Koňuchová, M. *337*
MIKROBIOLOGICKÁ AKOSŤ PARENÝCH SYROV SO ZAMERANíM SA NA PRíTOMNÚ MYKOBIOTU A KYSLOMLIEČNE BAKTÉRIE
Hatalová, I., Koňuchová, M. *339*
MIKROBIOTA PARENÝCH SYROV
Kvočiková, K., Medveďová, A. *341*
ČREVNÝ REZISTÓM ZDRAVÝCH ĽUDí
Cverenkárová, K., Krahulcová, M., Matejová, M., Bírošová, L. *343*

VPLYV TEPLOTY A PRíTOMNOSTI BAKTÉRIí MLIEČNEHO KYSNUTIA NA RAST ESCHERICHIA COLI
Medveďová, A., Beranová, P. *345*

Organická technológia a katalýza
KATALYTICKÁ PRíPRAVA CYKLOPENTYLMETYLÉTERU
Madacki, I., Soták, T. *349*
PRíPRAVA CYKLOPENTYLMETYLÉTERU POUŽITíM HETEROGÉNNYCH KATALYZÁTOROV
Pšidová, L., Soták, T. *351*
OXIDÁCIA FURFURALU V PRíTOMNOSTI HETEROGÉNNYCH KATALYZÁTOROV
Soták, T., Košútová, K. *353*
KATALYZÁTORY NA BÁZE UHLIA V OXIDÁCII CYKLOHEXANÓNU A V OXIDÁCII CYKLOPENTANÓNU MOLEKULOVÝM KYSLíKOM
Štrpka, M., Gašparovičová, D. *355*
KATALYTICKÁ TRANSFORMÁCIA ETANOLU NA ZEOLITOCH, SÉPIOLITOCH A HYDROTALKITOCH
Petrík, M., Horváth, B. *357*
KATALYTICKÁ OXIDÁCIA FURFURALU
Soták, T., Jamborová, P. *359*

Podniková ekonomika
KONKURENCIA SCHOPNOSŤ HORÚCICH NÁPOJOV VYBRANEJ SPOLOČNOSTI NA SLOVENSKOM TRHU
Uličná, M. *363*
OBCHODOVANIE NA FINANČNOM TRHU
Mičíková, M. *365*
ANALÝZA POVEDOMIA O ZDIEĽANEJ EKONOMIKE NA SLOVENSKU
Zachariášová, B. *367*
VNíMANIE UDRŽATEĽNÉHO OBCHODOVANIA MLADÝMI ĽUĎMI
Múčka, A. *369*
VPLYV MOTIVAČNÝCH FAKTOROV NA VÝKON ŠTUDENTOV
Mesároš, J., Mráz, L. *371*
VPLYV KREATIVITY NA INOVAČNÉ PROCESY PODNIKU
Belanská, B., Hanakovičová, D. *373*
ENVIRONMENTÁLNE ASPEKTY NÁKUPU
Lapšanská, A., Hrabčáková, D. *375*

Potravinárska a kozmetická chémia a technológia
SÚ MEDIALIZOVANÉ RASTLINNÉ OLEJE SKUTOČNE ÚČINNÉ PRI OCHRANE KOŽE PRED SLNEČNÝM ŽIARENÍM?
Janotková, L., Hojerová, J. *379*

REDOXNÉ STAVY KOENZÝMU Q10: ICH BIOLOGICKÁ AKTIVITA A ANTIOXIDAČNÝ POTENCIÁL
Martiniaková, S., Karasová, N., Ácsová, A. *381*
OSLIE MLIEKO - VÝHODY A TECHNOLOGICKÉ VÝZVY
Greifová, M., Labačková, P. *383*
ANTIRADIKÁLOVÝ POTENCIÁL RASTLINNÝCH SILíC IN VITRO
Martiniaková, S., Ácsová, A., Maďarová, D. *385*
SMEROVANIE A ROZVOJ ANTIOXIDAČNE PÃŤSOBIACICH LÁTOK V KOZMETICKOM PRIEMYSLE
Gocníková, P., Ácsová, A. *387*
ANTIOXIDANTY VO VíNE
Kancírová, E., Hybenová, E., Staruch, L. *389*
DETEKCIA PRíTOMNOSTI ÂĹĘ9-THC V PRíPRAVKOCH Z KONOPE (MASTI, KRÉMY) S POMOCOU TECHNIKY SFC-HRMS/MS
Hajšlová, J., Peukertová, P., Beneš, F., Hrbek, V., Spustová, K. *391*
SENZORICKÉ HODNOTENIE KAKAA A KAKAOVÝCH VÝROBKOV
Sokolovská, M., Dičáková, Z. *393*

Riadenie procesov podporené informačnými technológiami
VÝVOJ SOFTVÉRU NA VÝPOČET CHEMICKÝCH VLASTNOSTí LÁTOK
Trautenberger, R. *397*
DERIVING TUNING RULES FOR B-BAC CONTROLLER FOR BENCHMARK PROCESSES
Pospiech, J. *398*
PIXYBOT ROZŠíRENÝ O VIZUALIZÁCIU ÚDAJOV ZíSKANÝCH BEZDRÃŤTOVOU KOMUNIKÁCIOU POMOCOU XBEE MODULOV
Dzurková, D. *400*
MODELOVANIE A RIADENIE KASKÁDY BIOCHEMICKÝCH REAKTOROV PRE ODSTRAŇOVANIE DUSíKATÝCH ZLÚČENíN Z ODPADOVÝCH VÃŤD
Kavor, J., Bakošová, M. *401*
MODELOVANIE A RIADENIE KASKÁDY BIOCHEMICKÝCH REAKTOROV PRE ODSTRAŇOVANIE ORGANICKÉHO ZNEČISTENIA Z ODPADOVÝCH VÃŤD
Križan, D., Bakošová, M. *403*
PREDIKTíVNE RIADENIE LABORATÓRNEHO CHEMICKÉHO REAKTORA
Slávik, M. *405*
PREDIKTíVNE RIADENIE LABORATÓRNEHO PROCESU NEUTRALIZÁCIE
Míková, L. *406*
IDENTIFIKÁCIA FLEXY2 POMOCOU METÓDY GARANTOVANÉHO ODHADU PARAMETROV
Kintler, M. *407*
LATERAL AND LONGITUDINAL DRIVING ENVELOPE DEFINITION
Hromčík, M., Haniš, T., Efremov, D. *409*

NONLINEAR VEHICLE CONTROL USING LINEAR PREDICTORS
Cibulka, V., Haniš, T., Korda, M., Hromčík, M. *411*
QUALITATIVE ANALYSIS OF CHOSEN METHODS OF CONTROL PERFORMANCE ASSESSMENT
Musiał, J. *413*
ADAPTIVE DYNAMIC MATRIX CONTROLLER FOR HEATING PROCESS
Grelewicz, P. *414*

Syntetická organická chémia
ALTERNATÍVNA STRATÉGIA STEREOSELEKTÍVNEJ AZA-HENRYHO REAKCIE
Gerža, P. *419*
KRYŠTALIZÁCIOU-INDUKOVANÁ ASYMETRICKÁ TRANSFORMÁCIA DIASTEREOMÉRNYCH SOLí α-AMINOKYSELíN
Farkašová, N. *420*
DIASTEREOSELEKTíVNA SYNTÉZA SPIROCYKLICKÝCH INDOLIZIDINOLOV
Šafař, P., Cvečko, M., Marchalín, Š. *421*
REGIOSELEKTIVNí SYNTÉZA A FUNKCIONALIZACE SUBSTITUOVANÝCH CYKLOBUTENŮ
Edlová, T. *423*
SKRíŽENÉ KAPLINGY NITROZLÚČENíN
Detková, K. *425*
ŠTÚDIA K TOTÁLNEJ SYNTÉZA DYSOXYLAKTÁMU A
Scherhaufer, D., Caletková, O. *426*
SYNTETICKÁ ŠTÚDIA HETEROKORNOLU D
Gettler, J. *427*
DIASTEREOSELEKTíVNA SYNTÉZA NOVÝCH AMINOINDOLIZIDíNOV
Fraňová, P. *429*

Technológie ochrany životného prostredia
VPLYV CHEMICKEJ MODIFIKÁCIE NA SORPČNÚ SEPARÁCIU ARZÉNU BIOUHLíM NA BÁZE ODPADOV Z POTRAVINÁRSKEHO PRIEMYSLU
Turčan, V., Frišták, V., Soja, G. *433*
ODSTRAŇOVANIE SFARBENIA ODPADOVÝCH VÃŤD PROCESOM ADSORPCIE
Šoltýsová, N., Derco, J., Čižmárová, O. *435*
ALTERNATIVNÍ TOXIKOLOGICKÉ TESTOVÁNÍ OČNÍ DRÁŽDIVOSTI A LEPTAVOSTI METODOU BCOP
Černík, O., Chýlková, J., Plodíková, P. *437*
VPLYV VYBRANÝCH NANOMATERIÁLOV NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE
Števuľová, R., Mackuľak, T., Brandeburová, P., Grenčíková, A. *439*

ZHODNOCENí EXPOZICE POPULACE ČR ORGANOCHLOROVÝM POLUTANTŮM NA ZÁKLADĚ ANALÝZY KREVNíHO SÉRA
Kovandová, T., Poláchová, A., Pařízek, O., Pulkrabová, J. *441*
MIKROORGANIZMY AKTIVOVANÉHO KALU POD VPLYVOM ARZÉNU
Paulíková, M., Zakhar, R., Čacho, F. *443*
MIKROPLASTY - PROBLÉM SÚČASNOSTI?
Mackuľak, T., Belišová, N., Kuchár, M., Žabka, D. *445*

Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika (nesúťažná sekcia)
COMPARISON OF ELECTRODES USED FOR DECOLOURIZATION OF MODEL TEXTILE EFFLUENTS
Kuchtová, G., Dušek, L. *449*
APLIKACE KVARTÉRNÍCH AMONIOVÝCH SOLÍ V INTENZIFIKACI PROCESU SORPCE CHLOROVANÝCH KYSELÝCH BARVIV V ADSORPČNÍCH KOLONÁCH
Kamenická, B., Weidlich, T. *451*
ABSORPČNÉ ODSTRAŇOVANIE SULFÁNU Z BIOPLYNU
Gróf, N., Barbušová, J., Hencelová, K., Hutňan, M. *453*
OPTIMALIZÁCIA ČOV S ATYPICKÝMI VODAMI NA PRÍTOKU
Kožárová, B., Kecskésová, S., Matulová, Z., Drtil, M. *455*
POSÚDENIE HYDRAULICKEJ KAPACITY KANALIZAČNÉHO ZBERAČA
Csicsaiová, R., Stanko, Š. *457*
POSOUZENí POKROČILÝCH OXIDAČNíCH PROCESŮ PROSTŘEDNICTVíM TESTŮ EKOTOXICITY
Procházková, P., Zlámalová Gargošová, H. *459*
POSOUZENí ÚČINNOSTI ÚPRAVNY PITNÉ VODY PROSTŘEDNICTVíM EKOTOXIKOLOGICKÝCH TESTŮ A SCREENINGOVÉ ANALÝZY
Nývltová, B., Zlámalová Gargošová, H. *461*
PREKONCENTRAČNÍ TECHNIKY PRO STANOVENÍ RIZIKOVÝCH KOVŮ A JEJICH APLIKACE V PRAXI
Sýkora, J. *463*
SORPCIA SELÉNANU NA SYNTETICKÝ GOETHIT
Matulová, M., Bujdoš, M., Urík, M. *464*
POROVNANIE KVALITY PRVÉHO SPLACHU DAŽĎOVÝCH VÔD Z URBANIZOVANÉHO ÚZEMIA NA SLOVENSKU A SRBSKU
Marko, I., Stanko, Š. *466*
ENERGETICKÉ ZHODNOTENIE ODPADU VZNIKNUTÉHO PRI PESTOVANí KUKURICE
Barbušová, J., Hutňan, M. *468*
ODSTRAŇOVANIE PESTICíDOV Z VÔD ADSORPCIOU NA GRANULOVANOM AKTíVNOM UHLí
Marton, M., Ilavský, J., Barloková, D. *470*

ANALÝZA SÚČASNÉHO STAVU A NÁVRH NOVÉHO ZBERNÉHO DVORA V OBCI MIEROVO
Rózsa, G., Škultétyová, I. *472*
HYDRODYNAMICKÉ SIMULÁCIE PRÚDENIA KVAPALINY NA OBJEKTE STOKOVEJ SIETE
Hrudka, J., Stanko, Š., Šutúš, M. *474*
BIOEXTRAKCIA ARZÉNU VIAZANÉHO NA OXIDOCH MANGÁNU
Farkas, B., Bujdoš, M., Kim, H., Urík, M. *476*
PESTICíD - TOXICKÝ POMOCNíK
Čižmárová, O., Derco, J. *478*

Technológie spracovania a ochrany dreva a papierových nosičov informácií

REOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA HYDROGÉLOV NA BÁZE ALBUMíNU A HYALURONANU
Hájovská, P., Chytil, M., Kalina, M. *483*
TLAČENÉ MEZOSKOPICKÉ PEROVSKITOVÉ SOLÁRNE ČLÁNKY S UHLíKOVOU PROTIELEKTRÓDOU
Pavličková, M., Mikula, M., Hatala, M. *485*
SPEKTRÁLNE VLASTNOSTI MODELOVÝCH SYSTÉMOV MIKROBIÁLNEHO ZNEČISTENIA PAPIERA
Paračková, P., Čeppan, M., Kaliňáková, B., Oravec, M. *487*
ANALÝZA A ČISTENIE ORIGINÁLNEHO HISTORICKÉHO PERGAMENU (TURíN) NíZKOTEPLOTNOU PLAZMOU
Tiňo, R., Vizárová, K., Vajová, I., Szabóová, K. *489*
VYUŽíTí HYDROLÝZNíHO ZPRACOVÁNí ODPADŮ S OBSAHEM CELULÓZY NA JEDNODUCHÉ CUKRY
Matějíček, P. *491*
MIKROBIOLOGICKÁ DEKONTAMINÁCIA ORIGINÁLNEHO HISTORICKÉHO PERGAMENU NíZKOTEPLOTNOU PLAZMOU
Kaliňáková, B., Vizárová, K., Urbanová, P. *493*
MIKROBIOLOGICKÁ KONTAMINÁCIA FOTOGRAFICKÝCH MATERIÁLOV
Kazánová, K. *495*
REDUCING THE VISCOSITY OF BLACK LIQUOR BY MODIFYING THE ORGANIC FRACTION
Podhradská, S. *497*
IZOLÁCIA EXTRAKTíVNYCH LÁTOK POMOCOU SUPERKRITICKEJ EXTRAKCIE S CO2
Ház, A., Madleňáková, K., Strižincová, P. *499*
ŠTÚDIUM SPEKTROSKOPICKÝCH VLASTNOSTí HISTORICKÝCH FOTOGRAFIí
Olšavská, Z., Haberová, K. *501*

MOŽNOSTI TVORBY OCHRANNÝCH VRSTIEV NA POVRCHOCH PRíRODNÝCH MATERIÁLOV ÚČINKOM NíZKOTEPLOTNEJ ATMOSFÉRICKEJ PLAZMY
Švábik, P. *503*
ÚČINKY NíZKOTEPLOTNEJ ATMOSFÉRICKEJ PLAZMY NA OBJEKTY KULTÚRNEHO DEDIČSTVA
Jančíková, V., Čížová, K. *505*
POUŽITIE EKOLOGICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL NA EXTRAKCIU VONKAJŠEJ KÃŤRY SMREKA OBYČAJNÉHO (PICEA ABIES)
Ház, A., Zeppetzauer, F., Nadányi, R. *507*

Výživové aspekty potravín a hodnotenie rizika
ZJIŠŤOVÁNí VYBRANÉHO PRVKOVÉHO SLOŽENí VíN ZA VYUŽITí METOD ICP-OES A ICP-MS
Mišíková, F. *511*
STANOVENí CHLOROVANÝCH PARAFíNŮ V RÁMCI HUMÁNNíHO BIOMONITORINGU
Turnerová, D. *513*
MONITORING OBSAHU RIZIKOVÝCH PRVKOV V RÃŤZNYCH ANATOMICKÝCH ČASTIACH BEDLE VYSOKEJ (MACROLEPIOTA PROCERA)
Chrkavá, H. *515*
VLIV IZOMERIE VONNÝCH LÁTEK NA VNíMÁNí VŮNí POPULACí
Dvořáková, M. *517*
STANOVENí KAROTENOIDŮ V POTRAVINÁCH A DOPLŇCíCH STRAVY
Pavelková, P. *519*
POROVNANIE OBSAHU CHEMOPROTEKTíVNYCH LÁTOK VO VYBRANÝCH DRUHOCH RODU ALLIUM
Tomášiková, L. *521*
TRANSFÉR ŤAŽKÝCH KOVOV V SYSTÉME PÃŤDA-RASTLINA A VPLYV NA OBSAH BIOAKTíVNYCH LÁTOK V RAJČIAKU JEDLOM (LYCOPERSICON ESCULENTUM)
Slivková, B. *523*

Analytická chémia

VYUŽITÍ TECHNIKY sp-ICPMS PRO STANOVENÍ NANOČÁSTIC STŘÍBRA A SLEDOVÁNÍ JEJICH ZMĚN V POTRAVINÁCH

Martina Hakenová

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

hakenovm@vscht.cz

Úvod

Stříbro ve formě nanočástic (tj. materiál, v němž má více než 50 % částic alespoň jeden rozměr menší než 100 nm) se přidává do běžně používaných výrobků, jako jsou kosmetické výrobky, sportovní oblečení či funkční obaly. V současné době se kromě aplikace nanočástic, zkoumá rovněž jejich vstup do životního prostředí [1] a následně potenciální kontaminace potravinářských produktů. Stříbro v iontové formě je netoxické, ale bezpečnost nanočásticového stříbra je stále sporná. Celkový obsah stříbra v potravinách je velmi nízký a zpravidla nepřekračuje jednotky $ng.g^{-1}$, ale i takto malý hmotnostní zlomek představuje velký počet částic, pokud je stříbro přítomno převážně v nanočásticové formě [1, 2].

Experimentální část

V této práci bylo stanoveno stříbro ve formě nanočástic (Ag NP) v potravinách (v mouce a chlebu) analýzou jednotlivých částic hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (sp-ICPMS). Instrumentální analýze předcházela enzymatická digesce simulující trávení v zažívacím traktu člověka. Simulované trávení nejprve probíhalo za účasti pepsinu v prostředí zředěné HCl, a následně pankreatinem při pH 7,5. Celý proces trávení probíhal při 37 °C. Takto enzymaticky natrávené potravinové matrice s přídavkem/bez přídavku disperze nanočástic stříbra (60 nm Ag NP) byly zředěny roztokem stabilizačního činidla (želatina) a analyzovány technikou sp-ICPMS.

K analýzám byl používán ICP-hmotnostní spektrometr Nexion 350 D (Perkin-Elmer) pracující při příkonu 1100 W. Před analýzou byly optimalizovány přístrojové parametry (poloha hlavice, průtok Ar zmlžovačem, iontová optika) tak, aby bylo dosaženo maximální citlivosti pro ^{107}Ag při zmlžování roztoku obsahujícího 1 $ng.ml^{-1}$ iontů Ag^{+}. Po přechodu do režimu analýzy jednotlivých částic byl upraven průtok vzorku peristaltickým čerpadlem na cca 0,3 $ml.min^{-1}$ a přesná hodnota průtoku byla zaznamenána a zapsána mezi parametry měření. Analýza spočívala v záznamu intenzity nuklidu ^{107}Ag s vysokým časovým rozlišením (perioda měření 0,1 ms) po dobu 120 s, takže celkový počet bodů v časovém záznamu intenzity byl 1 200 000. Použitím standardní disperze nanočástic (100 nm Ag NP) zředěné na koncentraci počtu částic N = 95 000 ml^{-1} byla stanovena transportní účinnost potřebná pro kvantifikaci počtu částic v analyzovaných vzorcích. Transportní účinnost se pohybovala v rozmezí cca 0,07–0,08.

Výsledky měření vzorků byly zpracovány použitím programového vybavení spektrometru a dále pomocí programu MS Excel byly určeny koncentrace počtu částic a sestrojeny histogramy rozdělení četností velikostí (průměrů) částic [2, 3].

Výsledky a diskuse

Při zvolených instrumentálních podmínkách je pro objektivní měření počtu částic nutné vzorek zředit tak, aby koncentrace počtu částic nepřesáhla hranici cca 10^5 ml^{-1} [2, 4]. Experimenty s pšeničnou moukou obohacenou o nanočástice stříbra (nominální velikost 60 nm) v dávce 2 µg Ag a 0,2 µg Ag na navážku ukazují, že většina nanočástic po simulovaném trávení zůstává nerozpuštěná, tj. koncentrace počtu částic je z výchozí hodnoty 95 000 ml^{-1} snížena pouze o 10–12 %. Při celkové koncentraci všech forem stříbra v měřeném vzorku 100 $pg.ml^{-1}$ je obsah stříbra v rozpuštěné formě po digesci pouze cca 20 $pg.ml^{-1}$.

Distribuce velikosti částic se mění z původní nejčetnější hodnoty 59±1 nm na 54±1 nm po digesci. Současně se objevuje menší frakce drobných částic o velikosti cca 20 nm.

Závěr

Analýza jednotlivých částic hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (sp-ICPMS) umožňuje stanovení počtu částic a stanovení jejich velikostní distribuce i ve vzorcích s velmi malou celkovou hmotnostní koncentrací stříbra. Bylo zjištěno, že stříbrné nanočástice v mouce po enzymatické digesci z větší části (cca 90 %) zůstávají a modus velikosti nanočástic se zmenšil pouze o jednotky nanometrů.

Tento zjednodušený model trávení potravin poukazuje na skutečnost, že alespoň část nanočásticového stříbra obsaženého v potravině přetrvá během trávení a může dále pronikat do vnitřních orgánů konzumenta.

Literatura

[1] Nanočastice – ekotoxické účinky na životné prostredie: Brandeburová, P.; Grenčíková, A.; Mackuľak, T. Chem. Listy **2019**, 113, 97–103

[2] Analysis of silver nanoparticles using single-particle inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS): parameters affecting the quality of results: Loula, M.; Kaňa, A.; Koplík, R.; Vosmanská, M.; Mestek, O. Anal. Lett. **2019**, 52, 288–307

[3] Stanovení anorganických nanočástic v biologických materiálech a potravinách analýzou jednotlivých částic hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem: Revenco, D.; Loula, M.; Mestek, O.; Koplík, R. Chem. Listy **2019**, 113, 478–484

[4] Non-spectral interferences in single-particle ICP-MS analysis: An underestimated phenomenon: Loula, M.; Kaňa, A.; Mestek, O. Talanta **2019**, 202, 565–571

HMOTNOSTNÁ SPEKTROMETRIA SEKUNDÁRNYCH IÓNOV: POROVNANIE METEORITU A VULKANITU

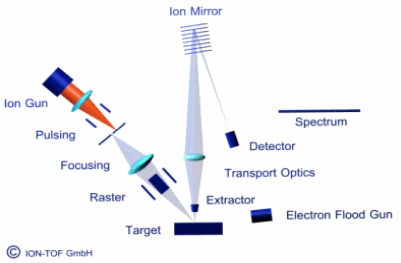
Karina Kulpová[1], Monika Jerigová[1, 2], Justína Nováková[1], Dušan Velič[1, 2]

***Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave,** Ilkovičova 3278/6, 841 04 Karlova Ves[1]*
***Medzinárodné laserové centrum,** Ilkovičova 2961/3, 841 04 Karlova Ves[2]*
k.kulpova@azet.sk

Úvod:

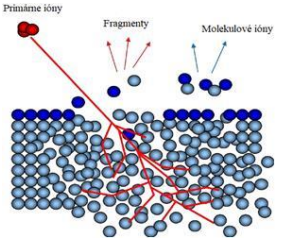
Práca je zameraná na chemickú charakterizáciu meteoritickej vzorky a vulkanitu pomocou metódy hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry). Práve preto, že vulkanity si prešli podobným procesom tavenia ako aj meteority pri prelete atmosférou, sa predpokladalo, že sú si tieto dve horniny podobné. Skúmanými objektmi boli vývrty z vnútra meteoritu Košice, jeho fúzna vrstva a vulkanická hornina zo sopky Mauna Loa. Vzorky boli v hmotnostnom spektrometri sekundárnych iónov bombardované bizmutovými primárnymi iónmi Bi^+ s prúdom 1 pA. Z dôvodu nevodivosti vzoriek bolo nutné kompenzovať náboj pomocou elektrónového neutralizačného dela.

Experimentálna časť:



Obr. 1 – Princíp SIMS prístroja

Princípom hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov je atomárne bombardovanie povrchu pevných látok primárnymi iónmi s veľkou energiou. Táto energia musí byť vyššia ako väzbová energia častíc, ktorá je v rozsahu 10 eV až 100 eV. Primárny ión dopadne na povrch materiálu, kde zrazeným časticiam predá svoju kinetickú energiu, čím vzniká kolízna kaskáda, ktorej výsledkom je emisia atómov, molekúl a klastrov.



Obr. 2 – Schéma kolíznej kaskády

Výsledky a diskusia:

Porovnávali sa spektrá meteoritu Košice, jeho fúznej vrstvy a vulkanickej horniny v pozitívnej aj v negatívnej polarite. Vybrané boli najviac zaujímavé fragmenty a izotopy, ktoré boli v jednotlivých spektrách pozorované v rôznych pomeroch. V pozitívnej polarite bolo najviac železa v meteorite, zatiaľ čo hliníka a draslíka vo vulkanite (**Tab. 1**). Pri kremíku a jeho izotopoch boli pozorované výrazné rozdiely v jednotlivých pomeroch (**Tab. 2**).

	Meteorit Košice *[counts]*	Fúzna vrstva *[counts]*	Vulkanický kameň *[counts]*
Fe^+	$1{,}3\cdot10^{-1}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$
Al^+	$2{,}0\cdot10^{-2}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-1}$
K^+	$1{,}5\cdot10^{-2}$	$2{,}5\cdot10^{-2}$	$1{,}2\cdot10^{-1}$

Tab. 1 – Tabuľka normalizovaných intenzít vybraných katiónov

	Percentuálne zastúpenie na Zemi	Pomer	Meteorit Košice	Fúzna vrstva	Vulkanický kameň
$^{28}Si^+$	92 %	31	47	32	26
$^{29}Si^+$	5 %	2	10	1	2
$^{30}Si^+$	3 %	1	1	1	1

Tab. 2 – Tabuľka pomerov izotopov kremíka

Pri negatívnych spektrách sa zistilo, že kyslíka, kremíka a fluóru sa nachádza najmenej vo fúznej vrstve. Pri izotopovej analýze chlóru nebol zistený tak výrazný rozdiel ako pri izotopoch kremíka.

	Meteorit Košice *[counts]*	Fúzna vrstva *[counts]*	Vulkanický kameň *[counts]*
O^-	$1{,}3\cdot10^{-1}$	$3{,}4\cdot10^{-2}$	$4{,}0\cdot10^{-1}$
Si^-	$2{,}8\cdot10^{-4}$	$9{,}4\cdot10^{-4}$	$3{,}8\cdot10^{-3}$
F^-	$2{,}7\cdot10^{-2}$	$2{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-2}$

Tab. 3 – Tabuľka normalizovaných intenzít vybraných aniónov

	Percentuálne zastúpenie na Zemi	Pomer	Meteorit Košice	Fúzna vrstva	Vulkanický kameň
$^{35}Cl^-$	76 %	3,17	3,25	3,33	3,6
$^{37}Cl^-$	24 %	1	1	1	1

Tab. 4 – Tabuľka pomerov izotopov chlóru

Záver:

Na základe získaných poznatkov je možné potvrdiť, že SIMS metóda je vhodná na analýzu meteoritických vzoriek. Do budúcna by bolo vhodné preskúmať viac fragmentov, aj ďalšie prvky a ich izotopy katiónov aj aniónov, ktoré by tiež mohli dopomôcť k identifikácii mimozemských objektov.

Literatúra

[1] McSween Y. H., Huss R. G. (2010) Cosmochemistry. Cambridge University Press, New York, USA, p. 29

[2] Frank L., Král J. (2002) Metody analýzy povrchů – iontové, sondové a speciální metody. Academia, Praha, Česká republika, p. 147

Izolace biologicky aktivních látek konopí pomocí rychlé odstředivé dělicí chromatografie (FCPC)

Bc. Matěj Malý

Konzultanti: Ing. František Beneš, Ing. Petra Peukertová

Vedoucí: prof. Ing. Jana Hajšlová, CSc.

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Technická 5, Praha 6

malya@vscht.cz

Úvod

Rychlá odstředivá dělící chromatografie (z anglického FCPC – Fast centrifugal partition chromatography) je separační metoda sloužící k dělení a izolaci přírodních i syntetických sloučenin, s cílem purifikace a zkoncentrování jednotlivých látek. Principiálně je FCPC chromatografická metoda typu kapalina-kapalina, kdy jednotlivé kapaliny nejsou mezi sebou mísitelné a jsou tvořeny jedním či směsí rozpouštědel. První směs tohoto dvoufázového systému je využita jako stacionární fáze, druhá poté jako fáze mobilní. Separace látek probíhá na základě různé afinity a rozdělovacího koeficientu k mobilní a stacionární fázi. V současnosti je dostupných jen omezené množství studií, které se problematice separace fytokanabinoidních látek pomocí FCPC věnují.

Projekt, při kterém bylo FCPC použito, je zaměřen na optimalizaci metody pro separaci fytokanabinoidů, biologicky aktivních látek obsažených v rostlině *Cannabis*. Cílem je vytvoření takových podmínek, aby během jediného procesu separace bylo možné od sebe oddělit do různých frakcí jednotlivé fytokanabinoidy a ty následně purifikovat.

Experimentální část

V první části procesu je stacionární fází naplněna kolona (v tomto případě rotor točící se při vysokých otáčkách), v další fázi poté skrze rotor protéká mobilní fáze s rozpuštěnými analyty. Ty pak vychází ze zařízení s různou retencí a jsou sbírány do jednotlivých frakcí. Frakce se odebírají do připravených zkumavek a jsou analyzovány UV detektorem při nastavených vlnových délkách. Tato předběžná nespecifická analýza slouží k vytipování vhodných frakcí, které se následně spojí, odpaří se rozpouštědlo, odparek se rozpustí v etanolu a provede se analytická koncovka, v našem případě metoda kapalinová chromatografie ve spojení s vysoko-rozlišovací hmotnostní spektrometrie

Doposud bylo provedeno celkem 11 experimentů, které se lišily v následujících parametrech. Měnila se použitá rozpouštědla (heptan, hexan, pentan, etyl-acetát, voda, ethanol, isopropanol a aceton) a jejich poměr, dále pH (přidáním kyseliny mravenčí na hladině 0,01 – 0,02 %), doba analýzy a mod analýzy (descending – mobilní fáze „lower phase" (polárnější, těžší fáze) / stacionární fáze „upper phase" (nepolárnější, lehčí fáze) či ascending – naopak).

Výsledky a diskuse

Výsledky prvních měření nebyly uspokojivé, separace jednotlivých fytokanabinoidů nebyla dostatečná a bylo dosaženo následujících maximálních čistot jednotlivých fytokanabinoidů; CBDA 35 %, CBD 33 %, Δ^9-THC 18 %. Postupným pozměňováním jednotlivých parametrů došlo k výraznému zlepšení separace, nejvíce se pro tuto chvíli osvědčila kombinace pentanu, etyl-acetátu, isopropanolu, ethanolu a vody s přídavkem 0,01% kyseliny mravenčí. Při tomto experimentu došlo k téměř stoprocentnímu oddělení kanabidiolové kyseliny (CBDA) do prvních 4 frakcí, součet ostatních majoritních fytokanabinoidů v této frakci byl nižší než 3 %. Ve čtvrté frakci byl obsah CBD 75,89 % při zanedbatelném zastoupení Δ^9-THC i THCA (pod 0,05 %), v poslední šesté frakci byl naopak zvýšený obsah Δ^9-THC 27,21 % a THCA 13,01 % v porovnání s CBD (1,3 %). I přesto, že Δ^9-THC a CBD představují izomerní látky, jejich separace se za těchto podmínek ukazuje jako velmi účinná.

Závěr

Dosavadní výsledky ukazují, že využití rychlé odstředivé dělicí chromatografie pro separaci fytokanabinoidních látek má velký potenciál. Možnost rozdělení jednotlivých izomerů či strukturně podobných látek (s velmi odlišnou biologickou aktivitou) za krátký čas do různých frakcí a jejich následná purifikace je výzva, pro kterou je tento způsob chromatografie velmi vhodný. Výzkum je teprve na počátku, ale již nyní bylo dosaženo prvních důležitých mezikroků při optimalizaci metody pro budoucí širší využití. Následná práce se bude soustředit na další optimalizaci parametrů vycházející z předchozích poznatků a snahu o co nejefektivnější oddělení všech hlavních fytokanabinoidů obsažených v konopném extraktu. Mimo jiné bude pozornost věnována i minoritním fytokanabinoidům a dalším biologicky aktivním látkám vyskytujícím se v rostlinách konopí.

Poděkování

Mé poděkovaní patří celému Ústavu analýzy potravin a výživy při VŠCHT Praha, jmenovitě pak především paní profesorce Hajšlové, bez které by tento projekt vůbec nevznikl, a mým skvělým konzultantům Ing. Františkovi Benešovi a Ing. Petře Peukertové.

Literatura

[1]1. Hazekamp, A.; Simons, R.; Peltenburg-Looman, A.; Sengers, M.; van Zweden, R.; Verpoorte, R., Preparative isolation of cannabinoids from Cannabis sativa by centrifugal partition chromatography. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2004,** *27* (15), 2421-2439.

2. Popp, J. R.; Petrakis, E. A.; Angelis, A.; Halabalaki, M.; Bonn, G. K.; Stuppner, H.; Skaltsounis, L. A., Rapid isolation of acidic cannabinoids from Cannabis sativa L. using pH-zone-refining centrifugal partition chromatography. *J. Chromatogr. A* **2019,** *1599*, 196-202.

VYUŽITIE ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE S VYSOKÝM ROZLÍŠENÍM V MULTIPRVKOVEJ ANALÝZE

Ján Lovič, František Čacho, Jakub Masác

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

janlovic.lovic@gmail.com

Úvod

Kadmium v jeho elementárnej podobe je mäkký, striebrobiely kov. Je to veľmi toxický prvok, karcinogén, teratogénny, výrazne poškodzujúci obličky [1,2]. Nikel je biely, feromagnetický, kujný a ťažný kov. Dlhodobé vystavenie sa vysokým dávkam niklu spôsobuje zníženie hmotnosti, poškodenie srdca a pečene a zápaly kože. [3,4]. Kobalt je lesklý, šedý, krehký kov, ktorý je najlepšie známy pre vytváranie intenzívnej modrej farby v skle a farbách. Významnou aplikáciou kobaltu sú takzvané tvrdé kovy. Vystavenie sa kobaltu môže spôsobiť úbytok hmotnosti, dermatitídu a respiračnú precitlivenosť [5,6,7]. Železo je striebrobiely, lesklý, kujný a ťažný, pre technické účely však príliš mäkký kov. Vdychovanie nadmerných koncentrácií oxidu železa môže zvýšiť riziko vzniku rakoviny pľúc [8,9].

Cieľom tejto práce bolo navrhnúť pracovný postup multiprvkového stanovenia kovov Cd, Co, Ni a Fe využitím plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie s vysokým rozlíšením.

Experimentálna časť

Pri tejto práci sme používali vysokorozlišovací atómový absorpčný spektrometer s kontinuálnym zdrojom žiarenia ContrAA 700 s plameňovou atomizáciou. V práci sa použil štrbinový horák s dĺžkou 100 mm. Ako palivo sme použili zmes acetylén-vzduch. Pracovali sme pri vlnových dĺžkach 228,725 nm pre Fe, 228,781 nm pre Co, 228,8018 nm pre Cd a 228,840 nm pre Ni. Ako hlavnú spektrálnu čiaru sme použili spektrálnu čiaru kadmia.

Výsledky a diskusia

Pred začiatkom samotného merania sme optimalizovali pracovné podmienky výšku horáka a prietok paliva. Z nameraných hodnôt sme určili optimálnu výšku 10 mm a prietok 65 L/h. Následne sme určili hodnoty LOD a LOQ. Pre Fe je LOD = 2,9 mg/L, pre Co je LOD = 2,6 mg/L, pre Cd je LOD = 41 µg/L, pre Ni je LOD = 5,0 mg/L. Pre Fe je LOQ = 9,7 mg/L, pre Co je LOQ = 8,7 mg/L, pre Cd je LOQ = 0,14 mg/L, pre Ni je LOQ = 17 mg/L. Ďalej sme určili lineárne koncentračné rozsahy: Fe 9,7 – 100 mg/L, Co 8,7 – 100 mg/L, Cd 0,14 – 20 mg/L, Ni 17 – 100 mg/L. Taktiež sme vyjadrili opakovateľnosti stanovenia pomocou relatívnej smerodajnej odchýlky. Opakovateľnosť stanovenia pre Fe je RSD = 2,1 %, pre Co je RSD = 1,7 %, pre Cd je RSD = 2,3 %, pre Ni je RSD = 3,6 %.

Záver

Z nameraných a zistených hodnôt vyplýva, že navrhnutý pracovný postup je vhodný na multiprvkovú analýzu kovov Cd, Co, Ni a Fe. Z hodnôt LOD, LOQ a lineárneho koncentračného rozsahu vyplýva, že stanovenie Cd je výraznejšie citlivejšou metódou oproti ostatným analyzovaným prvkom. V dôsledku toho je tento pracovný postup vhodný na analýzu vzoriek z ťažkého priemyslu a priemyslu spracovania a úpravy kovov, kde sú tieto kovy prítomné vo vyšších koncentráciách.

Poďakovanie

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

Literatúra

[1] UNITED NATIONS ENVIROMENT PROGRAMME DTIE CHEMICALS BRANCH: FINAL REVIEW OF SCIENTIFIC INFORMATION ON CADMIUM, 2010, p.: 36
[2] Integrovaný registr znečišťování: *Kadmium a sloučeniny (jako Cd)*, CAS 7440-43-9
[3] Integrovaný registr znečišťování: *Nikl a sloučeniny (jako Ni),* CAS 7440-02-0
[4] http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0014/123080/AQG2ndEd_6_10Nickel.pdf [cit.: 03.05.2018]
[5] https://pubs.usgs.gov/fs/2011/3081/pdf/fs2011-3081.pdf [cit.: 03.05.2018]
[6] PALMEN, N.: COBALT AND COBALT COMPOUNDS, 2005, p.: 1 – 3
[7] https://www.lenntech.com/periodic/elements/co.htm [cit.: 03.05.2018]
[8] JURSÍK, F.: *Anorganická chemie kovů*, 1. vyd., 2002, ISBN 80-7080-504-8
[9] https://www.lenntech.com/periodic/elements/fe.htm [cit.: 03.05.2018]

STANOVENIE LÍTIA ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU

Simon Štěpánek, František Čacho

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

simon.stepanek8@gmail.com

Úvod

V dnešnej dobe, kedy sa zvyšuje záujem o ukladanie elektrickej energie a jej využitie v technickom priemysle, ale aj v bežnom živote, sa do popredia dostáva najmä používanie lítiových batérií. Lítium sa v medicíne používa už dlhodobo na liečbu psychických chorôb, no nadmerné množstvá môžu spôsobiť aj zdravotné komplikácie. Lítium je tuhý alkalický kov, ktorý sa v periodickej tabuľke prvkov nachádza v 1. skupine a 2. perióde. Je to reaktívny prvok s nízkou hustotou ($\rho = 0{,}534$ g/cm^3), ktorý patrí medzi najľahšie kovy na zemi a jeho pary majú hnedú farbu [1]. Na vzduchu je nestály a pokrýva sa vrstvou korozívneho a agresívneho hydroxidu lítneho (LiOH). Elementárne lítium sa ako prvok v prírode nevyskytuje, nachádza sa len v zlúčeninách, v ktorých je jednomocný. Kovové lítium sa vyrába elektrolýzou roztavenej eutektickej zmesi 55% LiCl a 45% KCl [2]. V dnešnej dobe patria lítiové batérie a akumulátory k veľmi perspektívnym prostriedkom pre dlhodobejšie uchovanie elektrickej energie.

Atómová absorpčná spektrometria (AAS) je metóda založená na Kirchhoffovom zákone, podľa ktorého sú voľné atómy v plynnom skupenstve schopné absorbovať elektromagnetické žiarenie pri takej vlnovej dĺžke, pri ktorej tieto atómy sami emitujú elektromagnetické žiarenie. Meria sa absorbancia (A). Absorbancia je daná Lambert-Beerovou rovnicou: $A=\log\frac{\Phi_0}{\Phi}$.
Na hodnotenie konkrétneho stanovenia metódou AAS sa používajú tieto dôležité parametre: charakteristická koncentrácia, medza detekcie a medza stanoviteľnosti [3].

Cieľom práce bolo optimalizovať a overiť postup stanovenia koncentrácií lítia vo vzorkách minerálnych vôd a obsah lítia v Li-ion elektrickom článku metódami klasickej a vysokorozlišovacej atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou

Experimentálna časť

Experimentálna časť práce bola realizovaná na dvoch prístrojoch a to atómový absorpčný spektrometer PYE UNICAM SOLAAR 939 a v ktorom bola ako zdroj žiarenia použitá výbojka s dutou katódou pre prvok lítium. Druhý prístroj bol vysoko rozlišovací atómový spektrometer s kontinuálnym zdrojom žiarenia ANALYTIK JENA ContrAA700. Na vznik plameňa sme v oboch prístrojoch použili zmes acetylén-vzduch.

Na prípravu roztokov sme používali štandard lítia s koncentráciou 1,0000 g/l. Roztoky sme zarábali na dané koncentrácie s prídavkom kyseliny dusičnej a dopĺňali vodou. Následne boli analyzované vzorky s obsahom lítia.

Výsledky a diskusia

Optimalizovali sme pracovné podmienky obidvoch prístrojov, a to výšku horáku a prietok paliva (acetylénu). Na prístroji Solaar 939 z technických príčin nebolo možné ďalej pokračovať, preto sme čiastočnú validáciu stanovenia a analýzu vzoriek vykonali len pomocou vysokorozlišovacieho AAS spektrometra s plameňovým atomizátorom. Po optimalizácii pracovných podmienok a čiastočnej validácii sme vykonali aj analýzy niekoľkých reálnych vzoriek. Analyzované vzorky boli Li-ion elektrický článok a minerálne vody. Zisťovali sme aj vplyv prítomnosti kyseliny chlorovodíkovej na stanovenie lítia vo vzorke Li-ion elektrického článku a stanovili koncentráciu lítia vo vzorkách. Výťažnosť stanovení prídavkov bola od 96,8-101%. Stanovená hmotnosť lítia jednej batérie bola (37,7±0,8mg) a hmotnosť lítia na 1 g batérie bola (13,4±0,3 mg).

Záver

Pomocou optimalizácie a čiastočnou validáciou sme preverili postupy 2 metód: LS-FAAS a HR-CS-FAAS. Na základe práce môžeme tvrdiť, že pomocou HR-CS-FAAS je možné stanoviť koncentrácie lítia v Li-ion elektrických článkoch a v roztokoch minerálnych vôd. Tieto poznatky by sa dali aplikovať či už pri hľadaní nových ložísk lítia alebo stanovení koncentrácie lítia vo vodách a v elektronickom odpade.

Poďakovanie
Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-15-0355. Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou – projekt VEGA 1/0489/16. Ďakujem Jakubovi Masácovi za pomoc so spracovaným výsledkov.

Literatúra

[1] HUSTED, Robert; et al. Lithium. In: LOS ALAMOS NATIONAL SECURITY. Los Alamos National Lab [online]. 2011 [cit. 2019.04.20]. dostupné na internete: http://periodic.lanl.gov/3.shtml
[2] Jursík F., *Anorganická chemie kovů.* 1, Praha: Vysoká škola chemickotechnologická, 2002. ISBN 80-7080-504-8
[3] KOMÁREK, *Atomová absorpční spektrometrie*, Brno: MU, 2000, p. 85.

CHARAKTERIZACE PROFILU FYTOKANABINOIDŮ VE VÝROBCÍCH NA BÁZI KONOPÍ, STUDIUM JEJICH STABILITY

Bc. Tereza Bačinová, Ing. František Beneš, Ing. Marie Fenclová, Ing. Petra Peukertová, 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

bacinovt@vscht.cz

Úvod

Konopí je rostlina z čeledi *Cannabaceae*, která je bohatá na obsah biologicky aktivních látek, z nichž nejznámější jsou fytokanabinoidy.[1] Kromě psychoaktivních účinků některých fytokanabinoidů (zejména delta-9-tetrahydrokanabinol (Δ^9-THC)) vykazují antimikrobiální, protizánětlivé, analgetické nebo sedativní účinky.[2] Fytokanabinoidy se dělí s přihlédnutím ke struktuře na kanabinoidní kyseliny a alkyfenoly. Kanabinoidní kyseliny nevykazují žádné psychoaktivní účinky, ale představují prekurzory, ze kterých vlivem fyzikálních faktorů (vyšší teplota, světlo) vznikají dekarboxylačními reakcemi příslušné biologicky aktivní alkyfenoly.[3] Při zpracování konopí (sušení) a výrobě konopných produktů (tepelné zpracování) dochází k degradaci těchto kyselin a vzniku mnoha prospěšných látek (kanabidiol (CBD) – neuroprotektivní a antioxidační účinky), zároveň však může docházet i ke vzniku potenciálně nebezpečných psychoaktivních látek (Δ^9-THC).[4]
Cílem práce bylo sledování změn v profilu majoritních fytokanabinoidů při působení zvýšených teplot.

Experimentální část

V rámci projektu bylo analyzováno konopí odrůdy Finola jak v čerstvém, tak i sušeném stavu. Rostlina byla sušena při 45 °C po dobu 3 dnů a při 105 °C do konstantní hmotnosti (2 hodiny). Byla provedena kvantitativní analýza 12 fytokanabinoidů (viz. Tabulka č. 1). K analýze byla využita metoda ultraúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií (UHPLC-HRMS/MS).

Tabulka č. 1 – Sledované fytokanabinoidy ve vzorcích

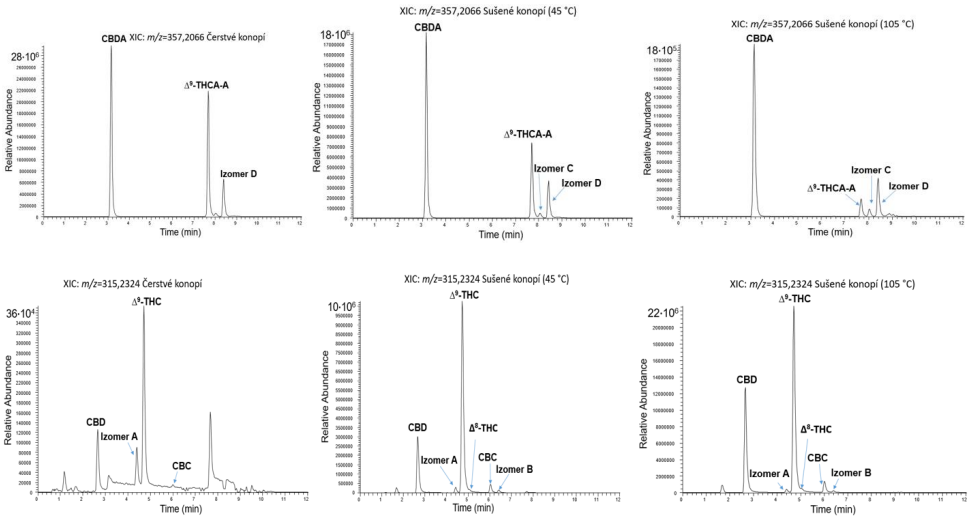
kanabidiolová kyselina **(CBDA)**	kanabigerolová kyselina **(CBGA)**
kanabidiol **(CBD)**	kanabigerol **(CBG)**
Δ^9-tetrahydrokanabinolová kyselina A **(Δ^9-THCA A)**	**kanabidivarinová kyselina (CBDVA)**
Δ^9-tetrahydrokanabinol **(Δ^9-THC)**	**kanabidivarin (CBDV)**
Δ^8-tetrahydrokanabinol **(Δ^8-THC)**	**tetrahydrokanabidivarin (THCV)**
kanabinol **(CBD)**	**Kanabichrom (CBC)**

Výsledky a diskuze

V čerstvém konopí převládaly analyty CBDA a Δ^9-THCA-A. Vlivem tepla byl ve vzorcích zaznamenán nárůst koncentrací kanabinoidních alkyfenolů, pravděpodobně jako

důsledek dekarboxylace prekurzorových kyselin. Oproti čerstvému vzorku konopí byl v tepelně namáhaném konopí přítomen analyt Δ^8-THC, který je izomerem Δ^9-THC, vzniká až při vyšších teplotách (105 °C). Dále také vlivem sušení vzrostla koncentrace CBN, který je oxidačním artefaktem Δ^9-THC.

Na obrázku č. 1 jsou znázorněny účinky zvýšených teplot na obsah kanabinoidních kyselin a alkyfenolů v konopné rostlině.



Obrázek č. 1 – vliv fyzikálních faktorů na obsah fytokanabinoidů[5]

Závěr

Vlivem zvýšené teploty byl zaznamenán pokles koncentrací prekurzorových kyselin, a naopak nárůst koncentrací kanabinoidních alkyfenolů. Při teplotě 105 °C dochází téměř k úplné dekarboxylaci kyselin, avšak konverze z pohledu nově vznikajících alkyfenolů není stoprocentní. Působením tepla tak nedochází pouze k dekarboxylačním reakcím, ale také k oxidaci a izomeraci fytokanabinoidů. Uvedené změny v obsahu fytokanabinoidů se tak promítnou do biologické aktivity konopí.

Literatura

[1] Fišar, Z. FYTOKANABINOIDY. *Chem. Listy* 2006, *100*, 233–242.
[2] Mkpenie, V. N.; Essien, E. E.; Udoh, I. I. Effect of extraction conditions on total polyphenol contents, antioxidant and antimicrobial activities of Cannabis sativa L. *EJEAFChe* **2012**, *11* (4), 300–307
[3] Veress, T.; Szanto, J. I.; Leisztner, L. Determination of cannabinoid acids by high-performance liquid chromatography of their neutral derivatives formed thermal decarboxylation I. Study of the decarboxylation process in open reactors. *J. Chromatogr.* **1990**, *520*, 339–347.
[4] Taschwer, M.; Schmid, M. G. Determination of the relative percentage distribution of THCA and Δ(9)-THC in herbal cannabis seized in Austria - Impact of different storage temperatures on stability.. *Forensic Sci Int.* **2015**, *254*, 167–171.
[5] Hospodor, A. D. United States Patent US 8,980,941 B2, March 17, 2015.

ANALÝZA PŘÍRODNÍCH BARVIV POMOCÍ DVOUROZMĚRNÉ KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFIE

Pavla DOLEŽÁNOVÁ, Kateřina NOVÁKOVÁ, Petr ČESLA

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika

pavla.dolezanova@student.upce.cz

Úvod

Porfyrinová barviva se řadí mezi přírodní potravinářská tetrapyrrolová barviva, neboli tetrapyrroly a patří k zástupcům dusíkatých heterocyklických sloučenin. Jejich struktura je tvořena čtyřmi pyrrolovými jádry spojenými v tetrapyrrolovém (porfyrinovém) kruhu prostřednictvím methinových můstků v poloze α [1,2]. Kromě porfyrinových barviv byly pro analýzu použity antioxidanty, konkrétně flavonoidy a fenolické kyseliny, obvykle přítomné v rostlinném materiálu. Obě tyto skupiny barviv představují komplexní směsi, které nelze snadno analyzovat pomocí konvenční kapalinové chromatografie. Pro separaci složitějších vzorků lze použít dvourozměrnou kapalinovou chromatografii (2D LC), která využívá dvou různých chromatografických procesů na dvou odlišných kolonách. V komplexní 2D LC je výstup z kolony prvního separačního procesu postupně odebírán a dávkován do systému druhého rozměru, pomocí automatických spínacích ventilů a smyček, kde dochází k další separaci.

Experimentální část

K analýze byly použity čtyři pevné standardy porfyrinových barviv - chlorin e4, chlorin e6, protoporfyrin IX a feoforbid-a, které byly rozpuštěny v acetonitrilu, a vzorek sodné soli chlorofylinu. Dále bylo pro analýzu použito 22 standardů flavonoidů.

Analýza standardů byla prováděna na kolonách Kinetex Polar C18 (velikost částic 2,6 μm, rozměry 150 x 3,0 mm), Kinetex HILIC (velikost částic 1,7 μm, rozměry 100 x 2,1 mm) a Kinetex Biphenyl (velikost částic 2,6 μm, rozměry 150 x 3 mm). Jako mobilní fáze byla použita voda a acetonitril. Do vody byly dále přidávány aditiva (octan amonný, kyselina mravenčí, kyselina octová a mravenčan amonný) vždy o koncentraci 50 mM. Teplota termostatu kolon během analýzy byla 30 °C, vlnová délka pro měření standardů a vzorku byla 400 nm a vlnová délka pro měření mrtvého objemu v HILIC, pro který byl použit acenaften, byla 254 nm.

Výsledky a diskuze

Čistota standardů barviv byla ověřována pomocí hmotnostní spektrometrie. Separace pomocí spojení LC/MS probíhala za gradientové eluce a s použitím dvou typů kolon v systému s obrácenými fázemi a v chromatografii hydrofilních interakcí. Majoritní pík v záznamech byl identifikován jako cílová složka, tedy standard. Zbylé minoritní píky byly identifikovány jako případné nečistoty či izomery dané složky.

Dále byly standardy separovány na koloně Kinetex HILIC pomocí izokratické eluce při různých poměrech mobilních fází a s několika typy aditiv mobilních fází (viz experimentální část).

Z naměřených hodnot byly vytvořeny grafy závislosti logaritmu retenčního faktoru na koncentraci. U grafů byla zjištěna lineární závislost, dále bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací vodné složky klesá retence, což potvrzuje separační mechanismus chromatografie hydrofilních interakcí. Při porovnání jednotlivých aditiv byl jako nejlepší pro analýzu vyhodnocen mravenčan amonný vzhledem k tomu, že poskytoval největší retenci studovaných látek, největší směrnici závislosti, pH bylo v kyselé oblasti a také největší iontovou sílu, proto byl mravenčan amonný zvolen jako mobilní fáze pro 2D LC analýzu.

Pro ověření retenčních charakteristik na druhé koloně Kinetex Biphenyl v systému s obrácenými fázemi byly provedeny experimenty gradientové eluce. Byly provedeny experimenty zaměřené na sledování vlivu rozpouštědla vzorku na separaci. Vzorek byl analyzován v acetonitrilu a acetonitrilu s různými přídavky vody, což simulovalo převod frakcí ve 2D systému z chromatografie hydrofilních interakcí. Nejlepší separace proběhla v případě ředění, kdy bylo k zásobnímu roztoku přidáno největší množství destilované vody, konkrétně 100 µl. S rostoucí koncentrací acetonitrilu dochází k deformaci a rozšíření píků, což se může projevit horším záznamem separace v druhé dimenzi. U protoporfyrinu IX byla deformace píků nejvýznamnější, nicméně lze shrnout, že příprava vzorku v 80 – 100 % (v/v) by neměla následné RP separaci činit výraznější problémy.

Nakonec byla sestavena aparatura pro dvoudimenzionální kapalinovou chromatografii. Analýza probíhala ve spojení dvou typů kolon Kinetex HILIC (100 x 2,1 mm) a Kinetex Biphenyl (50 x 4,6 mm). V režimu 2D LC byly testovány různé profily gradientu, velikosti smyček a doby přepínání pro oddělení standardů porfyrinových barviv, chlorofylinového vzorku a směsi antioxidačních standardů. Ze záznamu chromatogramů bylo patrné, že vzorek obsahuje velké množství látek, přičemž pro jejich identifikaci by bylo potřeba provést analýzu ve spojení s hmotnostní spektrometrií, což představuje další směr výzkumu v této oblasti.

Závěr

Tato práce se zabývala optimalizací separace přírodních barviv pomocí kapalinové chromatografie. Nejprve byla provedena kontrola čistoty dostupných standardů za použití LC/MS. Pro realizaci dvourozměrné kapalinové chromatografie bylo studováno retenční chování sloučenin v systému s obrácenými fázemi (RP) a v režimu hydrofilních interakcí (HILIC) s využitím ortogonálních separačních mechanismů vhodných pro 2D LC. Byla studována retence za použití různých stacionárních fází (RP: oktadecyl silikagel a bifenyl, HILIC: silikagel) a přísad do mobilní fáze (octan amonný, mravenčan amonný, kyselina mravenčí a kyselina octová). Hodnotili jsme účinek rozpouštědla vzorku na separaci pomocí různých směsí acetonitrilu a vody. Na závěr byly provedeny separace standardů porfyrinových barviv a vzorku v režimu 2D LC.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury České republiky, projekt 18-14893S.

Literatura

[1] VELÍŠEK, Jan a Jana HAJŠLOVÁ. *Chemie potravin*. Rozš. a přeprac. 3. vyd. Tábor: OSSIS, **2009**. ISBN 978-80-86659-16-9.

[2] KLESCHT, Vladimír, Iva HRNČIŘÍKOVÁ a Lucie MANDELOVÁ. *Éčka v potravinách*. Brno: Computer Press, **2006**. Zdraví pro každého. ISBN 80-251-1292-6.

POSÚDENIE ÚČINNOSTI TECHNOLÓGIE NA ZNIŽOVANIE KONCENTRÁCIE ARZÉNU V PITNEJ VODE V OBLASTI OBCE POHRONSKÝ BUKOVEC

Andrea Pinkeová[1,2], Ľubomír Švorc[1,2], Zuzana Melichová[2]

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

[2]Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 09 Banská Bystrica

aja.pinkeova@gmail.com

Úvod

Príspevok sa zaoberá problematikou znečistenia pitnej vody arzénom v oblasti obce Pohronský Bukovec, nakoľko v minulosti boli v študovanej oblasti zistené vysoké koncentrácie arzénu, ktoré nevyhovovali požiadavkám na kvalitu pitnej vody [1].

Dlhodobá expozícia pitnej vody s nadlimitnými koncentráciami arzénu spôsobila v uplynulých rokoch vážne zdravotné problémy. Epidemiologické štúdie preukázali súvislosť medzi chronickou expozíciou arzénom a rakovinou kože, pľúc, močového mechúra, prípadne pečene, obličiek a prostaty. Arzén je toxická karcinogénna látka spôsobujúca oxidačný stres, ktorá má ako teratogénne, tak aj mutagénne účinky [2]. Na základe týchto skutočností došlo k sprísneniu noriem a ako maximálna úroveň kontaminantu v pitnej vode sa stanovila koncentrácia10 μg/L arzénu.

Na základe spomínanej legislatívnej zmeny muselo dôjsť aj k zvýšeniu účinnosti znižovania jeho koncentrácie a k optimalizácii doteraz využívaných procesov. Arzén je oceľovosivá, lesklá, veľmi krehká kryštalická látka, ktorej hlavným zdrojom sú minerály vo forme arzenidov a sulfidov so značnou schopnosťou kumulácie v riečnych sedimentoch [3]. Okrem prirodzeného výskytu sa do prostredia do značnej miery distribuuje antropogénnou činnosťou. Spomedzi najdostupnejších technológií na znižovanie jeho koncentrácie je so zreteľom na všeobecné trendy aplikované vo vodárenskom sektore najpoužívanejšia adsorpcia arzénu na sorbenty na báze železa [4].

Cieľom predkladanej práce bolo zhodnotiť kvalitu pitnej a povrchovej vody z hľadiska obsahu arzénu v lokalite Pohronský Bukovec na základe experimentálne stanovených koncentrácií arzénu v odobraných vzorkách vody, a tým vyhodnotiť účinnosť technológie používanej na znižovanie jeho koncentrácie.

Experimentálna časť

Vzorky boli odobraté v marci 2019 z piatich odberových miest a následne v nich bola zistená hodnota pH a stanovená koncentrácia arzénu. Na meranie pH bol použitý pH/ISE Benchtop Meter ThermoScientificOrion A214. Obsah arzénu bol analyzovaný metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) v chemickom laboratóriu Regionálneho úradu verejného zdravotníctva (RÚVZ) v Banskej Bystrici. Na analýzu bola použitá technika tvorby hydridov (HG AAS), ktorá je pre dané stanovenie As štandardnou akreditovanou metódou na RÚVZ. Na analýzu bol použitý prístroj FIAS 100 PerkinElmer 4100ZL. Hydridy boli tvorené v prietokovom systéme FlowInjectionAnalyser 100. Vyhodnotenie odozvy prístroja bolo uskutočnené metódou kalibračnej krivky.

Výsledky a diskusia

Stanovené hodnoty koncentrácie arzénu v nefiltrovaných a filtrovaných vzorkách boli porovnateľné. Na základe analýzy bolo zistené, že v odobratých vzorkách pitnej vody nebola prekročená najvyššia medzná hodnota pre arzén (10 µg/L), avšak v prípade koncentrácie arzénu v surovej vode prekračovala limitné hodnoty pre pitnú vodu desať až pätnásťnásobne (*Tab.1*).

Tabuľka 1 – Stanovené koncentrácie arzénu v jednotlivých vzorkách (1 až 5) pred a po filtrácii

Vzorka	Odberové miesto	Stav	Koncentrácia / (µg/L)
1	povrchová voda pred úpravou	nefiltrovaná	**80,5 ± 1,7**
		filtrovaná	**79,3 ± 1,6**
2	pitná voda z RD č. 44	nefiltrovaná	4,1 ± 0,1
		filtrovaná	3,1 ± 0,1
3	prameň Kyslá	nefiltrovaná	1,3 ± 0,5
		filtrovaná	1,1 ± 0,4
4	pitná voda z RD č. 41	nefiltrovaná	2,81 ± 0,1
		filtrovaná	2,77 ± 0,09
5	povrchová voda pred úpravou	nefiltrovaná	**62,9 ± 1,3**
		filtrovaná	**61,4 ± 1,3**

Vzhľadom na tieto skutočnosti došlo k potrebe modernizovať technológiu úpravy surovej vody. V súčasnosti sa na opisovanú úpravu surovej vody s nadlimitnou koncentráciou arzénu používa dvojstupňovú filtráciu s automatickým praním filtrov s filtračným materiálom a sorbentom. Používajú sa tlakové filtre s nemeckým železitým sorbentom GEH.

Záver

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že v súčasnom období je metóda používaná na znižovanie koncentrácie arzénu v surovej vode dostatočne účinná a zabezpečuje znižovanie obsahu arzénu tak, že jeho hodnoty neprekračujú povolenú najvyššiu medznú hodnotu. Po úprave sa tak môže bezpečne distribuovať ako pitná voda.

Poďakovanie

Touto cestou vyslovujem poďakovanie vedúcej Oddelenia chemických analýz Ing. Borošovej, PhD. a Ing. Nagyovej, PhD. z Regionálneho úradu verejného zdravotníctva v Banskej Bystrici za poskytnutie priestorov pri stanovovaní arzénu.

Tento príspevok bol vypracovaný v rámci riešenia projektu VEGA č. 1/0291/19 a 1/0489/16.

Literatúra

[1] Pinkeová, A. *Znižovanie koncentrácie arzénu v pitnej vode v oblasti Pohronského Bukovca*, Zborník recenzovaných príspevkov študentskej vedeckej konferencie UKF a UMB, Banská Bystrica, 09.04.2019, Prírodovedec č. 703, 2019.

[2] Flora, S. J. S. *Handbook of Arsenic.* London : Academic Press, 2015. 752 s.

[3] Hernández-Munoz, M.A. 2006. Arsenic: Inorganic Chemistry. In ZINGARO, A.R. : *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. [s.l.] : John Wiley & Sons, Ltd., 2006. pp. 1 – 21.

[4] Pinkeová, A. *Charakteristika, fyzikálne, chemické a toxikologické vlastnosti a možnosti stanovenia zlúčenín arzénu.* Bakalárska práca, UMB v Banskej Bystrici, 2019.

VALIDATION OF THE METHOD FOR FOOD ADDITIVES DETERMINATION

Bc. Aliaksandra Kharoshka, Ing. Aleš Krmela, doc. Dr. Ing. Věra Schulzová
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha
alexandrahoroshko@gmail.com

Introduction

Food additives represent a group of compounds intentionally added to food to perform specific technological purposes like shelf life extension, color renewal and/or modification and flavor or texture modification in the manufacture, processing, storage or transport. Their use is regulated by Regulation (EC) № 1333/2008 and for some of them maximum limits have been established, especially for the synthetic ones. Therefore, control of compliance with these limits is necessary. For this purpose, method using an ultra performance liquid chromatography coupled to a single quadrupole mass spectrometer for determination of synthetic food additives in drinks was developed. Validated method involves 20 food additives in total: 11 food colors, 7 sweeteners and 2 preservatives. It is also capable of determination of 2 flavorings, vanillin and ethylvanillin, and 2 purine alkaloids, caffeine and theobromine. Fluorescein is the only analyte which is not an additive and which is not allowed to be added to food. Complete list of target analytes is summarized in Table I.

Table I: List of target analytes

Analyte	E code	Ionization	*m/z*	Analyte	E code	Ionization	*m/z*
Food colors				**Sweeteners**			
Tartrazine	E 102	ESI+	469.0	Acesulfame K	E 950	ESI-	162.0
Sunset yellow FCF	E 110	ESI-	407.0	Aspartame	E 951	ESI+	295.1
Azorubine	E 122	ESI-	457.0	Cyclamic acid	E 952	ESI-	178.1
Ponceau 4R	E 124	ESI-	537.0	Saccharine	E 954	ESI-	182.0
Erythrosine	E 127	ESI+	880.9	Sucralose	E 955	ESI-	395.0
Allura red AC	E 129	ESI+	453.0	Neohesperidin DC	E 959	ESI-	611.2
Patent blue V	E 131	ESI+	561.2	Neotame	E 961	ESI+	379.2
Brilliant blue FCF	E 133	ESI+	749.2	**Flavorings and Purine alkaloids**			
Green S	E 142	ESI+	555.1	Vanillin	-	ESI-	151.0
Brilliant black BN	E 151	ESI-	778.0	Ethylvanillin	-	ESI+	167.1
Fluorescein	-	ESI-	331.3	Caffeine	-	ESI+	195.1
Preservatives				Theobromine	-	ESI+	181.1
Sorbic acid	E 200	ESI-	111.0				
Benzoic acid	E 210	ESI-	121.0				

Experimental part

Presented study focuses on optimization and validation of extraction procedure for solid matrices starting with ketchup as a model matrix. Because of physical-chemical structures of analytes, extractions at pH 3, 8 and 11 were tested. Each sample undergoes three times repeated extraction process of solvent addition, sonication and centrifugation.

The analytes were separated by ultra-high performance liquid chromatography (Acquity UPLC, Waters, USA) on a reverse-phase column (BEH C18, 100 x 2.1 mm; 1.7 µm, Waters, USA). A single quadrupole mass analyzer was used for detection (QDa, Waters, USA). Electrospray ionization in both positive and negative modes was used. The resulted chromatogram contains peaks of all the analytes. For validation of the method accuracy, precision, and robustness were tested.

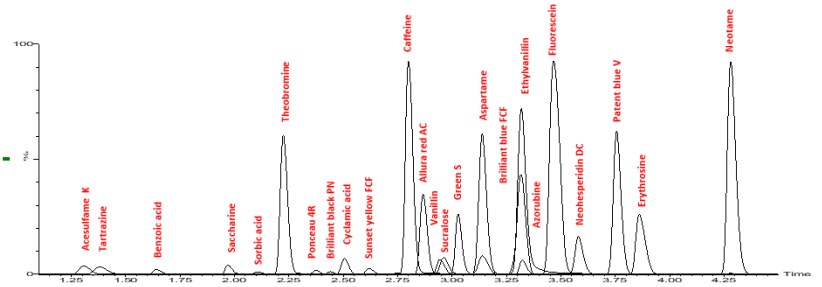


Figure 1: XIC chromatogram of the analytical standard mixture (1 µg/ml in 20% methanol at pH 8)

Results

According to the data acquired it may by assumed that extraction of preservatives is not pH dependent. Best validation parameters for sweeteners were acquired using extraction at pH 3, for food colors at pH 11, except for Green S. It is also possible to extract all target analytes, except for erythrosine, at pH 8, but this procedure is more time-consuming and results in higher values of relative standard deviation (RSD>10%). Thus, such conditions are mostly suitable for screening, while for quantitative determination of specific groups of additives it is preferable to choose acidic or alkaline extraction. However, erythrosine was the only analyte that preferred pH 11 extraction due to the solubility. Overall recovery values for alkaline and acidic procedures were in the range of 80-110%, relative standard deviation values were less than 10%.

Literature

Martin, F.; Oberson, J.-M.; Meschiari, M.; Munari, C. Determination of 18 Water-Soluble Artificial Dyes by LC–MS in Selected Matrices. *Food Chemistry* **2016**, *197*, 1249–1255.

Martins, F. C.; Sentanin, M. A.; Souza, D. D. Analytical Methods in Food Additives Determination: Compounds with Functional Applications. *Food Chemistry* **2019**, *272*, 732–750.

Yang, D.-J.; Chen, B. Simultaneous Determination of Nonnutritive Sweeteners in Foods by HPLC/ESI-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2009**, *57* (8), 3022–3027.

Sakai, H.; Yamashita, A.; Tamura, M.; Uyama, A.; Mochizuki, N. Simultaneous Determination of Sweeteners in Beverages by LC-MS/MS. *Food Additives & Contaminants: Part A* **2015**, *32* (6), 808–816.

Gören, A. C.; Bilsel, G.; Şimşek, A.; Bilsel, M.; Akçadağ, F.; Topal, K.; Ozgen, H. HPLC and LC–MS/MS Methods for Determination of Sodium Benzoate and Potassium Sorbate in Food and Beverages: Performances of Local Accredited Laboratories via Proficiency Tests in Turkey. *Food Chemistry* **2015**, *175*, 273–279.

LC-MS/MS STANOVENIE KYSELINY N-ACETYLASPARÁGOVEJ V SUCHEJ KVAPKE KRVI NA SELEKTÍVNY SKRÍNING CANAVANOVEJ OCHORENIA

Zuzana Široká[1], Helena Jurdáková[1], Renáta Górová[1], Gabriela Addová[1], Jana Šaligová[2], Ivan Ostrovský[1]

[1]Chemický ústav, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika
[2]Detská fakultná nemocnica, Trieda SNP 1, 040 11 Košice, Slovenská republika

siroka.zuzka@gmail.com

Úvod

Canavanovej ochorenie (CD) je zriedkavá autozomálne recesívna vrodená metabolická porucha. V dôsledku deficiencie enzýmu aspartoacylázy (ASPA) sa nemetabolizuje kyselina N-acetylasparágová (NAA), čo vedie k zvyšovaniu jej koncentrácie v mozgu a následne v telových tekutinách. NAA je markerom niekoľkých ďalších neurologických ochorení, ako sú schizofrénia, roztrúsená skleróza, Alzheimerova choroba, Parkinsonova choroba, Huntingtonova choroba a amyotropná laterálna skleróza, ale narozdiel od CD je pri týchto ochoreniach hladina NAA v mozgu znížená. Pacienti s CD majú spongióznou degeneráciu bielej hmoty v mozgu, ktorá vedie k závažným psychomotorickým nevýhodám, hypotónii a makrocefalii. Diagnostické metódy sú založené na určení charakteristických patologických zmien bielej hmoty, na enzymatickom teste na aktivitu ASPA, na molekulárnej diagnostike na úrovni génov, a na stanovení NAA ako biomarkera CD v moči, plazme, sére, mozgovomiechovej tekutine a plodovej vode pomocou LC-MS/MS [1,2,3].

Cieľom práce bolo vyvinúť metódu na stanovenie NAA v suchej kvapke krvi (SKK) pomocou LC-MS/MS.

Experimentálna časť

Zásobný roztok NAA (Sigma-Aldrich) o koncentrácii 5,47 mmol/l a zásobný roztok vnútorného štandaru (IS) D3-NAA (98,8%, CDN) o koncentrácii 5,71 mmol/l bol pripravený v destilovanej vode (Fisher Scientifc). Pracovné roztoky NAA (2,86 µmol/l) a D3-NAA (68,4 nmol/l) sa pripravili riedením zásobných roztokov v 80% metanole (Fisher Scientifc). Kalibračné roztoky v rozsahu 1430-11,2 nmol/l NAA boli pripravené postupným riedením pracovného roztoku NAA v pomere 1:1 zmesou 80% metanolu. Pridávalo sa 20 µl do výsledného objemu 100 µl (rozsah zodpovedá 9,5 – 0,07 mmol/l NAA v SKK).

Z SKK (na filtračnom papieri 903 Mar-Con Diagnostic Card, EMERGO Europe) zdravých kontrol a pacientov s CD sa vyrezal terčík Ø 3 mm (zodpovedá ~ 3 µl krvi) a vložil sa do mikrotitračnej platničky (PP-mikrotitračná platnička 96-jamková, ploché dno, Greiner Bio One), pridalo sa 20 µl pracovného roztoku IS a 80 µl 80% metanolu. Platnička sa utesnila ochrannou fóliou a trepala sa 25 minút pri 600 ot./min. pri laboratórnej teplote. Následne sa extrakty preniesli na novú mikrotitračnú platničku. Po odparení extraktu dosucha nasledovala derivatizácia na butylestery pridaním 60 µl derivatizačného činidla 3 M HCI v 1-butanole (Sigma-Aldrich) pri 60°C

počas 15 minút. Po odparení zvyškov derivatizačného činidla dosucha prúdom tepla v digestore sa pridalo 100 µl rekonštitučného rozotoku 50% metanolu s obsahom 0,1% kyseliny mravčej (Sigma-Aldrich).

Na meranie bol použitý hmotnostný spektrometer s trojitým kvadrupólom Finnigan TSQ Quantum GC (Thermo Fisher Scientific Inc.) s vyhrievaným zdrojom elektrosprejovej ionizácie (HESI). HPLC separácia sa uskutočnila s použitím Finnigan Surveyor Autosampler Plus a HPLC pumpy Finnigan Surveyor MS Plus (Thermo Fisher Scientifc Inc.). Použila sa kolóna s reverznou fázou Zorbax SB-C18 (150 x 2,1 mm, 3,5 µm; Agilent) Gradient začal so 40% metanolu (A), lineárne sa zvýšil na 90% (A) za 10 minút, udržiaval sa 15 minút, potom sa vrátil spať na 40%. Ďalšou mobilnou fázou bola 0,1% kyselina heptafluorobutánová a mravčan amónny vo vode s koncentráciou 0,5 mmol/l (B). Počas celkového trvania analýzy 22 minút bolo konštantne pridávaných 10% metanolu s 0,1% kyselinou mravčou (C) a bol konštantný prietok 200 µl/min.

Sledované *m/z* prechody pre butylestery NAA (288,3 → 88,2; 288,3 → 144,2; 288,3 → 186,2) a D3-NAA (291,2 → 91,2; 291,2 → 147,2; 291,2 → 189,2) boli použité na kvantifikáciu. Dáta boli získané a spracované pomocou softvéru Thermo Xcalibur 2.2 SP1.48 (Thermo Fisher Scientifc Inc.).

Výsledky a diskusia

Výsledky analýz boli vyhodnotené tromi rôznymi prístupmi - pomocou jednobodovej kalibrácie a metódou kalibračnej krivky bez matrice a s maticou. Výsledky veľmi dobre korelovali. Stanovené koncentrácie NAA sú závislé od veku, priemerná stanovená koncentrácia NAA u zdravých novorodencov (n = 13) bola 0,9 µmol/l a u detí vo veku 10 mesiacov až 7 rokov (n = 7) bola 0,51 µmol/l. U pacientov s Canavanovou chorobou (4,5 roka a 1 rok) boli koncentrácie NAA viac ako 10-krát vyššie ako v kontrolnej skupine zodpovedajúcej veku, čo umožňuje jasné rozlíšenie pacientov.

Záver

Včasná diagnostika a liečba CD je žiaduca pre spomalenie priebehu ochorenia a zlepšenie kvality života pacienta. V práci bola použitá metóda stanovenia NAA, ako markera CD, v suchej kvapke krvi pomocou metódy HPLC–MS/MS s použitím vnútorného izotopovo značeného štandardu. Hladiny NAA u dvoch súrodencov s potvrdeným CD boli významne vyššie ako v kontrolnej skupine.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou OP Výskum a vývoj ITMS 26240220086 a ITMS 26240220071 a s podporou Agentúry pre vedu a výskum APVV-18-282.

Literatúra

[1] Jurdáková, H., Górová, R., Addová, G., Behúlová, D., & Ostrovský, I. (2017). The state of treatment approach and diagnostics in Canavan disease with focus on the determination of N-acetylasparic acid. Chem. Pap., 71: 29-40

[2] Moeffett, J. R., Ross, B., Arun, P., Madhavarao, C., & Namboodiri, A. (2007). NAcetylaspartate in the SND: from neurodiagnostics to neurobiology. Prog. Neurobiol., 81 (2): 89-131.

[3] Al-Dirbashi, O. Y., Kurdi, W., Imtiaz, F., Ahmad, A. M., Al-Sayed, M., a kol. (2009). Reliable prenatal diagnosis of Canavan disease by measuring N -acetylaspartate in amniotic fluid using liquid chromatography tandem mass spectrometry. Prenat Diagn, 29: 477-480.

STANOVENIE CHLORISTANOV ON-LINE KOMBINÁCIOU KAPILÁRNEJ IZOTACHOFORÉZY A ZÓNOVEJ ELEKTROFORÉZY

Branislav Žabenský, Dávid Makata, Róbert Bodor

Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

zabensky2@uniba.sk; robert.bodor@uniba.sk

ÚVOD

Chloristan (ClO_4^-) je anorganický anión dobre rozpustný a veľmi pohyblivý vo vode. Potom, čo bol prvý raz detegovaný v povrchových vodách, chloristan bol označený za znečisťujúcu látku organizáciou US EPA [1]. Do životného prostredia okrem iného dostáva najmä z priemyselnej výroby (napr. raketové palivá), avšak v určitých koncentráciách je v ňom prítomný aj prirodzene. Chloristan je nebezpečný pre živé organizmy, napr. v ľudskom organizme je transportovaný do štítnej žľazy, kde reaguje s NIS (Na^+-I^--symportér), čo má za následok zníženú produkciu tyreoidálnych hormónov [2]. Stanovenie chloristanu vo vzorkách životného prostredia je náročné, nakoľko jeho koncentrácie sa pohybujú na úrovni niekoľkých $\mu g.l^{-1}$. Napriek existencii základnej metódy (US EPA 314.0) [3] dochádza naďalej k vývoju nových metód na stanovenie chloristanov v environmentálnych matriciach [4].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

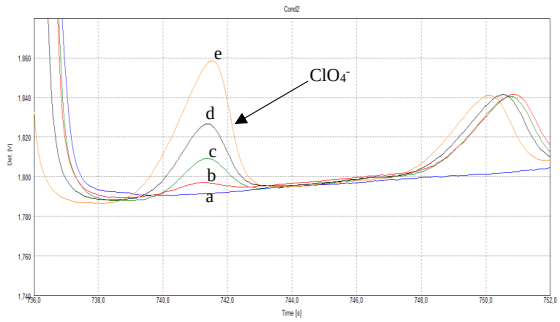
Experimenty boli uskutočnené na elektroforetickom analyzátore EA 202A od firmy Villa Labeco (Spišská Nová Ves, Slovensko). Použitá bola technika prepínania kolón v aniónovom režime (horná kapilára – vnútorný priemer 0,8 mm, dĺžka po bezkontaktný vodivostný detektor 90 mm; dolná – vnútorný priemer 0,3 mm, dĺžka po kontaktný vodivostný detektor 160 mm; obe vyrobené z fluroroplastu) nevyhnutná na použitie spojenia kapilárnej izotachoforézy so zónovou elektroforézou (cITP-CZE). Všetky roztoky boli pripravené rozpustením navážky v deionizovanej vode – kyselina L-asparágová (Sigma Aldrich, Nemecko), kyselina chlorovodíková suprapure a β-alanín (Merck, Nemecko), polyvinylpyrolidón K30 (Fluka chemika, Švajčiarsko), chloristan draselný (Lachema, ČR). Kvôli práci v hydrodynamicky uzavretom systéme bola do elektrolytov pridávaná hydroxyletylcelulóza na potlačenie elektroosmotického toku.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Všetky elektrolyty použité v cITP-CZE metóde mali kyslé pH kvôli eliminácii vplyvu slabých a stredne silných kyselín na migračnú pozíciu chloristanov. Vzhľadom na koncentračnú schopnosť cITP boli elektrolyty pripravované z chemikálií maximálnej dostupnej čistoty

prípadne boli pred použitím čistené. Rozlíšenie chloristanov od aniónových makrozložiek v cITP stupni bolo zabezpečené prítomnosťou deionizovaného polyvinylpyrolidónu (PVP K30) vo vodiacom elektrolyte. Tá istá látka v nosnom elektrolyte umožnila rozlíšenie chloristanov od aniónových nečistôt pochádzajúcich z elektrolytov. Za vhodný obsah PVP vo vodiacom elektrolyte bolo zvolených 5%, pričom bol optimalizovaný obsah PVP v nosnom elektrolyte (8, 10, 12,5 a 15%) a bol určený optimálny obsah na 12,5%.

Optimalizovaná metóda bola aplikovaná na analýzu vzorky pitnej vody (Obr. 1). Boli vykonané kalibračné merania v koncentračnom rozpätí 10 - 200 nmol.l^{-1}, pričom vypočítaný LOD v zriedenej pitnej vode bol 5 nmol.l^{-1}. Táto hodnota LOD po zohľadnení zrieďovacieho faktoru predstavuje najnižšiu detegovateľnú koncentráciu chloristanov v pitnej vode 12 nmol.l^{-1} (1,2 µg.l^{-1}), ktorá je nižšia ako je referenčná hodnota odporúčaná US EPA.



Obr. 1: Elektroforeogram z ITP-CZE analýzy. ***Vodiaci elektrolyt*** *– chlorid, β-alanín, 5% PVP, pH 3,6;* ***zakončujúci / nosný elektrolyt*** *– asparagát, β-alanín, 12,5% PVP, pH 3,6. Vzorky – a) 10% nosný elektrolyt; 2,5-krát riedená pitná voda s prídavkom KClO$_4$: b) 10 nmol.l^{-1} , c) 50 nmol.l^{-1}, d) 100 nmol.l^{-1}, e) 200 nmol.l^{-1} .*

ZÁVER

Prezentovaná metóda, využívajúca spojenie techník kapilárnej izotachoforézy a kapilárnej zónovej elektroforézy, je vhodná na stanovenie extrémne nízkych koncentrácií chloristanov vo vzorkách vôd.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla s finančnou podporou projektov APVV-17-0318, VEGA 1/0787/18 a UK/319/2019.

LITERATÚRA

1. AGENCY, U.S.E.P. Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination. In: 2019. URL: https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-1-ccl-1.
2. MCLANAHAN, E.D.; ANDERSEN, M.E; CAMPBELL, J.L.; FISHER, J.W. In: *Environmental Health Perspectives.* 2009. **117**(5), 731-738. ISSN 0091-6765
3. WAGNER, H.P., HERBERT, P.; PEPICH, B.; POHL, C. In: *Journal of Chromatography A.* 2006. **1118**(1), 85-93. ISSN 0021-9673
4. URBANSKY, E.T. In: *Critical Reviews in Analytical Chemistry.* 2000. **30**(4), 311-343. ISSN 1040-8347.

Analytické separačné metódy

Kvalitativní analýza těkavých látek uvolňujících se z arekového ořechu a testování antimikrobiálních vlastností extraktu získaného SDE

Martina MACHOVÁ[a], Tomáš BAJER[a], David ŠILHA[b], Karel VENTURA[a] a Petra BAJEROVÁ[a]

[a] Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra analytické chemie, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika

[b] Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra biologických a biochemických věd, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika

Martina Machová: martina.machova@student.upce.cz

Úvod

Arekový ořech, latinsky nazývaný jako *Areca catechu*, je široce rozšířen v jižní a jihovýchodní Asii, včetně Číny, Indie, Indonésie, Malajsie, Filipín a Nové Guineje. V těchto zemích je tradiční zvyk žvýkání tzv. betelového sousta (v asijských zemích označované jako Paan), které obsahuje nadrcený arekový ořech, spolu s betelovým listem potřený hydroxidem vápenatým [1]. Výzkumy ukázaly, že až 10 % celosvětové populace (až 600 milionů lidí) žvýká betelové sousto, čímž se řadí na 4. místo nejvíce užívaných drog. Lidé užívají tuto drogu především pro stimulační účinky, které jsou srovnatelné s užitím nikotinu [2]. Bylo zjištěno, že žvýkání betelového sousta zlepšuje ústní hygienu. Lidé žvýkající betelové sousto mají méně zubního kazu ve srovnání s neužívající populací. Látky obsažené v arekovém ořechu inhibují grampozitivní mikroorganismy, které způsobují zubní kazy [3]. V arekových ořeších se nacházejí 4 hlavní alkaloidy a to jsou: arekolin, arekaidin, guvakolin a guvacin [4]. V současné době bylo pomocí různých analytických technik identifikováno více než 59 dalších sloučenin včetně taninů, flavonů, triterpenů, steroidů a mastných kyselin [1].

V naší studii byly získány kapalné extrakty získané z nadrcených arekových ořechů pomocí trojnásobné simultánní destilace-extrakce (SDE). Metodu vyvinuli v roce 1964 Lickens a Nickerson a od té doby se stala jednou z nejvíce využívaných metod pro izolaci a zakoncentrování těkavých látek ze vzorků [5]. Tato metoda je využívána v mnoha oborech, jako jsou analýza životního prostředí, potravin, olejů, parfémů, dále forenzní analýza nebo analýzy pro farmaceutické účely. Hlavními důvody pro zařazení extrakčního kroku před vlastní analýzy je získání více koncentrovaného vzorku, eliminace interferujících složek a zvýšení detekčních limitů pro analyzované sloučeniny [6]. Během SDE je vodný roztok vzorku nebo tuhý vzorek ve vodě převařován a dochází k vypařování těkavých látek společně s vodní párou, které na chladiči zkondenzují a zkapávají do části, ve které je umístěno rozpouštědlo, například hexan. Jelikož má voda větší hustotu než hexan, vodná fáze prochází skrz rozpouštědlo a v rozpouštědle se extrahují předestilované těkavé sloučeniny.

Experimentální část-chemická analýza

Pro SDE bylo naváženo 40 gramů vzorku arekových ořechů a pomleto na drobné kousky pomocí laboratorního mlýnku. Poté byla navážka převedena do destilační baňky, zalita 500 ml destilované vody a vložena na topné hnízdo. Do destilačního nástavce byl nadávkován *n*-hexan o objemu 1 ml. SDE probíhala po dobu 5 hodin. Tento proces byl opakován třikrát vždy s novou navážkou v destilační baňce. Po ukončení poslední SDE byl hexanový extrakt převeden do vialky,

dále byl odebrán vzorek hydrolátu z destilačního nástavce a vzorek vody z destilační baňky. Tyto tři vzorky byly následně zanalyzovány s využitím GC-MS.

Experimentální část-testování antimiktrobiálních vlastností

Byly také prověřeny antimikrobiální vlastnosti extraktu získaného při trojnásobné SDE, vzorku hydrolátu z destilačního nástavce a destilačního zbytku na následujících mikroorganismech: *Bacillus subtilis* (CCM2215), *Candida albicans* (CCM8215), *Enterococcus faecalis* (CCM4224), *Escherichia coli* (CCM3954), *Pseudomonas aeruginosa* (CCM3955), *Staphylococcus aureus* (CCM4223), *Streptococcus agalactiae* (CCM6187), *Streptococcus canis* (NPK09) a *Streptococcus pyogenes* (NPK01). Pro testování antibakteriálních účinků byla použita difúzní disková metoda. Petriho misky obsahující Müeller-Hintonův agar byly inokulovány bakteriální suspenzí s buněčnou denzitou $1{,}5\times10^{8}$ CFU/ml. Sterilní kotouče filtračního papíru (průměr 6 mm, Oxoid Ltd., Basingstoke, Anglie) byly umístěny na naočkovaný povrch agaru a impregnovány 8 µl zásobního roztoku testovaného roztoku. Současně jako pozitivní kontrola bylo použito několik disků s antibiotiky (Ciprofloxacin, Ampicilin, Clindamycin, Tetracyklin, Fluconazol) (Oxoid Ltd., Basingstoke, Anglie). Misky byly kultivovány 24-48 hodin při 30-37 °C (v závislosti na kmeni) za aerobních podmínek. Inhibiční zóny byly měřeny pomocí automatizovaného snímače Bacmed 6iG2 (Aspiag, Litomyšl, Česká republika). Každý pokus byl opakován čtyřikrát a výsledné aktivity (mm) byly vyjádřeny jako průměr inhibičních zón (mm) se standardní odchylkou.

Výsledky

Při kvalitativních analýze extraktu z arekového ořechu získaného trojnásobnou SDE bylo detekováno velké množství terpenů, dále pak nasycené mastné kyseliny, aldehydy, ketony a alkoholy. Analýza vody z destilační baňky, ve které se vařil vzorek, prokázala kromě dalších látek přítomnost arekolinu, hlavního alkaloidu v arekových ořeších. V hydrolátu z destilačního nástavce byly nalezeny především mastné kyseliny. Všechny testované mikroorganismy vykazovaly různou citlivost na extrakt po trojnásobné SDE, nejcitlivějším mikroorganismem byl *Streptococcus canis*, nejméně citlivá byla *Escherichia coli.* Při testování antimikrobiálních vlastností hydrolátu z destilačního nástavce a vody z destilační baňky byly všechny výsledky negativní, což znamená, že nebyla pozorována žádná inhibice.

Literatura

1. Peng, W., Y.-J. Liu, N. Wu, T. Sun, X.-Y. He, Y.-X. Gao, and C.-J. Wu, *Areca catechu L.(Arecaceae): a review of its traditional uses, botany, phytochemistry, pharmacology and toxicology.* Journal of ethnopharmacology, 2015. **164**: p. 340-356.
2. Boucher, B.J. and N. Mannan, *Metabolic effects of the consumption of Areca catechu.* Addiction biology, 2002. **7**(1): p. 103-110.
3. Anthikat, R.N. and A. Michael, *Study on the areca nut for its antimicrobial properties.* Journal of Young Pharmacists, 2009. **1**(1): p. 42.
4. Jain, V., A. Garg, M. Parascandola, P. Chaturvedi, S.S. Khariwala, and I. Stepanov, *Analysis of Alkaloids in Areca Nut-Containing Products by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry.* Journal of agricultural and food chemistry, 2017. **65**(9): p. 1977-1983.
5. Likens, S.T. and G.B. Nickerson. *Detection of certain hop oil constituents in brewing products*. in *Proceedings. Annual meeting-American Society of Brewing Chemists*. 1964. Taylor & Francis.
6. Cai, J., B. Liu, and Q. Su, *Comparison of simultaneous distillation extraction and solid-phase microextraction for the determination of volatile flavor components.* Journal of Chromatography A, 2001. **930**(1-2): p. 1-7.

ŠTÚDIUM PODMIENOK TANDEMOVEJ HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE (MS/MS) PRE STANOVENIE TYROZÍNU

Martina Micháliková[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 autozómovo recesívne dedičné metabolické poruchy. Charakteristickým znakom tohto ochorenia je neschopnosť organizmu spracovať aminokyselinu fenylalanín. Za fyziologických podmienok sa v metabolizme za účasti metabolických procesov premieňa fenylalanín na tyrozín. V dôsledku fenylketonúrie sa premena neuskutoční a fenylalanín sa nahromadí v organizme. Zvýšená koncentrácia fenylalanínu v organizme spôsobuje nezvratné zmeny v centrálnom nervovom systéme (CNS). Práve nezvratné zmeny v CNS sú hlavným dôvodom, prečo je potrebné toto ochorenie včas diagnostikovať a zahájiť účinnú liečbu ešte pred nezvratným poškodením buniek CNS. Novorodenecký skríning na Slovensku je štátny preventívny program, ktorý celoplošne vyhľadáva u všetkých novorodencov vrodené dedičné poruchy vrátane fenylketonúrie [1]. 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) [2]. Pri skríningu tohto ochorenia je dôležité určiť koncentráciu fenylalanínu a tyrozínu vo vzorke suchej kvapke krvi. Pomer medzi týmito dvoma markermi umožní znížiť množstvo falošne pozitívnych a falošne negatívnych prípadov. Hlavnou úlohou bolo študovať vybrané parametre tandemového hmotnostného spektrometra, pričom sme sa zameriavali na stanovenie tyrozínu v suchej kvapke krvi.

Experimentálna časť

Pre novorodenecký skríning sa ako vzorka používa „suchá kvapka krvi“ (DBS). DBS sa získa tak, že sa spraví hlboký vpich do laterálnej oblasti päty novorodenca a kvapka krvi sa nasaje na špeciálny odberový papierik. Po usušení sa z DBS vyštikne terčík známeho priemeru. Za pomoci extrahovacieho činidla s interným štandardom sa z terčíka vyextrahujú analyty. Následne je extrakt oddelený od terčíka a nečistôt vzniknutých pri vyštikávaní terčíka za pomoci centrifúgy. Extrakčné činidlo sa odparí prúdom teplého vzduchu a pridá sa derivatizačné činidlo. Derivatizácia spôsobí vznik butylesterov jednotlivých aminokyselín a acylkarnitínov, čo zvýši selektivitu a špecifickosť stanovenia. Nezreagované derivatizačné činidlo sa odparí prúdom teplého vzduchu a po rekonštitúcii vzorky roztokom podobným mobilnej fáze sa vykoná analýza.

Pre detekciu tyrozínu sa využil hmotnostný spektrometer s trojitým kvadrupólom v spojení s kvapalinovým chromatografom bez použitia chromatografickej separácie. Pre následnú analýzu a zber dát sa použil softvér MassHunter.

Výsledky a diskusia

Detekcia vybraných aminokyselín a acylkarnitínov sa najčastejšie v novorodeneckom skríningu realizuje metódou MS/MS v móde snímania iónov MRM. Pre novorodenecký skríning tandemová MS najčastejšie pozostáva z dvoch analyzátorov hmotnosti spojených kolíznou celou. Na vytvorenie iónov analytov sa najčastejšie využíva elektrosprejová ionizácia. Ióny vzniknuté za pomoci elektrospreja vchádzajú do prvého kvadrupólu, ktorým prejdú len prekurzorové ióny. Tieto ióny sa v kolíznej cele štiepia a ďalším analyzátorom už prechádzajú iba produktové ióny. Za pomoci softvéru sme našli východiskové hodnoty *m/z* prekurzorového a produktového iónu. Postupne sa menila kolízna energia a sledovali sa zmeny v získanom spektre. Následne sme začali s optimalizáciou MRM metódy pre tyrozín. Získala sa vhodná hodnota fragmentora, kolíznej energie a zistilo sa, aký má vplyv „dwell time" na tvar zaznamenaného piku. Vytvorená metóda sa aplikovala na vzorku pacienta s fenylketonúriou. Koncentrácia tyrozínu získaná novou metódou sa porovnala s koncentráciou tyrozínu zistenou v tej istej vzorke rutinnou metódou používanou v Skríningovom centre novorodencov SR.

Záver

Optimalizovali sme podmienky tandemovej hmotnostnej spektrometrie (MS/MS) pre stanovenie tyrozínu. Nová metóda sa aplikovala na vzorku krvi pacienta s fenylketonúriou a porovnala sa s rutinnou metódou, ktorá sa používa v Skríningovom centre novorodencov SR na skríning fenylketnonúrie.

Literatúra

[1] http://www.detskanemocnica.sk/rozsireny-novorodenecky-skrining, navštívená dňa 8. 8. 2019.
[2] Garg, U.; Dasouki, M. Clin. Biochem. **2006**, 39, 315-332.

Stresová degradační studie aktivní farmaceutické látky venetoclaxu

Nikola Hennhoferová, Petr Kozlík

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

hennhoferova.n@gmail.com

Úvod

Venetoclax je charakterizován jako vysoce selektivní nízkomolekulární inhibitor antiapoptického proteinu B-buněčný lymfom 2. Nadměrná exprese tohoto proteinu se vyskytuje u některých pacientů s chronickou lymfocytární leukémií a také je spojován s rezistencí organismu na chemoterapeutické látky [1].

Stabilitu léčiva (a také léčivého přípravku) lze definovat jako jeho schopnost zachovat si určité jakosti v daných mezích po určitou dobu a za určitých podmínek. Stabilita léčiva se predikuje pomocí stresových testů, kdy se sleduje vliv fyzikálního a chemického působení (jako je teplota, vlhkost, světlo, pH, oxidace a kompatibilnost léčiva s obalovým materiálem) na léčivo a samotnou léčivou látku [2].

V současné době v odborné literatuře nelze dohledat žádnou veřejnou studii zabývající s degradací účinné látky venetoclaxu, která by v sobě zahrnovala celý průběh stresových zátěží a ve které by byly vznikající degradační produkty identifikovány.

Experimentální část

Stabilita účinné látky venetoclaxu byla sledována působením 0,1M a 0,3M kyselinou chlorovodíkovou, 0,1M hydroxidem sodným, 0,3% a 3% peroxidem vodíků. Stresování připravených vzorků probíhalo ve stabilitní komoře při teplotě 60 °C.

Pro degradační studie byla vyvinuta metoda UHPLC-PDA/MS^n. Experimentální část byla prováděna na přístroji Agilent Infinity 1290 ve spojení s trojitým kvadrupólem QqQ 6460 (Agilent Technologies, USA). Separace probíhala na koloně UPLC BEH C18 (100x2,10 nm; 1,7 µm). Mobilní fází byla směs 0,1% roztoku amoniaku (složka A) a acetonitrilu (složka B). Zastoupení jednotlivých složek se měnilo podle gradientového programu [min/% (B)]: 0/30, 1/30, 4/70, 16/70, 18/30, 20/30. Vlnová délka detekce: 282 nm, nástřik vzorku: 1 µl, teplota kolony: 30 °C, teplota autosampleru: 5 °C, průtok mobilní fáze: 0,3 ml/min. Fragmentace prekurzorových iontů probíhala za těchto podmínek - napětí fragmentoru: 135 V, tlak nebulizéru: 207 kPa, teplota sušícího plynu: 300 °C, průtok sušícího plynu: 10 l/min, napětí na kapiláře: 4000 V, při měření celého hmotnostního spektra bylo měřeno od 100 do 2000 m/z, kolizní energie: 35 V.

Výsledky a diskuze

Při degradačních studiích bylo zjištěno, že účinná látka je stabilní v prostředí 0,1M kyseliny chlorovodíkové a 0,1M hydroxidu sodného. Nestabilní se stává v prostředí 0,3M kyseliny chlorovodíkové a taktéž v přítomnosti 0,3% a 3% peroxidu vodíku.

Relativní plochy jednotlivých degradačních produktů byly vyhodnocovány na základě spekter poskytnutých PDA detektorem (viz Tabulka 1). Majoritní degradační produkty byly identifikovány pomocí MS^n a těmto degradačním produktům byla přiřazena hodnota m/z (podíl hmotnosti ku náboji). Degradační produkt s relativním retenčním časem 0,86 byl identifikován jako *piperazin-N-oxid* venetoclaxu.

Tabulka 1: Závislost ploch píku vznikajících nečistot vztažených k ploše hlavního píku API vznikajících degradací venetoclaxu při jednotlivých stresových zátěžích.

Relativní plochy vznikajících degradačních produktů (%)								
	t_{rel} *0,22*	t_{rel} *0,44*	t_{rel} *0,74*	t_{rel} *0,79*	t_{rel} *0,86*	t_{rel} *0,89*	t_{rel} *0,94*	t_{rel} *1,16*
nestresovaná API (10 mM H_3PO_4 s přídavkem 0,5% TFA)	-	*0,01*	-	*0,02*	-	-	*0,22*	-
0,1M HCl / 60 °C / 4 dny	-	*0,04*	-	*0,02*	-	-	*0,21*	*0,01*
0,3M HCl / 60 °C/ 3 dny	***1,27***	**-**	***2,20***	***0,04***	**-**	**-**	***0,19***	***0,25***
0,1 M NaOH/ 60 °C / 3 dny	-	*0,03*	*0,05*	*0,04*	-	*0,03*	*0,21*	*0,01*
0,3% H_2O_2 / 60 °C / 3 dny	***0,18***	***0,02***	***0,03***	***0,37***	***1,76***	***0,36***	***1,06***	**-**
3% H_2O_2 / 60 °C / 2 dny	***8,21***	***1,52***	***1,92***	***11,19***	***15,58***	***3,10***	***0,21***	**-**

Závěr

Stresové zátěže prokázaly, že venetoclax je stabilní v alkalickém prostředí. Naopak nestabilní se stává v silně kyselém prostředí kyseliny chlorovodíkové a peroxidu vodíku. Pomocí kyselé hydrolýzy a oxidace byly získány 4 majoritní degradační produkty s relativními retenčními časy 0,22, 0,74, 0,79 0,86. Na základě hmotnostních spekter byl degradační produkt s relativním retenčním časem 0,86 identifikován jako *piperazin-N-oxid* venetoclaxu.

Literární zdroje

[1] Genentech. *Venclexta (venetoclax) tablets package insert*. 2016, dostupné z URL: https://www.rxabbvie.com/pdf/venclexta.pdf (převzato 06.07.2019).

[2] Vetchý D., Frýbortová K., Rabíšková M., Haring A.: Testování stability léčivých přípravků. *Chemické listy*, 100, s. 24-29, 2006.

STRESOVÉ TESTOVÁNÍ STABILITY CANAGLIFLOZINU

Jitka Máchalová, Tomáš Křížek

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Albertov 6, 128 43, Praha 2, Česká republika

machalovaj@natur.cuni.cz

Úvod

Stresové testování léčiv je nedílnou součástí procesu vývoje léčiv. Stresové testování je hlavním nástrojem, který slouží k objasnění vnitřní stability léčivé látky, k rozvoji analytických metod a k identifikování produktů z degradačních drah[1]. Důležitou součástí testování je mimo studium účinků teplot, vlhkosti a fotolýzy, studium oxidativního stresu[2]. Takovéto testování je však časově náročné, a proto je snaha ho nahradit rychlejším elektrochemickým testováním. Tato práce je součástí většího projektu, který usiluje o dosažení zkrácení doby experimentu pomocí elektrochemické oxidace při stabilitním testování léčiv.

Canagliflozin je derivát fenolického glykosidu a inhibitor glukoso-sodného transportéru 2, který stimuluje močovou exkreci glukózy potlačením reabsorpce glukózy z proximálního tubulu v ledvinách. Canagliflozin se používá k řízení hladiny glukózy v krvi u pacientů s diabetem typu 2[3].

Cílem této práce bylo vyvinutí a optimalizování analytické metody HPLC tak, aby canagliflozin mohl být stanoven pomocí UV i MS detektoru a vyvinutá metoda pak mohla být použita pro studium stability této sloučeniny a identifikaci hlavních degradačních produktů vzniklých vystavením canagliflozinu oxidativnímu stresu.

Experimentální část

Pro HPLC s UV detekcí byl použit přístroj HPLC, 1200 Series, Agilent Technologies, Německo, pro HPLC s MS/MS detekcí byl použit přístroj UHPLC 1290, Infinity 6460, QqQ, Agilent Technologies, Německo. Vodnou složkou mobilní fáze byl mravenčanový pufr – 10mM kyselina mravenčí zneutralizovaná hydroxidem amonným na pH = 3,5. Organickou složku tvořil acetonitril (ACN). Byla použita gradientová eluce (čas, min/obsah org. složky, %): 0/30, 1/30, 10/40, 12/80, 13/80, 14/30, 20/30. Měření byla prováděna na koloně Agilent Poroshell 120 SB-Aq (2,1 × 100 mm, 2,7 µm), dávkovaný objem vzorku byl 1 µl, průtok mobilní fáze 0,4 ml min^{-1}, teplota kolony 30 °C. Detekce byla prováděna na detektoru s diodovým polem (vlnová délka 292 nm), pro identifikaci hlavních degradačních produktů byl použit MS detektor. Jako iontový zdroj sloužil elektrosprej (teplota dusíku: 300 °C, průtok dusíku 8 l/min, tlak zmlžovače: 40 psi, napětí na vstupní kapiláře: 4000 V). Pro fragmentaci prekurzorových iontů byly použity hodnoty kolizních energií: 5, 8, 10, 15, 20, 30 a 35 V.

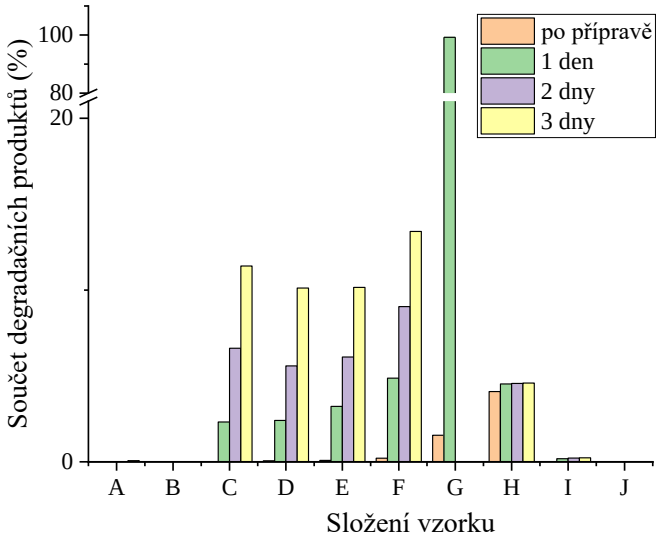
Stresové testování canagliflozinu bylo prováděno v degradační komoře při teplotě 50 °C po dobu 1, 2 a 3 dnů. Testování bylo prováděno v následujících roztocích o koncentraci canagliflozinu 0,5 mg ml^{-1}. Kontrolní vzorek: ACN:H_2O, 30:70 %, v/v; kontrolní vzorek: MetOH:H_2O, 50:50 %, v/v; MetOH:H_2O, 50:50, %, v/v + 3% H_2O_2; ACN:H_2O, 50:50 %, v/v + 3% H_2O_2; ACN:H_2O, 30:70 %, v/v + 3% H_2O_2; vzorek s excipienty, ACN:H_2O, 30:70 %, v/v + 3% H_2O_2; ACN:H_2O, 30:70 %, v/v + 0,1M HCl + 3% H_2O_2; ACN:H_2O, 30:70 %, v/v + 0,1M NaOH + 3% H_2O_2; ACN:H_2O, 30:70 %, v/v + 0,1M HCl; ACN:H_2O, 30:70 %, v/v + 0,1M NaOH.

Výsledky a diskuze

Po optimalizaci chromatografických podmínek měření byla provedena validace metody. Opakovatelnost byla vyjádřena jako relativní směrodatná odchylka 7 měření v procentech. Pro koncentraci 0,3 mg ml^{-1} byla opakovatelnost retenčního času 0,17 % a plochy píku 0,75 %. Pro koncentraci 5.10^{-3} mg ml^{-1} byla opakovatelnost retenčního času 0,18 % a plochy píku 1,58 %. Metoda

měla mez detekce $8{,}87.10^{-5}$ mg ml^{-1}, mez kvantifikace $2{,}96.10^{-4}$ mg ml^{-1}, koeficient determinace 0,9997 a lineární dynamický rozsah $2{,}96.10^{-4}$ – 0,5 mg ml^{-1}.

Vyvinutá metoda byla použita ke stresovému testování canagliflozinu. Na Obr. 1 lze vidět nárust degradačních produktů v čase. V kontrolních vzorcích ani v přítomnosti kyselého či zásaditého prostředí k výrazné degradaci nedocházelo. Rozklad vzorku je tedy způsoben oxidací nikoli hydrolýzou. U většiny vzorků s H_2O_2 docházelo během tří dnů k degradaci v řádu 0,2 – 13,4 %. Z Obr. 1 je patrné, že v kyselém prostředí spolu s přítomností H_2O_2 jako oxidačního činidla docházelo k výraznému nárůstu degradačních produktů již po 1 dnu. Kyselé prostředí zvyšuje formální redoxní potenciál systému H_2O_2/H_2O a tím i oxidační schopnost H_2O_2. Na obr. 1 lze vidět, že vyšší obsah vody v rozpouštědle vzorku vedl k vyššímu obsahu degradačního produktů. Ve vzorku s excipienty docházelo ke vzniku většího množství degradačních produktů než ve vzorku se stejným složením rozpouštědla, ale bez excipientů. V zásaditém prostředí canagliflozin degradaci nepodléhal.



Obr. 1: Nárůst degradačních produktů v čase v různém složení vzorku. A: ACN:H_2O, 30:70 %, v/v; B: MetOH:H_2O, 50:50 %, v/v; C: MetOH:H_2O, 50:50, %, v/v + 3% H_2O_2; D: ACN:H_2O, 50:50 %, v/v + 3% H_2O_2; E: ACN:H_2O, 30:70 %, v/v + 3% H_2O_2; F: vzorek s excipienty, ACN:H_2O, 30:70 %, v/v + 3% H_2O_2; G: ACN:H_2O, 30:70 %, v/v + 0,1M HCl + 3% H_2O_2; H: ACN:H_2O, 30:70 %, v/v + 0,1M NaOH + 3% H_2O_2; I: ACN:H_2O, 30:70 %, v/v + 0,1M HCl; J: ACN:H_2O, 30:70 %, v/v + 0,1M NaOH.

Závěr

V této studii byla vyvinuta analytická metoda pro stanovení canagliflozinu pomocí HPLC s UV a MS detektorem. Vyvinutá metoda byla použita ke stresovému testování canagliflozinu, během kterého bylo zjištěno, že obsah vody v rozpouštědle vzorku má vliv na degradaci API a bylo ověřeno, že kyselé prostředí zvyšuje oxidační schopnost H_2O_2. Získané výsledky budou použity pro srovnání parametrů stresového testování pomocí chemické a elektrochemické oxidace.

Literatura

[1] Baertschi S. W., Alsante K. M., Reed R. A.: **2011**, 1–10.
[2] Baertschi S. W., Alsante K. M., Reed R. A.: **2011**, 142.
[3] PubChem Database. Canagliflozin, CID=24812758,
https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Canagliflozin (accessed on Oct. 8, 2019).

SEPARACE BENZODIAZEPINŮ POMOCÍ HPLC/MS

Petra Warzechová, Petr Česla

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
Studentská 573, 532 10 Pardubice

warzechova@gmail.com

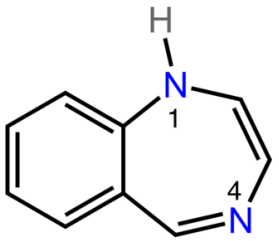
Úvod

Benzodiazepiny jsou skupina léčiv, které jsou známy díky svým klinickým účinkům. Z toho důvodu jsou hojně využívány v klinické praxi pro léčbu různých typů onemocnění, dále také pomáhají při léčbě abstinenčních příznaků [1]. Farmakologické účinky benzodiazepinů jsou výsledkem jejich interakce s centrálním nervovým systémem, jejich účinky jsou sedace, hypnóza, snížená úzkost, svalová relaxace, amnézie a antikonvulzivní aktivita [2].

Princip působení těchto psychofarmak je takový, že zvyšují účinek gama-amino maselné kyseliny v mozku. Tato kyselina bývá rovněž označována jako hlavní tlumivý receptor v mozku. Benzodiazepiny mají své vazebné místo na této kyselině a způsobují zpomalení nervových impulzů v těle s následným výstupem dalších neurotransmiterů (dopaminu, serotoninu a acetylcholinu) a následnému uvolnění organismu [3].

Všechny benzodiazepiny jsou odvozeny od hlavní struktury benzodiazepinu, 1H-benzo-1,4-diazepin (obrázek 1). Ten je složen z benzenové jádra a sedmičlenného heterocyklu se dvěma atomy dusíku [3].

V současné době se jako nejefektivnější metodou k analýze benzodiazepinů používá vysokoúčinná kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí. Cílem práce byla optimalizace separačních podmínek HPLC-MS.



Obrázek 1 Obecná struktura benzodiazepinů[1]

Experimentální část

K analýze bylo použito šest standradů benzodiazepinů (Phenazepam 1mg/ml v methanolu, Pyrazolam 1mg/ml v methanolu, Flubromazepam 1mg/ml v methanolu, Meclonazepam 1 mg/ml v methanolu, Diclazepam 1mg/ml v methanolu, Diazepam 0,1 mg/ml v methanolu). 1 µl připraveného benzodiazepinu byl nadávkován do kapalinového chromatografu a separován na koloně Luna Omega C18 (50 mm x 2,4 mm, 1,6 µm). Organickou složkou mobilní fáze (B) byl 100% acetonitril a druhou složkou (A) byla voda. Bylo využito izokratické eluce s následujícím rozsahem acetonitrilu – 70% B, 75% B, 80% B. Průtok mobilní fáze byl nastaven na 0,1 ml/min a s nastavenou vlnovou délkou UV detektoru 240 nm. Rovněž byly proměřeny i hmotnostní spektra

každého benzodiazepinu s ionizací elektrosprejem, přístroj pracoval v režimu lineární iontové pasti s dynamickým plněním (Enhanced MS) a byly zaznamenávány kladné ionty. Spektra byla zaznamenávána v rozsahu m/z 50-1000 se skenovací rychlostí 10 000 Da/s. Další nastavení hmotnostního spektrometru byla následující: průtok plynů CUR (Curtain gas) 25 psi (172 kPa), zmlžující plyn GS1 40 psi (276 kPa), sušící plyn GS2 50 psi (345 kPa); napětí na zdroji 4500 V, teplota sušícího plynu 200 °C, deklasterační potenciál 60 V, vstupní potenciál 10 V a kolizní energie 10 V. Napětí na detektoru bylo nastaveno na 2700 V.

Výsledky a diskuze

Při výběru optimálních podmínek byly proměřeny vzorky benzodiazepinů pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí. Bylo proměřeno retenční chování BNZ a na základě sestaveného retenčního modelu bylo vypočteno rozlišení každé dvojice látek v závislosti na koncentraci, a z těchto hodnot byl vytvořen okénkový diagram. Tento diagram byl vytvořen za účelem zjištění nejlepšího složení MF při maximálním rozlišení. Jako nejideálnější složení MF se jeví 70% ACN.

Závěr

Tato práce se zabývala optimalizací separace benzodiazepinů s využitím kapalinové chromatografie s hmotností spektrometrií. Standardy benzodiazepinů byly separovány na koloně Luna Omega C18 pomocí směsi vody a acetonitrilu jako mobilních fází a detekovány UV detektorem s nastavenou vlnovou délkou 240 nm. Metodou okénkových diagramů bylo určeno optimální složení mobilní fáze při izokratické separaci, které činilo 30% (v/v) acetonitril se 70% (v/v) vody.

Literatura

[1] Wenke,M.;et al: Farmakologie pro lékaře I., Praha, **1986**, 580
[2] Tomková, J.; Švidrnoch, M.; Maier, V.; Analysis of selected designer benzodiazepines by ultra high. J. Sep. Sci. **2017**, 1855-2080
[3] Sharrenbroch, L.; et al. Characterisation of illicit ecstasy and diazepam tablets by colorant identification. R. Soc. Chem. **2018**, 2048-2055

STANOVENIE REZÍDUÍ PESTICÍDOV V MLIEKU NOVÝMI EKOLOGICKÝMI ANALYTICKÝMI METÓDAMI

Nikola Kubasová[1], Adriana Brisudová[1], Svetlana Hrouzková [1]

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

kubasova.nika@gmail.com

Úvod

Pri nadmernom používaní pesticídov počas spracovávania a uchovávania potravín môže dôjsť ku kontaminácii okolia a k výskytu rezíduí pesticídov v potravinách. Pesticídy môžu vyvolať rakovinu a iné závažné ochorenia u detí aj dospelých osôb (u dospelých najčastejšie rakovina prostaty a rakovina prsníka).

Z dôvodu negatívnych účinkov pesticídov na ľudský organizmus vznikla potreba vývoja analytických metód na ich stanovenie v potravinách. Na analýzu rezíduí pesticídov je najpoužívanejšia metóda plynová a kvapalinová chromatografia. Pred separáciou a detekciou pesticídov je rezíduá pesticídov potrebné z potraviny izolovať. Je známe množstvo extrakčných techník, avšak väčšina z nich sú časovo náročné a používa sa pri nich veľký objem organických rozpúšťadiel. Z ekologického hľadiska je najvhodnejšie použiť čo najmenší objem organického rozpúšťadla. Táto skutočnosť viedla k vývoju metód, pri ktorých sa pracuje s malým objemom organických rozpúšťadiel. Tieto metódy skupinovo označujeme ako LPME (mikroextrakčné techniky kvapalnou fázou) a do tejto skupiny patrí mikroextrakcia jednou kvapkou (SDME).

SDME je technika založená na distribúcii analytu medzi mikrokvapkou extrakčného rozpúšťadla (niekoľko mikrolitrov) na špičke ihly striekačky a roztokom obsahujúcim analyt. Keď je špička ihly vo vhodnej polohe (vo vodnej fáze alebo nad vodnou fázou - podľa spôsobu zavedenia extrakčného rozpúšťadla), je mikrokvapka vytlačená z ihly stlačením piestu striekačky. Po uplynutí času extrakcie je kvapka potiahnutím piestu vtiahnutá do striekačky späť a následne aplikovaná do separačného systému (najčastejšie chromatografický a elektroforetický), ktorý sa pri danej analýze používa [1].

Experimentálna časť

Prvá časť práce je zameraná na štúdium stability mikrokvapky organického rozpúšťadla v rôznych matriciach pri rôznych extrakčných podmienkach. Stabilita mikrokvapky organického rozpúšťadla sa pozorovala vo vzorke pomarančového džúsu, slivovice, vody a mlieka. Medzi parametre, ktoré sme menili, patrí objem vybraného extrakčného rozpúšťadla, otáčky miešadla, čas extrakcie a prídavok NaCl. V prípade mlieka sme vybrali vhodné extrakčné podmienky, ktoré sme následne aplikovali na vzorku.

Na extrakčný krok sa používala manuálna mikrostriekačka značky Agilent Technologies s objemom 10 µl so skoseným hrotom ihly a magnetické miešadlo IKA® RTC basic safety control s digitálnym displejom a hliníkovou pracovnou plochou. Na separáciu a stanovovanie pesticídov vo vzorke mlieka sa použil plynový chromatograf v spojení s hmotnostným spektrometrom (5975 Agilent Technologies, USA), automatickým dávkovačom vzorky (7693 Agilent Technologies, USA) a injektorom s programovateľnou teplotou vyparovania. Hmotnostný spektrometer bol vybavený

elektrónovou ionizáciou a kvadrupólovým analyzátorom, pracoval buď v móde skenovania všetkých iónov (FS) alebo v móde selektívneho monitorovania iónov (SIM). Na vyhodnocovanie nameraných údajov sa použil software MSD ChemStation (E.02.02.1431).

Výsledky a diskusia

Pri pozorovaní stability mikrokvapky extrakčného rozpúšťadla sa pre vzorku pomarančového džúsu a slivovice použil ako extrakčné rozpúšťadlo toluén, otáčky miešadla 100 – 750 rpm a čas extrakcie 2 minúty. V prípade pomarančového džúsu bola kvapka najstabilnejšia v rozmedzí od 1 µl po 2,5 µl. Stabilita sa pozorovala v koncentrovanej vzorke, ale aj vo vzorke zriedenej s vodou v pomere 1:10 a 1:2. Vo vzorke zriedenej v pomere 1:10 sa mikrokvapka toluénu udržala až do objemu 6 µl. V slivovici sa pozorovala stabilita mikrokvapky toluénu vo vzorke so 40% obsahom alkoholu a následne zriedenej na 20% obsah alkoholu. Vo vzorke 40% slivovice vykazovala mikrokvapka najväčšiu stabilitu v rozmedzí od 1 µl po 3 µl. V 20% slivovici sa mikrokvapka udržala až do objemu 6 µl.

Pred samotným štúdiom rôznych parametrov, ktoré ovplyvňujú stabilitu mikrokvapky vo vzorke mlieka bolo vhodné zistiť, či sa mikrokvapka udrží aj vo vzorke vody, keďže má nižšiu hustotu. Testovala sa stabilita tetrachlórmetánu, tetrachlóretánu, chloroformu, chlórbenzénu a dichlórmetánu. Vo vode boli stabilné všetky mikrokvapky organických rozpúšťadiel okrem dichlórmetánu. Vo vzorke mlieka sa z vyššie uvedených rozpúšťadiel udržal iba chlórbenzén, ostatné odpadli ihneď po vysunutí z hrotu ihly mikrostriekačky. Sledoval sa objem mikrokvapky 2 µl, otáčky miešadla 100 a 250 rpm a čas extrakcie 5 – 20 min. V prípade mlieka sa skúmal aj vplyv prídavku NaCl na stabilitu mikrokvapky extrakčného rozpúšťadla.

Keďže objemy stabilnej mikrokvapky chlórbenzénu boli vyhovujúce v najširšom rozpätí podmienok, použil sa v ďalšom kroku štúdie na extrakciu pesticídov zo vzorky mlieka. Na extrakčný krok sa použila 2 µl kvapka chlórbenzénu, otáčky miešadla 250 rpm, čas extrakcie 20 minút a vzorka bez prídavku NaCl. Do GC-MS sa nadávkoval celý objem extraktu v podobe mikrokvapky po uplynutí času extrakcie. Analyty sa detegovali a vyhodnotil sa príslušný chromatogram integráciou plochy píkov. V ďalšom kroku vývoja metódy a budú hľadať optimálne extrakčné podmienky a metóda sa bude validovať.

Záver

Vyvíjala sa nová analytická metóda na stanovenie vybraných rezíduí pesticídov vo vzorkách mliečnych výrobkov. Realizovalo sa štúdium experimentálnych parametrov a vplyvov potrebných na prevedie SDME s čo najvyššou účinnosťou. Metóda sa aplikovala na analýzu vzorky mlieka, na separáciu a detekciu pesticídov sa použila plynová chromatografia v spojení s hmotnostnou spektrometriou.

Poďakovanie

Autori ďakujú za podporu nadačnému fondu AXA Nadačný Fond v nadácii Pontis za podporu v rámci programu Mladý inovátor.

Literatúra

[1] Zichová, S.; Brisudová, A.; Hrouzková, S. Acta Chimica Slovaca. 2018, 11, 60-67

OPTIMALIZÁCIA EXTRAKCIE KUMARÍNOV Z RASTLÍN

Martina Ondáková, Katarína Hroboňová, Pavel Májek

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

xondakova@stuba.sk

Úvod

Rastliny sú potenciálnym zdrojom mnohých biologicky aktívnych látok. Kumaríny (2H-1-benzopyrán-2-ové deriváty) sú dôležitou skupinou fenolových zlúčenín prirodzene sa nachádzajúce v rastlinách mnohých čeľadí ako napr. hluchavkovité, mrkvovité, astrovité a vstavačovité. Vyznačujú sa rôznorodými farmakologickými vlastnosťami, napr. protizápalové, protizrážanlivé, a iné. Významné účinky na ľudské zdravie majú niektoré jednoduché kumaríny, napr. eskuletín spomaľujú starnutie, umberliferón sa používa na ochranu proti slnečnému žiareniu, herniarín má antialergický účinok. [1, 2]

Prvým krokom v analýze rastlín je príprava vzorky, keďže je potrebné požadované skupiny chemických zlúčenín extrahovať z rastlinného materiálu pre potrebu následnej separácie a charakterizácie. Chemické zlúčeniny sa môžu líšiť v polaritách, stabilite, fyzikálnych vlastnostiach a preto je jednokrokový extrakčný postup jedným rozpúšťadlom, pre všetky zlúčeniny z biomasy, často nemožný. Na extrakciu, separáciu a prečistenie látok sú potrebné rozpúšťadlá s rôznou polaritou. Na tento účel sa bežne používajú organické rozpúšťadlá, ktoré sú často toxické, horľavé, výbušné a zle biologicky odbúrateľné. Preto je potrebný vývoj takých inovatívnych techník prípravy vzoriek na extrakciu a separáciu prírodných zlúčenín, ktoré by okrem zlepšenia účinnosti, selektivity a kinetiky extrakcie zároveň znížili spotrebu organických rozpúšťadiel. Alternatívnymi rozpúšťadlami sú hlboko eutektické zmesi (DES, deep-eutectic solvents). DES je zmes dvoch alebo viacerých zlúčenín s teplotou topenia nižšou ako jej jednotlivé zložky. Obsahuje kvartérnu amóniovú soľ ako akceptor vodíkovej väzby a donor vodíkovej väzby, ktoré sa navzájom spájajú vodíkovou väzbou. DES prírodného pôvodu nazývané prírodné hlboké eutektické zmesi (NADES) sú zložené z prírodných zložiek (cukry, organické kyseliny, aminokyseliny). Tieto zmesi majú mnohé výhody, sú neprchavé, majú nízku toxicitu, sú biologicky odbúrateľné, lacné, jednoducho pripraviteľné so širokou škálou polarít. [3, 4]

Práca je zameraná na výber vhodných /optimalizáciu podmienok pre extrakciu kumarínov z rastlinného materiálu s využitím DES. Na separáciu kumarínov v extraktoch sa použila HPLC.

Experimentálna časť

DES boli pripravené ako zmesi cholínchloridu a kyseliny mliečnej v pomere 1:2 – 1:5, prípadne k nim bol pridaný 1,2 - butándiol (1:1:1) alebo 1,3 - propándiol (1:2:1). Vzorky sušených rastlinných materiálov boli získané z obchodnej siete. Na predseparačnú úpravu vzoriek sa využila extrakcia s systéme tuhá fáza-kvapalina s využitím DES a ich zmesí s vodou v rôznych pomeroch (10 – 60% vody). Na HPLC separáciu kumarínov sa použila kolóna Kinetex C18 (100x4,6 mm, 5 µm) a mobilná fáza tvorená zmesou 1 % kyselina octová a metanol s prídavkom 1% kyseliny octovej, s gradientovou elúciou pri prietoku 1 $ml.min^{-1}$. Na detekciu kumarínov sa použil spektrofotometrický detektor s diódovým poľom (snímanie chromatogramov pri vlnových dĺžkach

280 a 320 nm) a fluorescenčný detektor (snímanie chromatogramov pri excitačnej a emisnej vlnovej dĺžke 320 nm a 450 nm).

Výsledky a diskusia

DES sa testovali ako sľubné extrakčné činidlá na extrakciu kumarínov z rastlinných vzoriek. Pre optimalizáciu extrakcie boli použitá vzorka levandule úzkolistej s prídavkom referenčných látok na koncentračnej hladine 1 $\mu g.ml^{-1}$. Bolo testovaných šesť DES zmesí na báze cholínchloridu a kyseliny mliečnej s rôznymi zloženiami. Prešetril sa vplyv faktorov, ako je typ zložiek DES a obsah vody príp. metanolu v DES na účinnosť extrakcie. Analýzou a optimalizáciou parametrov, získaných z návrhu experimentu, sa určili najvhodnejšie hodnoty pre objem extrakčného činidla, rýchlosť miešania, čas a teplotu extrakcie. Účinná extrakcia kumarínov (viac ako 85%) sa dosiahlo použitím DES zmesí cholínchlorid/kyselina mliečna (1:3) v zmesi s vodou (75:25) a cholínchlorid/kyselina mliečna/1,3-propándiol (1:2:1) ako extrakčných činidiel. Tieto výsledky sa porovnávali s vodou a metanolom ako extrakčnými činidlami. Ďalšie vhodné podmienky pre extrakciu s NADES boli nasledujúce: pomer kvapalina (ml) / pevná fáza (mg) 30:1, teplota extrakcie 55 °C, doba extrakcie 30 min a rýchlosť miešania 30 ot./min. Extrakty boli analyzované pomocou HPLC s UV a fluorescenčnou detekciou.

Aplikovateľnosť vyvinutého extrakčného postupu sa preverila aj pre analýzu ďalších rastlinných vzoriek.

Záver

V práci bola vyvinutá extrakčná metóda s využitím DES na extrakciu kumarínov s liečivých rastlín. Využitie týchto ekologickejších extrakčných zmesí je vhodnou alternatívou k tradičným organickým rozpúšťadlám. Na základe optimalizovaných parametrov sa zistilo, že zloženie DES, prídavok vody k DES, objem extrakčného činidla a teplota mali najvýznamnejší vplyv na výťažnosť extrakcie kumarínov.

Poďakovanie

Práca vznikla s finančnou podporou projektu č. APVV-15-0355 Agentúry na podporu výskumu a vývoja. Autori ďakujú doc. Ing. M. Jablonskému, PhD. za prípravu extrakčných zmesí.

Literatúra

[1] Borges, F.; Roleira, F.; Milhazes, N.; Santana, L.; Uriarte, E. Curr. Med. Chem. **2005**, 12, 887-916.
[2] Riveiro, M. E.; De Kimpe, N.; Moglioni, A.; Vázquez, R.; Monczor, F.; Shayo, C.; Davio, C. Curr. Med. Chem. **2010**, 17, 1325-1338.
[3] Abbott, A. C.; Capper, G.D.; Davies, L.; Rasheed, R. K; Tambyrajah, V. Chem. Commun. **2003**, 7, 70-71.
[4] Jablonský, M.; Škulcová, A.; Malvis, A.; Šima J. J. Biotechnol. **2018**, 282, 46-66.

POROVNANIE RÔZNYCH TYPOV SORBENTOV PRE EXTRAKCIU KUMARÍNOV

Andrea Špačková, Katarína Hroboňová

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

spackova.andrea@gmail.com

Dôležitou súčasťou chemických analýz je príprava vzoriek, ktorej hlavným cieľom je odstránenie nežiadúcich zložiek z matrice a získanie frakcie vzorky alebo konečného extraktu analytov v rozpúšťadle, ktoré je zlučiteľné s použitou analytickou technikou, napr. s mobilnou fázou v HPLC. Niekedy je potrebné aj skoncentrovanie cieľových analytov. Najčastejšie používanou technikou prípravy kvapalných vzoriek je extrakcia na tuhej fáze (SPE). Táto technika je rýchla, ľahko uskutočniteľná, dá sa automatizovať a pracuje sa s malým množstvom rozpúšťadiel, na rozdiel od extrakcie v systéme kvapalina-kvapalina. Pre SPE existuje široká škála sorbentov založených na elektrostatických, hydrofóbnych alebo polárnych interakciách, no vo väčšine SPE postupov sa používa iba niekoľko typov (napr. typ C18). Niekedy je ich selektivita obmedzená a cieľový analyt často ko-eluuje s interferujúcimi zlúčeninami z matrice. Výskum z oblasti SPE techník je zameraný na vývoj sorpčných materiálov so zvýšenou selektivitou pre cieľové analyty. Novým typom sorbentov sú molekulárne potlačené polyméry (MIP). Sú to syntetické materiály šité na mieru s vopred definovanou selektivitou pre cieľový analyt alebo štruktúrne príbuzné zlúčeniny založené na špecifických interakciách medzi analytom a väzbovými miestami na MIP. Kumaríny sú látky prirodzene sa nachádzajúca v rastlinách a často sa pridávajú do kozmetických prípravkoch (napr. mydlo, šampón, krém, parfém) na zvýraznenie vône (podobnosť so sušeným senom) prípadne kvôli iným účinkom (napr. ochrana pred UV žiarením). Niektoré deriváty kumarínov alebo ich vysoká koncentrácia môžu mať nežiadúce účinky na ľudský organizmus, ako napr. alergické reakcie, nevoľnosť, hnačka a iné.

Práca je zameraná na porovnanie rôznych typov sorbentov, MIP, MIP pripravený na povrchu magnetického nosiča (MMIP), komerčný MIP pre fenolové látky a porovnanie rôznych extrakčných postupov, klasická SPE, extrakcia s MIP v pipetovacej špičke a extrakcia s využitím MMIP. MIP extrakcia bola testovaná pre vzorky vôní a deodorantov.

Sorbenty na základe polyméru s odtlačkom molekuly boli pripravené pre templát umbeliferón a použili sa pre klasickú SPE extrakciu na kolónke a SPE so sorbentom v pipetovacej špičke. Sorbent pripravený na povrchu magnetického nosiča bol použitý na extrakciu v systéme tuhá fáza-kvapalina s oddeľovaním fáz pomocou externého magnetu. Na HPLC separáciu kumarínov sa použila kolóna typu C18 a ako mobilná fáza, zmes 1 % kyselina octová a metanol s prídavkom 1% kyseliny octovej, s gradientovou elúciou. Na detekciu kumarínov sa použil spektrofotometrický detektor s diódovým poľom a fluorescenčný detektor. Uspokojivá separácia kumarínov (eskulín, kumarín, skoparón, herniarín, 4-metylumbeliferón, umbeliferón) s rozlíšením eluovaných látok vyšším ako 1,5 sa dosiahla pri časoch analýzy kratších ako 13 minút.

Použitie MIP pripraveného na povrchu magnetického nosiča bolo vhodné pre extrakciu kumarínov z viskóznejších vzoriek a využitie magnetického poľa umožnilo jednoduché oddelenie sorbentu od kvapalnej fázy. Nevýhodou bola časová náročnosť spracovania vzorky (~70 minút) a väčšia spotreba rozpúšťadiel a vzoriek. V prípade extrakcie s MIP v pipetovacej špičke bola výhodou malá spotreba rozpúšťadiel a taktiež menšia časová náročnosť (>10 minút) aj v porovnaní s klasickou SPE. Výťažnosti sorbentov boli väčšie ako 85%, (v prípade ekulínu bola výťažnosť nižšia vzhľadom na jeho odlišnú štruktúru v porovnaní so štruktúrou odtláčaného templátu). Aj keď bol komerčný MIP pripravený pre fenolové látky, bol vhodný na extrakciu sledovaných zlúčenín s uspokojivou výťažnosťou (okrem eskulínu). V testovaných vzorkách neboli detegované kumaríny na koncentračných hladinách nad LOD použitej metódy.

Poďakovanie

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

ŠTÚDIUM PODMIENOK DÁVKOVANIA VYBRANÝCH NITROAROMATICKÝCH LÁTOK PLYNOVÉHO CHROMATOGRAFU

Tamara Pócsová, Silvia Zichová, Svetlana Hrouzková

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

Úvod

Výbušniny sú látky alebo zmesi látok, ktoré sú schopné výbušnej premeny, t. j. rýchlej chemickej reakcie, pri ktorej sa vyvíja veľké množstvo energie za podmienok, ktoré umožňujú jej okamžitú premenu na mechanickú energiu [1]. Na analýzu výbušnín a zvyškov po výbuchu sa používa najčastejšie metóda plynovej chromatografie (GC) optimálne v konfigurácii s detektorom, ktorý umožní vysokoselektívnu identifikáciu látok. Takýmto detektorom je detektor elektrónového záchytu (ECD). ECD sa používa za špecifický detektor, to znamená, že je vysokocitlivý na látky obsahujúce vybrané funkčné skupiny, v prípade látok pochádzajúcich z výbušnín sa jedná o nitro-skupiny. Dávkovanie výbušnín predstavuje kritický bod najmä pri použití dávkovačov, ktoré používajú vysokú teplotu a tlak pri splynení nadávkovaného roztoku.

Cieľom práce bolo preštudovať podmienky dávkovania vybraných nitroaromatických látok do plynového chromatografu, nájsť optimálne experimentálne podmienky tak, aby sme GC metódou dosiahli optimálnu separáciu a detekciu nitroaromátov.

Experimentálna časť

Na separáciu zmesi nitroaromatických látok (PETN, 2,4-dinitrotoluén, HMX, 2,6-dinitrotoluén, trinitrotoluén, RDX, tetryl) sa použil plynový chromatograf HP 6890N (Agilent Technologies, USA) vybavený split/splitless injektorom a 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 v acetóne

Výsledky a diskusia

Práca sa zaoberá štúdiom vybraných nitroaromatických látok: PETN, 2,4-dinitrotoluén, HMX, 2,6-dinitrotoluén, trinitrotoluén, RDX, tetryl. Spoločné pre tieto látky je to, že sa vyskytujú v súčasnosti v rôznych výbušných zmesiach. Sú to toxické a potencionálne karcinogénne látky, preto je potrebné kontrolovať aj ich výskyt v rôznych súčastiach životného prostredia. Sledovali sa nasledovné parametre podmienok dávkovania: mód dávkovania, teplota dávkovania, tlak pulzu dávkovania a čas trvania tlakového pulzu pri dávkovaní. Porovnali sa odozvy sledovaných nitroaromatických látok na GC pri metóde splitless bez použitia tlakového pulzu a pri použití pulzného splitless. Sledoval sa vplyv podmienok dávkovania na odozvu detektora vyjadrenú plochami píkov nitroaromatických látok a zhodnotil sa tvar píkov, prípadne vplyv na separáciu látok.

Poďakovanie

Práca bola podporená Nadáciou Tatra banky.

Literatúra

[1] Ulbrich, P.; Švancár, A. 2007. Metódy skúmania výbušnín, Policajná teória a prax, 4/2013, Akadémia Policajného zboru v Bratislave, ISSN 1335-1370.

ANALÝZA FALŠOVANÉHO VČELIEHO VOSKU POMOCOU MS

Galbavá Paulína, Žofia Nižnanská, Jaroslav Blaško

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Ilkovičová 6, 842 15 Bratislava
galbava11@uniba.sk

Úvod

Včelí vosk je metabolickým produktom včiel, predovšetkým včela medonosná (*Apis mellifera*). Ako bolo uvedené v mnohých štúdiách [1,2] falšovanie včelieho vosku lacnejšími produktmi predstavuje rastúci dlhodobý problém vo svete. Parafín je najpoužívanejšou látkou na falšovanie včelieho vosku najmä jeho širokej dostupnosti, nízkym cenám a fyzikálno-chemickým vlastnostiam, vďaka ktorým je „ideálny" na falšovanie včelieho vosku [3].

Plynová chromatografia patrí medzi najbežnejšie techniky na charakterizáciu rôznych typov voskov. Nevýhodou tejto metódy stanovovania vysokvrúcich látok je pomerne dlhá analýza (~35 min) a vysoké teplotné zaťaženie chromatografických kolón. Riešením je využitie detekčných metód s priamym dávkovaním do systému. Príkladom priameho dávkovania do MS je metóda SIFT-MS (Selected-ion Flow-Tube Mass Spectrometry) alebo metóda DART-MS (Direct Analysis in Real Time) [4].

Nová metóda umožňuje analýzu voskov pomocou MS detektora, pričom plynový chromatograf je použitý ako dávkovacie zariadenie. Metóda je vhodná na analýzu látok s vysokou teplotou varu, pričom dĺžka jednej analýzy je 3,5 min. Princípom metódy je použitie krátkej, prázdnej kolóny (restriktora) miesto chromatografickej kolóny. Zmiešané nerozseparované zložky voskov sú vedené do hmotnostného spektrometra, kde sa kvantifikujú na základe charakteristických m/z fragmentov.

Experimentálna časť

Vzorky voskov boli kúpené z miestneho obchodu. Štandard včelieho vosku, bol získaný od miestneho včelára. Vzorky voskov sa rozpustili v chloroforme s koncentráciou 5% (w/w). Kalibračné roztoky vzoriek voskov zo sviečok boli pripravené v zmesi včelí vosk : parafín/stearín s celkovou koncentráciou voskov 5 % (w/w) a v rozsahu od 100:0 do 0:100 (včelí vosk : stearín/parafín).

GC-MS analýza sa uskutočnila pomocou plynového chromatografu s hmotnostným spektrometrom. Jeden µl vzorky sa dávkoval v splitles móde, na prázdnu kolónu s deaktivovaným povrchom (restriktor) pri konštantnom prietoku 1,1 ml/min hélia. Teplota chromatografickej pece bola 350°C. MS podmienky: teplota iónového zdroja 230°C, elektrónová ionizácia 70 eV, emisný prúd 50 µA. Charakteristické fragmenty boli 284 pre stearínový vosk, 501, 515, 531, 545, 558 pre parafínový vosk a pre včelí vosk 592.

Porovnávacia analýza prebiehala na plynovom chromatografe s plameňovo ionizačným detektorom. Separácia látok prebiehala na kolóne UNIMETAL 8,5m × 0,53 µm i.d × 0.17 µm s teplotným programom od 80°C do 380°C a teplotným gradientom 10°C/min

Výsledky a diskusia

Chromatografické záznamy z porovnávajúcej analýzy uskutočnenej na HTGC-FID umožnili jednoznačne určiť typ vosku. Stearín eluoval v oblasti C_{18}-C_{20}, parafínové vosky eluovali v oblasti C_{20}-C_{40} (v závislosti od frakcie parafínu) a záznam z včelieho vosku pozostával z dvoch skupín

pričom, prvú skupinu tvorili nepárne alkány (C_{21}-C_{33}) a druhá skupina bola tvorená prevažne vyššími mastnými kyselinami, monoestermi, hydroxiestermi a diestermi v oblasti od C_{35}-C_{65}, čo je v zhode s literatúrou [5].

Na identifikáciu voskov pomocou novej metódy neboli použité chromatografické záznamy, ako v prípade analýz GC-FID, ale boli použité priemerné hmotnostné spektrá od 1-1,6 min. Časový úsek bol použitý na identifikáciu a kvantifikáciu voskov na základe zistených charakteristických iónov. Pre parafín bolo požitých 5 charakteristických iónov, z dôvodu zachytenia rôznych frakcií použitých pri výrobe. Pomocou získaných hmotnostné spektier je možné jednoznačné rozlíšenie voskov.

Na analýzu sa použilo 6 vzoriek sviečok predávaných ako sviečky z včelieho vosku. Výsledky analýz sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1:Sumárny obsah voskov vo vzorkách s prislúchajúcimi RSD hodnotami.

	Vzorka	1		2		3		4		5		6	
	m/z	c w/w [%]	RSD [%]	c w/w [%]	RSD [%]	c w/w [%]	RSD [%]	c w/w [%]	RSD [%]	c w/w [%]	RSD [%]	c w/w [%]	RSD [%]
Stearín	284	9	2	18	3	-	-	-	-	4	12	90	1
Parafín	$\Sigma_{501, 515, 531, 545, 558}$	5,2	1,8	67	10	84	3,8	93	10	72	7,0	5,0	4,5
Včelí vosk	592	83	4,3	-	-	-	-	-	-	2,4	5	-	-

Záver

Metóda umožňuje analýzu vzoriek s vysokou teplotou varu bez použitia chromatografickej separácie na kolóne. Výhodami metódy je kratšia doba analýz, jednoduchá úprava vzoriek, analýzy nie sú zaťažené prchaním stacionárnej fázy a aj nedegradovanie chromatografických kolón. Medzi nevýhody metódy patrí najmä získanie zmesného hmotnostného spektra, čo môže byť v niektorých prípadoch obmedzujúce.

Aplikáciou metódy na reálnych vzorkách sme zistili pančovanie včelieho vosku na úrovni od 5,2 % po 100%, kde vo výrobku deklarovanom ako včelí vosk, nebola zistená jeho prítomnosť.

Poďakovanie

Tato práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja projektom APVV-15-0466.

Literatúra

[1] Tulloch, A. P. Factors Affecting Analytical Values of Beeswax and Detection of Adulteration. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1973**, *50* (7), 269–272.

[2] Bogdanov, S. Quality and Standards of Pollen and Beeswax. *Apiacta* **2004**, *38*, 334–341.

[3] Svečnjak, L.; Baranović, G.; Vinceković, M.; Prđun, S.; Bubalo, D.; Tlak Gajger, I. An Approach for Routine Analytical Detection of Beeswax Adulteration Using FTIR-ATR Spectroscopy. *J. Apic. Sci.* **2015**, *59* (2), 37–49.

[4] Španěl, P.; Smith, D. Quantitative Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry: The Influence of Ionic Diffusion and Mass Discrimination. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2001**, *12* (7), 863–872.

[5] Aichholz, R.; Lorbeer, E. Investigation of Combwax of Honeybees with High-Temperature Gas Chromatography and High-Temperature Gas Chromatography-Chemical Ionization Mass Spectrometry. II: High-Temperature Gas Chromatography-Chemical Ionization Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2000**, *883* (1–2), 75–88.

POROVNANIE VYBRANÝCH ÚPRAVNÝCH METÓD PRI ANALÝZE SMOLKY POMOCOU GC- FID

Lucia Šantová, Paulína Galbavá, Žofia Nižnanská, Jaroslav Blaško

Univerzita Komenského, Prírodovedecká Fakulta, Chemický Ústav, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava, Slovenská republika

santova8@uniba.sk

Úvod

Väčšina vedeckých štúdií sa zaoberá práve analýzou ilegálnych látok v smolke alebo chorôb spojených s inhaláciou smolky [1]. Na plynovochromatografickú analýzu boli použité vzorky smolky – mekónia. Ide o hustý, čierno – zelený druh ľudskej stolice bez zápachu, ktorý sa vyskytuje u novorodencov [2]. Je výsledkom hromadenia deskvamovaných buniek, sekrétov z čreva, plodovej vody, lanuga vlasov, mastného materiálu z *vernixu caseosa* a vody (70%) [3]. Mekónium je sterilné a vylučuje sa v prvých 24 – 48 hodinách po pôrode [4]. Najčastejšie sa analyzuje na prítomnosť drog ako kokaín, nikotín a iné drogy, ktoré poukazujú na ich užívanie počas tehotenstva. Ďalej sa vykonáva screening mekónia na zistenie cystickej fibrózy u novorodencov [5].

Cieľom tejto práce bolo zistenie najvhodnejšej metódy na extrakciu polárnych organických látok zo vzoriek smolky.

Experimentálna časť

50 mg smolky sa pred samotnou extrakčnou metódou lyofilizovalo a sušilo v piecke pri 105°C, pričom sa hmotnosť vzorky znížila na 2,70 mg. Na analýzu bolo použitých niekoľko metód, z toho prvá bola silanizácia. K vysušenej vzorke smolky sa pridalo 300 µl acetonitrilu (ACN), 300 µl 1,1,1,3,3,3 – hexametyldisilazánu (HMDS) a 2 µl kyseliny trifluóroctovej (TFA). Vzorka sa miešala na trepačke 30 minút pri 50°C . Po 30 minútach sa pridalo 400 µl bis(trimetylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) a znova sa vzorka zahrievala 30 minút pri 80°C . Následne sa vzorka centrifugovala a na analýzu sa odobralo 20 µl supernatantu.

Ďalšou metódou bola transesterifikácia. K vysušenej vzorke sa pridalo 500 µl n-hexánu. 60 µl metanolátu sodného v suchom metanole a nechalo sa to miešať na trepačke 15 minút pri 40°C . Po uplynutí 15 minút sa pridalo 60 µl kyseliny šťavelovej v 0,5 M dietyléteri. Vzorka sa pretrepala, centrifugovala a analyzovala pomocou GC-FID.

Pri tretej metóde sa vysušená vzorka smolky zaliala 1ml chloroformu.

Poslednou metódou bola extrakcia vzorky diazometánom v chloroforme.

Výsledky a diskusia

Chromatografický záznam smolky obsahoval množstvo píkov, v závislosti od použitej metódy. Jednotlivými extrakčnými postupmi sme namerali v získaných vzorkách smolky od 19 píkov do 77 píkov. Najmenšiu účinnosť na množstvo píkov mala metóda rozpustenia vzorky v chloroforme. Touto metódou sme získali len 19 píkov, ktorých celková plocha bola 2040 pA.s. Transesterifikáciou sme pozorovali 23 píkov s celkovou plochou 1584 pA.s. Extrakcia diazometánom v chloroforme poskytovala 26 píkov. Celková plocha píkov mala hodnotu 2054 pA.s. Ako najúčinnejšia metóda s počtom píkov 77 a celkovou plochou 7849,8 pA.s bola

silanizácia. Pri porovnaní týchto metód je zrejmé, že použitie rôznych extrakčných metód ovplyvňuje počet píkov, teda zložiek vo vzorke.

Napriek tomu, že silanizácia je časovo náročnejšia derivatizačná metóda, podľa výťažnosti(počtu píkov a ich celkovej plochy), sa ukázala ako najlepšia extrakčná metóda. Extrakcia diazometánom v chloroforme je z časového hľadiska výhodnejšia ako silanizácia, avšak počet píkov bol skoro 4-násobne menší.

Pri analýze vzoriek smolky silanizáciou ako derivatizačnou metódou bolo porovnávaných aj 5 vzoriek s rôznou hmotnosťou, konkrétne 50,3 mg, 100,4 mg, 150,6 mg, 200,6 mg a 254 mg. Vysušené a silanizované vzorky klesli na hmotnosti 2,65 mg, 2,70 mg, 2,70 mg, 2,73 mg a 2,32 mg. Chromatografické záznamy poskytovali rôzne počty píkov, od 19 až po 109. Najvyšší počet, 109 píkov, sme zaznamenali pri vzorke s pôvodnou hmotnosťou 100,4 mg. Celková plocha píkov pri tejto hmotnosti mala hodnotu 824 408 pA.s. Posledné tri hmotnosti vzoriek mali porovnateľný počet píkov. Najmenší počet, 17 píkov, mala vzorka s najnižšou hmotnosťou 50,3 mg, čo predstavovalo celkovú plochu 1943 pA.s. Veľké rozdiely v počte aj ploche píkov mohli byť spôsobené predovšetkým nehomogenitou vzorky.

Záver

Prenatálne užívanie toxických látok je stále veľkým problémom pri otázkach zdravia. Smolka sa stala jednou z mnohých biologických vzoriek používaných na detekciu toxických látok počas tehotenstva aj vďaka tomu, že ide o neinvazívny odber vzorky. Vo vzorkách smolky boli zistené metabolity alkoholu, nezákonných drog, liečiv, nikotínu a pod. Táto práca sa však zamerala na nájdenie vhodnej derivatizačnej alebo extrakčnej metódy na analýzu vzoriek smolky pomocou GC-FID. Z výsledkov je zrejmé, že najvhodnejšia metóda na získanie najväčšieho množstva píkov je dvojkroková silanizácia s HMDS a BSTFA.

Poďakovanie

Tato práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja projektom APVV-18-0282.

Literatúra

[1] Lee, J.; Romero, R.; Lee, K. A.; Kim, E. N.; Korzeniewski, S. J.; Chaemsaithong, P.; Yoon, B. H. *Am. J. Obstet. Gynecol.* **2016**, *214* (3), 366.e1-366.e9.

[2] Meyer-Monath, M.; Chatellier, C.; Cabooter, D.; Rouget, F.; Morel, I.; Lestremau, F. *Talanta* **2015**, *138*, 231–239.

[3] Gien, J.; Kinsella, J. P. *Fetal and Neonatal Physiology*; Elsevier, **2017**, 1619-1624.e1..

[4] Ahanya, S. N.; Lakshmanan, J.; Morgan, B. L. G.; Ross, M. G. *Obstet. Gynecol. Surv.* **2005**, *60* (1), 45–56.

[5] Insoft, R. M.; Todres, I. D. *A Practice of Anesthesia for Infants and Children*; Elsevier, **2009**, 7–24.

ANALÝZA POLÁRNYCH ORGANICKÝCH LÁTOK NA BANKOVKÁCH METÓDOU GC-MS

Lenka Marcinková, Paulína Galbavá, Žofia Nižnanská, Jaroslav Blaško

**Chemický ústav, Prírodovedecká fakulta UK, Ilkovičova 6
842 15 Bratislava 4**

lenkamaria.marcinkova@gmail.com

Úvod

Práca je zameraná na analýzu polárnych organických látok na bankovkách, ktoré sa zachytia na ich povrchu pri bežnom používaní.

Za vhodnú metódu na identifikáciu polárnych organických látok je považovaná plynová chromatografia, ktorá je využívaná aj v tejto práci. Plynovú chromatografiu (GC) je možné kombinovať s hmotnostno-spektrometrickým detektorom (MS), vďaka čomu porovnaním nameraných hmotnostných spektier s elektronickou knižnicou spektier môžeme identifikovať analyty vo vzorkách.

Medzi hlavné kontaminanty bankoviek patrí pot, kožný maz, kozmetika a drogy [1]. Práca sa sústreďuje na pot (ekrinný aj apokrinný), kožný maz a kozmetiku, pretože sa najčastejšie nachádzajú na odtlačkoch prstov [2-5].

Experimentálna časť

Na analýzy sme použili bankovky rôznych krajín a hodnôt, ukrajinské 1 a 2 hrivny, maďarských 1000 forintov, srbských 10 dinárov a 1 americký dolár a tri druhy bežne používaných krémov [6].

V prvej časti experimentu sme sa venovali extrakcii látok z používaných bankoviek. Po odskúšaní rôznych extrakčných činidiel ako metanol, acetón, acetonitril a ich kombinácií, sme z dôvodu najvyššej výťažnosti extrakcie polárnych látok z bankoviek vybrali zmes metanolu a acetonitrilu v pomere 1:1. Bankovky sme vložili do 12ml vialiek a pridali sme 4 ml metanolu a 4 ml acetonitrilu. Vzorky sme extrahovali na trepačke 60 minút. Následne sme rozpúšťadlo odparili pri teplote približne 65°C, čím sme vzorku zahustili. [6]

Po zahustení vzoriek nasledovala derivatizácia polárnych, neprchavých analytov vo vzorkách. Ako derivatizačnú techniku sme použili dvojstupňovú silanizáciu, čo je zavádzanie silylovej skupiny do molekuly. K vzorke sme po odparení rozpúšťadla pridali 300 µl HMDS (hexametyldisilazán), 300 µl acetonitrilu a 3 µl TFA (kyseliny trifluór octovej), vialky sme pri sústavnom miešaní zahrievali na 50°C po dobu 30 minút. V druhom kroku sme do vzorky pridali 400 µl BSTFA a vzorku sme za neustáleho miešania zahrievali na 80°C po dobu 30 minút [6]

Vzorky boli merané pomocou GC-MS. Na základe porovnávania MS spektier jednotlivých píkov s elektronickou knižnicou spektier sme zisťovali, aké organické látky sa nachádzajú na bankovkách. [6]

Výsledky a diskusia

Porovnaním zloženia polárnych látok na bankovkách rôznych krajín a hodnôt sme zistili, že látky na všetkých bankovkách sú približne rovnaké a odlišnosti sme pozorovali v ich

kvantitatívnom zastúpení. Na záznamoch všetkých bankoviek mal vysoké zastúpenie glycerol, kyselina mliečna, močovina a mastné kyseliny. Okrem týchto látok sa vo vzorkách nachádzali aj sacharidy, alkoholy, ftaláty a monoacylglyceroly. Na všetkých bankovkách sa nachádzal skvalén a cholesterol, obe tieto látky pochádzajú z kožného mazu.

Ďalším cieľom práce bolo určiť píky prislúchajúce krémom. Uskutočnili sme analýzu krémov a následne sme záznamy krémov porovnali so záznamom bankoviek. Porovnávaním záznamov sme určili, ktoré látky zo záznamov bankoviek pravdepodobne prislúchajú krémom. Zistili sme, že z krémov pochádzajú látky ako kyselina dekánová, monostearát glycerolu a kyselina palmitová a stearová, ale tie môžu pochádzať aj z kožného mazu, ktorého sú súčasťou.

Posledným cieľom práce bolo porovnať eurové bankovky. Jedna bankovka bola stará, opotrebovaná, špinavá, zatiaľ čo druhú sme sa snažili použiť čo najnovšiu. Pri porovnávaní chromatogramov sme zistili, že niektoré zlúčeniny sa na novej bankovke nenachádzajú alebo ich koncentrácia je oproti používanej bankovke zanedbateľná. Niektoré zlúčeniny sa však nachádzali na oboch bankovkách. Najviac viditeľné zmeny boli pozorované v zlúčeninách ako glycerol, kyselina mliečna, močovina alebo mastných kyselinách, kedy bol pík viditeľne vyšší pri starej bankovke ako pri novej bankovke.

Záver

Cieľom práce bolo určiť aké látky sa nachádzajú na bankovkách, pokúsiť sa priradiť ich pôvod, napríklad či pochádzajú z potu, kožného mazu alebo kozmetiky. Priradiť na základe experimentu píky prislúchajúce krémom a porovnať novú a starú bankovku.

Poďakovanie

Tato práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja projektom APVV-15-0466

Literatúra

[1] Sleeman, R.; Burton, F.; Carter, J.; Roberts, D.; Hulmston, P. Peer Reviewed: Drugs on Money. *Anal. Chem.* **2000**, *72* (11), 397 A-403 A.

[2] Weyermann, C.; Roux, C.; Champod, C. Initial Results on the Composition of Fingerprints and Its Evolution as a Function of Time by GC/MS Analysis. *J. Forensic Sci.* **2011**, *56* (1), 102–108.

[3] Croxton, R. S.; Baron, M. G.; Butler, D.; Kent, T.; Sears, V. G. Variation in Amino Acid and Lipid Composition of Latent Fingerprints. *Forensic Sci. Int.* **2010**, *199* (1–3), 93–102.

[4] Antoine, K. M.; Mortazavi, S.; Miller, A. D.; Miller, L. M. Chemical Differences Are Observed in Children's versus Adults' Latent Fingerprints as a Function of Time. *J. Forensic Sci.* **2010**, *55* (2), 513–518.

[5] Knowles, A. M. REV1 E W A RTI C LE SI in Scientific Instruments. **1936**, *713*.

[6] Marcinková, L. Analýza polárnych organických látok na bankovkách, *Bakalárska práca*, **2018**

Anorganická chémia

KOMPLEXY STRIEBRA NA BÁZE L-ALANÍNU A L-FENYLALANÍNU AKO POTENCIÁLNE ANTIMIKROBIÁLNE A PROTINÁDOROVÉ ČINIDLÁ

Gabriela KUZDEROVÁ [a)], Michaela RENDOŠOVÁ [a)], Zuzana VARGOVÁ [a)*], Danica SABOLOVÁ [b)], Róbert GYEPES [c)], Daniela HUDECOVÁ [d)], Petra OLEJNÍKOVÁ [d)], Martin KELLO [e)], Dagmar MUDROŇOVÁ [f)]

[a)] Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P.J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika

[b)] Katedra biochémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P.J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika

[c)] Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030, 128 00 Praha, Česká republika

[d)] Ústav biochémie a mikrobiológie , Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava, Slovenská republika

[e)] Ústav farmakológie, Lekárska fakulta, Univerzita P.J. Šafárika, Trieda SNP 1, 040 01 Košice, Slovenská republika

[f)] Katedra mikrobiológie a imunológie, Univerzita veterinárskeho lekárstva a farmácie, Komenského 73, 041 81 Košice, Slovenská republika

**zuzana.vargova@upjs.sk*

V dnešnej dobe sa v ovzduší nachádza stále viac baktérií a mikrób, ktoré vo väčšine prípadov spôsobujú nepríjemné zdravotné problémy. Preto je potrebné vyvíjať nové možnosti a technológie, ktorými môžeme proti týmto patogénom bojovať. V súčasnosti je jednou z rozvíjajúcich sa technológií príprava materiálov na báze striebra, nakoľko antimikrobiálne striebro má dlhú históriu.

Striebro sa už tisíce rokov používa či už v iónovej alebo v kovovej forme na liečbu popálenín, vredov alebo bakteriálnych infekcií, pretože má veľmi efektívne antimikrobiálne účinky a urýchľuje hojenie rán [1]. V roku 1940, kedy boli na trh zaradené nové moderné antibiotiká na báze organických molekúl, si proti nim patogénne mikroorganizmy postupne vybudovali špecifickú odolnosť. V súčasnosti je situácia taká, že baktérie majú stále zvyšujúcu sa rezistenciu voči antibiotikám [2]. Táto zvyšujúca sa rezistencia na lieky povzbudzuje chemikov, aby najmä v oblasti bioanorganickej chémie hľadali nové formy možnosti boja proti patogénnym mikroorganizmom. Základná myšlienka je spojenie antimikrobiálneho kovu (Zn (II), Cu (II), Ag (I)) a účinného organického ligandu do nového stabilnejšieho antimikrobiálneho a protinádorového liečiva [3]. Komplexy striebra sa intenzívne študujú s NHC ligandami; karboxyláto ligandami; N-ligandami; P-ligandami alebo so zmiešanými ligandami [4].

Cieľom našej experimentálnej práce bolo pripraviť a charakterizovať stabilné koordinačné zlúčeniny striebra na báze, organizmu priaznivejších, aminokyselinách L-alanínu (L-Ala) a L-fenylalanínu (L-Phe), s predpokladom, že aj tieto látky budú mať sľubné antimikrobiálne a protinádorové účinky. S cieľom nájsť vhodné podmienky kryštalizácie sme vo vodnom roztoku pomocou potenciometrických titrácii študovali tvorbu komplexných strieborných častíc s L-Ala a

L-Phe biologickými ligandami. Pre potvrdenie väzbového modelu sme použili ^{1}H a ^{13}C NMR titrácie.

Po navrhnutí podmienok kryštalizácie sme nasyntetizovali komplexy $\{[Ag_4(HAla)_4(NO_3)_3]\}_n(NO_3)_n$ a $\{[Ag(Phe)]\}_n$, a pomocou infračervenej spektroskopie, röntgenovej štruktúrnej analýzy, elementárnej a termickej analýzy sme potvrdili zloženie uvedených komplexov v tuhej fáze.

Naša experimentálna práca bola tiež zameraná na testovanie biologickej aktivity týchto pripravených komplexov. Ich antibakteriálna, antimykotická a protikvasinková aktivita sa študovala a porovnávala s komerčne používaným liekom sulfadiazínom strieborným. Okrem toho sa hodnotila aj cytotoxická aktivita proti rôznym bunkovým líniám.

Literatúra

[1] Silver, S.; Phung, L. T.; Silver, G., J. Ind. Microbiol. Biotechnol. **2006**, 33, 1367-5435
[2] Möhler, J. S. et. al. Biotechnol. Adv. **2018**, 36, 0734-9750
[3] Rendošová, M. et.al. J. Inorg. Biochem. **2017**, 168, 0162-0134
[4] Liang, X. et.al. Eur. J. Med. Chem. **2018**, 157, 0223-5234

SYNTÉZA 15-17ČLENNÝCH PIPERAZINOVÝCH MAKROCYKLICKÝCH LIGANDŮ A JEJICH KOMPLEXŮ S PŘECHODNÝMI KOVY

Eva Zahradníková

Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra anorganické chemie

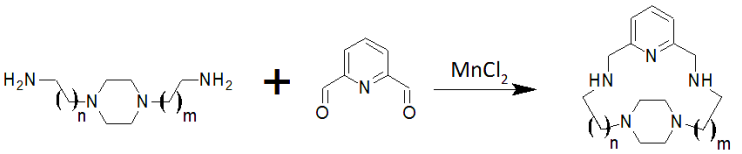
eva.zahradnikova01@upol.cz

Úvod

Makrocyklické ligandy představují v současné době širokou skupinu látek, jejichž vhodným návrhem, úpravou a různými modifikacemi je možné připravovat komplexy, v nichž centrální atom dosahuje méně běžných koordinačních čísel, například pět či sedm.[1] Takové komplexy mohou vykazovat zajímavé magnetické chování, především pak vysokou míru magnetické anizotropie a mohou vystupovat jako tzv. jednomolekulové magnety (SMM).[2,3] Tyto látky se vyznačují pomalou relaxací magnetizace na molekulární úrovni a mohou najít široké potenciální využití coby vysokokapacitní paměťová zařízení, v kvantových počítačích, či mohou být využity ve spintronice.[4] Systémy, které by obsahovaly ve svém makrocyklickém skeletu piperazinový kruh, byly poprvé popsány na konci 80. let minulého století,[1] nicméně jim doposud nebylo věnováno příliš pozornosti. Přesto by tyto ligandy, respektive jejich komplexy, mohly vytvářet zajímavé systémy, které si zaslouží dalšího zkoumání.

Experimentální část

Příprava ligandů: Pro přípravu všech tří ligandů bylo využito totožného postupu (souhrn uvádí Obr. 1). Syntéza byla provedena dle modifikovaného postupu uvedeném v literatuře.[5,6] Pyridin-2,6-dikarbaldehyd (1 ekv.) byl rozpuštěn v suchém methanolu a k roztoku byl přidán pevný $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (1 ekv.). Příslušný amin (1 ekv.) byl rozpuštěn ve 20 ml suchého methanolu, umístěn do injekční stříkačky a v průběhu 20 min přikapán pomocí lineární pumpy k intenzivně míchanému předchozímu roztoku. Po ukončení přídavku byla směs následně 2 h refluxována, poté byla zchlazena na 4 °C a k roztoku byl přidán pevný $NaBH_4$ (4 ekv.). Po 24 h míchání za pokojové teploty byla přidána destilovaná voda a methanol byl odpařen za sníženého tlaku. Následně byla provedena extrakce chloroformem a po přesušení a odpaření organického rozpouštědla byl získán příslušný produkt, který byl přečištěn sloupcovou chromatografií (silikagel + NH_4OH/ethanol, 2/5).

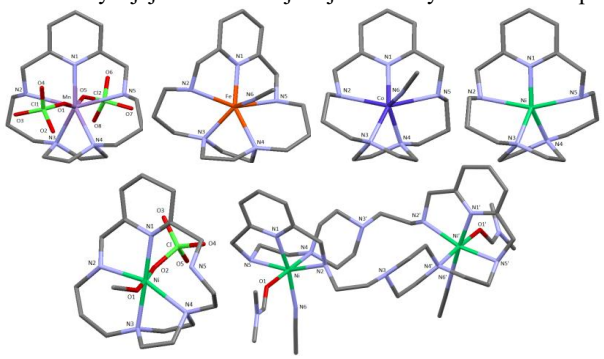


Obr. 1: Schéma přípravy ligandů: 15členný (m = n= 1, L_{diEt}), 16členný (m = 1, n = 2, L_{EtProp}) a 17členný (m = n = 2, L_{diProp}).

Příprava komplexů: K roztoku příslušného ligandu (1 ekv.) v methanolu byl pomalu za intenzívního míchání přikapán methanolický roztok dané soli $M(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, 1 ekv.). Došlo ke vzniku sraženiny, která byla zfiltrována a rozpuštěna v acetonitrilu. Výsledný roztok byl umístěn do vialky a po dobu 1 týdne probíhala plynná difúze par diethyletheru, což vedlo ke vzniku krystalů.

Výsledky a diskuze

V rámci vlastní práce byla optimalizována syntéza 17členného makrocyklu L_{diProp}, kdy použití lineární pumpy zvýšilo výtěžnost z původních 20 %[6] na 76 %. Dále byl připraven jeho 16členný analog L_{EtProp} a byla provedena série pokusů o přípravu L_{diEt}, která však nebyla úspěšná a namísto něj byl získán pouze dvojnásobně velký makrocyklus, $L_{2(diEt)}$. V případě L_{diProp} byla připravena série komplexů Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) a od všech byly získány krystalové struktury. Bylo zjištěno, že s klesajícím poloměrem iontu dochází jednak k poklesu koordinačního čísla ze sedmi na pět a současně k poměrně výrazné deformaci makrocyklu. Manganatý komplex má pentagonálně bipyramidální uspořádání s téměř planárně uspořádanými N-donorovými atomy ligandu v ekvatoriální rovině a koordinační sféra je doplněna dvěma chloristanovými anionty v axiálních pozicích. U železnatého a kobaltnatého komplexu klesá koordinační číslo na šest a piperazinový cyklus je pootočen, a kromě dusíkových atomů makrocyklu se na centrální atom váže ještě jedna molekula acetonitrilu. Nikelnatý komplex má pak koordinační číslo pět. V případě nikelnatých komplexů ligandů L_{EtProp} a $L_{2(diEt)}$ je zachováno koordinační číslo šest – některé donorové atomy ligandů zůstávají nekoordinovány a jejich místo zaujímají molekuly aniontů či rozpouštědel.



Obr. 2: RTG struktury komplexů ligandů L_{diProp}, L_{EtProp} a $L_{2(diEt)}$.

Závěr

Byla připravena série komplexů vybraných přechodných kovů se 17členným makrocyklickým ligandem L_{diProp}, kdy byl pozorován pokles koordinačního čísla v řadě Mn(II)→Ni(II) z 7→6→5. Následně bylo zjištěno, že zmenšení makrocyklické kavity vede v případě nikelnatého komplexu k jeho zvýšení z pěti na šest a totéž bylo pozorováno v případě dvoujaderného 30členného komplexu. Magnetické vlastnosti jsou pak předmětem dalšího studia.

Poděkování

Poděkování náleží především školiteli RNDr. Bohuslavu Drahošovi, Ph.D. za pomoc a cenné rady při vypracovávání práce, Mgr. Peteru Antalovi, Ph.D. za pomoc při měření IR spekter, Ing. Ivanu Nemcovi, Ph.D. za změření XRPD záznamu, RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za provedení RTG analýz a Pavle Richterové za měření EA.

Literatura

[1] N. W. Alcock, K. P. Balakrishnan and P. Moore, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 23, 1731.
[2] A. K. Bar, C. Pichon and J.-P. Sutter, Coord. Chem. Rev., **2016**, 308, 346.
[3] J. Krzystek and J. Telser, Dalton Trans., **2016**, 45(42), 16751.
[4] J. S. Miller and D. Gatteschi, Chem. Soc. Rev., **2011**, 40, 3065.
[5] Drahoš, B., Kotek, J., Hermann, P., Lukeš, I., Tóth, É., Inorg. Chem. **2010**, 49(7), 3224.
[6] Keypour, H., Rezaeivala, M., Valencia, L., Péréz-Lourido, P., Polyhedron **2009**, 28(18), 4096.

Cis-diiodido-platnaté(II) komplexy chalkónov 4-(1H-imidazol-1-yl) benzaldehydu: Príprava a roztoková charakterizácia.

Lukáš Masaryk, Ivan Nemec,

Katedra anorganickej chémie Univerzity Palackého, 17. listopadu 1192/12 Olomouc

masalu00@upol.cz

Komplexy platiny sa dnes bežne používajú v protinádorovej terapii a to na základe ich schopnosti kovalentné sa viazať na DNA. Cisplatina a karboplatina sa úspešne používajú pre liečbu epitelárnych malignít pľúc, hlavy, krku, vaječníkov, močového mechúra a semenníkov. Na liečbu cisplatiny rezistentných kolorektálnych nádorových ochorení, sa dnes bežne v klinickej praxi používa oxaliplatina. Platnaté komplexy s dobrým klinickým potenciálom, ako je nedaplatina a lobtoplatina, sú zatiaľ schválene len na území Číny, Japonska a Južnej Kórey. Je však prekvapivé, že komplexy platiny sa nepoužívajú na liečbu karcinómov prsníka a to aj navzdory tomu, že často vykazujú výrazné potlačenie rastu nádorového tkaniva v pokusoch ako *in vitro*, tak i *in vivo*[2-3]. V súčasnosti je preto stále lákavou motiváciou nájdenie vhodných platnatých komplexov a hlavne vhodnej kombinácie ich ligandov, ktoré by v testovaní svojej cytotoxicity prekonali dnes používané chemoterapeutiká pre liečbu karcinómu prsníka. Veľkým záujmom výskumu sa stáva kombinácia cytotoxického a antiproliferačného účinku s inhibíciou, buď to samotných estrogenových receptorov alebo inhibíciou enzýmu armotázy(enzým zodpovedný za premenu testosterónu na estrogén) pripravovaných potenciálnych liečiv na bázy platiny[4]. Práve inhibícia enzýmu aromatázy je jedným z terapeutických prístupov pri liečbe hormonálne dependentných buniek karcinómu prsníka, u ktorých sa prejavuje rezistencia na liečbu inhibítormi estrogenových receptorov (napr. Tamoxifenu)[1].

Vybrané ligandy pre prípravu cis-diiodido-platnatých(II) komplexných zlúčenín obsahujú základný štruktúrny motív látok, chalkónov, ktoré vykazujú veľmi pozitívne výsledky, ako inhibítory enzýmu aromatázy. Jedna sa o sériu ligandov chalkónov 4-(1H-imidazol-1-yl) benzaldehydu, ktorá bola pripravená kondenzačnou reakciou rôznych acetofenónov (acetofenon, 4-metylacetofenon, 4-metoxyacetofenon, 4-hydroxyacetofenon a 4-bromoacetofenon) s 4-(1H-imidazol-1-yl) benzaldehydom a ich čistota a predpokladaná štruktúra boli potvrdené NMR spektroskopiou a hmotnostnou spektrometriou. Následne boli tieto ligandy použité k príprave cis-diiodido-platnatých(II) komplexov, rozpustením K_2PtCl_4(1 mmol) vo vode a s následným pridaním KI(4,5mmol). Po vzniku K_2PtI_4 roztok zčernel a do systému boli pridané chalkony 4-(1H-imidazol-1-yl) benzaldehydu(2 mmol) rozpustené v metanole. Vzniknutá zrazenina bola po 24h odfiltrovaná a premytá vodou a dietyléterom. Celá príprava cis-diiodido-platnatých(II) komplexných zlúčenín prebiehala pri izbovej teplote. Pripravené komplexné zlúčeniny boli ocharakterizované pomocou ^{1}HNMR spektroskopie, ^{12}CNMR spektroskopie, ^{195}PtNMR spektroskopie, HMCQ NMR spektroskopie, HMBC NMR spektroskopie, hmotnostnej spektrometrie, infračervenej spektroskopie a elementárnej analýzy. Všetky pripravené komplexy boli podrobené štúdiu roztokovej stability ,pomocou ^{1}H NMR spektroskopie v štandardne používaných roztokoch a to 100%DMF-d_7, 20%DMF-d_7/80% D_2O, 20%DMF-d_7/80% D_2O + 5M equiv. KCl a D_2O, 20%DMF-d_7/80% D_2O + 1M equiv. glutationu. Pravé výsledky roztokovej stability cis-diiodido-platnatých(II) komplexných zlúčenín, môžu napovedať ich mechanizmus účinku pri experimentoch in vitro a in vivo.

Z výsledkov štúdia roztokovej stability je zrejmé, že všetky pripravené cis-diiodido-platnate(II) komplexy sú stabilné v systéme 100%DMF-d_7 po celú dobu experimentu (72h), naopak v systémoch 20%DMF-d_7/80% D_2O, 20%DMF-d_7/80% D_2O + 5M equiv. KCl a D_2O, 20%DMF-d_7/80% D_2O +

1M equiv. glutationu dochádza k postupnej zmene na všetkých pripravených komplexoch cis-diiodido-platnatých(II). Séria pripravených cis-diiodido-platnatých(II) komplexov s rôznymi derivátmi chalkonov 4-(1H-imidazol-1-yl) benzaldehydu je zatiaľ v úvode skríningu svojej biologickej aktivity v experimentoch in vitro. Sú vykonávané testy interakcie s proteínmi (cytochróm c, HSA) a DNA pomocou hmotnostnej spektrometrie a HPLC, testy štiepenia DNA (na plazmide PUC19) a testy na bunečných líniách MCF7 a MCF10DCIS. Ďalej sa stanovuje fázová špecifita (v ktorej fáze bunečného cyklu dôjde po aplikácii liečiva k jeho zastaveniu) bunečného delenia. V budúcnosti budú vykonané tiež testy inhibície enzýmu aromatázy .

Literatúra:

[1] BRUEGGEMEIER, Robert W.; HACKETT, John C.; DIAZ-CRUZ, Edgar S. Aromatase inhibitors in the treatment of breast cancer. *Endocrine reviews*, **2005**, 26.3: 331-345.

[2] CROWN, John P. The platinum agents: a role in breast cancer treatment?. In: *Seminars in oncology*. WB Saunders, **2001**. p. 28-37.

[3] DECATRIS, M. P.; SUNDAR, S.; O'BYRNE, Kenneth J. Platinum-based chemotherapy in metastatic breast cancer: current status. *Cancer treatment reviews*, **2004**, 30.1: 53-81.

[4] OTT, Ingo; GUST, Ronald. Preclinical and clinical studies on the use of platinum complexes for breast cancer treatment. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*, **2007**, 7.1: 95-110.

VPLYV ZLOŽENIA ROZPÚŠŤADLA NA FOTOCHEMICKÚ REAKTIVITU ŽELEZNATÝCH KLATROCHELÁTOV

Barbora Račeková, Rastislav Šípoš

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

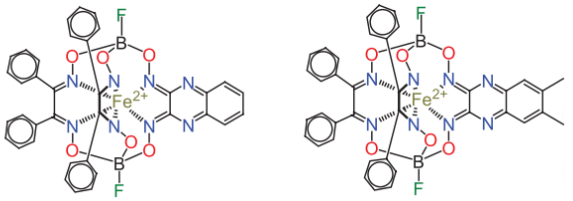
barbora.racekova@gmail.com

ÚVOD

Z hľadiska koordinačnej chémie sú klatrocheláty komplexy, ktoré obsahujú vo svojej štruktúre ióny kovu v rámci trojdimenzionálnej dutiny (klietka, kapsula). Všetky ligandy tvoriace klietku musia byť naviazané donorno-akceptorovou väzbou a musia obsahovať aspoň dva makrocyklické fragmenty [1].

Klatrocheláty so zapuzdrenými iónmi kobaltu (Co(II)/Co(III)) majú potenciál na poli výroby molekulových počítačov a elektronických zariadení v nanorozmeroch [2]. Železnaté klatrocheláty boli využité pri navrhovaní separátorov DNA [3]. Niektoré z týchto látok sú známe aj ako inhibítory pre T7 polymerázu [4].

Nami študované klatrocheláty boli oba pripravené v zahraničí z rovnakého prekurzora (obr.1). Klatrochelát $FeBd_2(QnGm)(BF)_2$ označovaný aj ako V435 a klatrochelát $FeBd_2(Me_2QnGm)(BF)_2$ označovaný ako RŠ2 sa líšia len dvomi metylovými skupinami na rebre klatrochelátu. Na základe tejto podobnosti je tu predpoklad že budú reagovať podobne.



$FeBd_2(QnGm)(BF)_2$ $FeBd_2(Me_2QnGm)(BF)_2$

Obrázok 1:klatrocheláty $FeBd_2(QnGm)(BF)_2$ označovaný aj ako V435 a $FeBd_2(Me_2QnGm)(BF)_2$ označovaný ako RŠ2

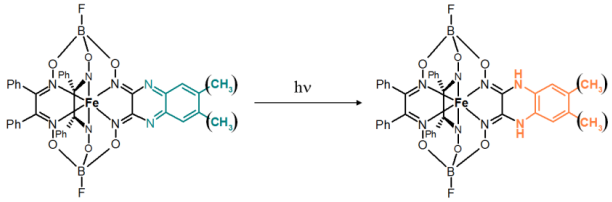
V tejto práci sa zaoberáme vplyvom nečistôt v rozpúšťadle, a aj jeho zloženia, na fotochemickú reaktivitu zvolených klatrochelátov. Snažíme sa zistiť ako dané klatrocheláty reagujú a či je možné ich reakciu nejakým spôsobom katalyzovať prípadne inhibovať. Taktiež sa snažíme charakterizovať typ prebiehajúcej fotochemickej reakcie a identifikovať produkt alebo produkty tejto reakcie.

EXPERIMNETÁLNA ČASŤ

Na určenie dopadajúceho toku fotónov na fotochemickú sústavu z LED kyviet fotoreaktora sme využili metódu chemickej aktinometrie.

Na pozorovanie fotochemických zmien spôsobených ožarovaním sme využili metúodu UV/VIS spektroskopie. Z jednotlivých elektrónových spektier sme dokázali detekovať priebeh reakcie, jej koniec prípadne aj následný rozpad produktu. Ako rozpúšťadlá sme využívali chloroform a acetonitril.

Produkty fotochemickej reakcie sme sa pokúšali identifikovať metódou hmotnostnej spektroskopie s ionizáciou elektrosprejom a na základe výsledkov z ESI-MS sme navrhli predpokladaný produkt z fotochemnických reakcií (obrázok 2).



Obrázok 2: Predpokladaná fotochemická reakcia klatrochelátov.

VÝSLEDKY A ZÁVER

Naším cieľom bolo zistiť ako niektoré nečistoty/produkty rozkladu v rozpúšťadle ovplyvňujú fotochemickú premenu daných klatrochelátov $FeBd_2(QnGm)(BF)_2$ a $FeBd_2(Me_2QnGm)(BF)_2$. Do prečisteného rozpúšťadla, chloroformu, sme pridávali trifosgén a pozorovali rýchlosť zmeny. Pridanie trifosgénu výrazne skrátilo priebeh reakcie. Reakcia dokonca prebiehala aj samovoľne, teda bez ožarovania a ak sme sústavu ožarovali dostatočne dlhý čas bolo možné pozorovať rozpad klatrochelátov, čo sa prejavilo odfarbením reakčnej sústavy

Do reakčnej sústavy sme pridávali aj chlorovodík v etanole a aj samotný etanol. Pri meraniach s menej výkonnými LED panelmi reakcia neprebiehala. Keď sme využili výkonnejšie LED panely reakcia prebiehala avšak pomalšie. Pri reakciách, kde sme pridávali len etanol, sme pozorovali výrazne vyššiu rýchlosť reakcie avšak zároveň aj veľmi rýchlu spätnú reakciu. Na základe týchto pozorovaní sme usúdili že chlorovodík inhibuje nielen priamu ale aj spätnú reakciu.

Merania v acetonitrile prebiehali veľmi pomaly, reakcia neprebehla úplne a produkty rýchlo podliehali spätnej reakcii.

Na základe ESI-MS spektier predpokladáme že pri ožarovaní roztokov klatrochelátov dochádza k redukcii chinolínového jadra daného klatrochelátu - naviazanie atómov vodíka na atómy dusíka (obrázok 2).

LITERATÚRA

1. Voloshin, Y., Kostromina, N.A., Krämer, R.: Clathrochelates: Synthesis, Structure, And Properties. *Elsevier*, Amsterdam, 2002. Isbn 0-444-51223-3.
2. Belov A.S., Dolganov Av., Novikov V.V., Volozghanina A.V., Fedin M.V., Kuznetsov E.V., Bubnov Y.N., Voloshin Y.Z.: Template Synthesis. Structure And Electropolymerization Of The 2-Tiopheneboron-Capped Cobalt(Ii) Clatrochelates. Inorg.Chem.Comm., 2013, 29: 160-164
3. Burdukov, A. , Vershinin, M., Pervukhina, N.: Synthesis, X-Ray Structure And (Spectro)Electrochemical Study Of An Electrochromic Iron(Ii) Chlathrochelate With Tuned Redox Properties**.** *Inorg. Chem. Commun*., 44, 183 (2014).
4. Varzatskii, Y.Z., Voloshin, S.V., Korobko, S.V., Shulga, R., Krämer, A.S., Below, A.V., Vologzhanina, Y.N.: Esi-Ms Study Of Ionization Pathways And Cation Receptor Properties Of The Iron(Ii) Mono- And Bis- Clathrochelates. *Polyhedron*, 28, 3431 (2009) Voloshin, Y., Kostromina, N.A., Krämer, R.: Free-Radical Reaction Of Iron(Ii) Dichloroclathrochelate With 1,3-Dioxolane Radical Derivative: Synthesis And Structure Of Macrobicyclic Tris-Dioximate Bearing 1,3-Dioxolan-2-Yl Ribbed Substituent *Polyhedron 30*, 2011. 1233

ŽELEZNATÉ KOMPLEXY S AZO-SUBSTITUOVANÝMI BENZIMIDAZOLYL-PYRIDÍNOVÝMI LIGANDAMI

Alexandra Šagátová, Jakub Orvoš, Barbora Brachňaková, Ivan Šalitroš

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

sagatova.alexandra@gmail.com

Úvod

Spinový prechod (z angl. „spin-crossover“) je možné dosiahnuť v komplexoch prechodných kovoch s valenčnou elektrónovou konfiguráciou $3d^4$-$3d^7$, a jeho vyvolanie je dosiahnuteľné variáciou externých podmienok ako je zmena tlaku, teploty, elektrického alebo magnetického poľa alebo svetelným ožiarením. V dôsledku rôznej distribúcie elektrónov rámci hladín t_{2g} a e_g dochádza k zmenám magnetických a štruktúrnych vlastností a takéto látky majú potenciálne využitie pri zhotovovaní pamäťových zariadení, displejov [1, 2] ako aj v medicíne v MRI.[3]

Experimentálna časť

Ligandy koordinujúce železnaté soli boli pripravené v spolupráci s oddelením organickej chémie pod vedením Ing. Róberta Fischera, PhD. Molekula 2-{n-[*trans*-fenyldiazenyl]pyridín-2-yl}-1*H*-benzimidazol bola syntetizovaná vo forme všetkých izomérov na pyridínovom kruhu (n=3, 4, 5 alebo 6). Pri substitúcii do polohy 6’ sa tento ligand preukázal ako tridentátny, pričom jeho ďalšie izoméry sa už koordinovali bidentátne a v prípade substitúcie pyridínu do polohy 3’ bolo nutné zvýšiť rozpustnosť výmenou imidazolového vodíka za metylovú skupinu.

Koordinačné zlúčeniny boli pripravované v rôznych rozpúšťadlách a ich zmesiach, v inertnej atmosfére a miešaním 24 hodín zväčša pri izbovej teplote. Surová reakčná zmes bola filtrovaná a ponechaná kryštalizovať pomalým odparovaním rozpúšťadla alebo difúziou pár éteru (dietyléter alebo *terc*-butylmetyléter) pri izbovej alebo zníženej (5 °C) teplote. Počas reakcie, pri použití chloridu alebo bromidu železnatého sa pozorovalo okamžité zrážanie zeleného polykryštalického materiálu. V prípade železnatých solí väčších aniónov (ClO_4^-, BF_4^-, $CF_3SO_3^-$) už počas reakcie dochádzalo k minimálnemu zrážaniu a roztoky nadobúdali tmavozelené, hnedo-červené alebo oranžové sfarbenie, v závislosti od typu ligandu.

Štruktúra komplexov ako aj ligandov bola charakterizovaná priamymi a nepriamymi spektrálnymi metódami, pričom sa merala aj izomerizačná aktivita ligandu. Magnetické merania pripravených železnatých komplexov sa budú sústrediť na identifikáciu teplotne a svetlom indukovaného spin-crossover komplexu.

Výsledky práce a diskusia

Podľa RTG analýzy, ligand **L1** (2-{4-[*trans*-fenyldiazenyl]pyridín-2-yl}-1*H*-benzimidazol) kryštalizuje v triklinickej sústave s priestorovou grupou P1. Vyriešená kryštálová štruktúra metylovaného substituovaného azofenylu **L2** (1-metyl-2-{3-[*trans*-fenyldiazenyl]pyridín-2-yl}-1*H*-benzimidazol) potvrdila monoklinický systém s priestorovou grupou $P2_1/c$. V komplexe **1** ($[Fe(\mathbf{L3})_2](BF_4)_2$) (kde **L3** = 2-{6-[*trans*-fenyldiazenyl]pyridín-2-yl}-1*H*-benzimidazol) sa ligand **L3** koordinuje na železnatý ión tridentátne, pričom tento komplex kryštalizuje taktiež v monoklinickom systéme s priestorovou grupou $P2_1/c$. Magnetické vyšetrovanie potvrdilo nízkospinové a teda diamagnetické správanie komplexu **1** až do teploty 400 K. V prípade komplexu **2** ($[Fe(\mathbf{L4})_3](SO_3CF_3)_2$).L4.S (kde **L4** = 2-{5-[*trans*-fenyldiazenyl]pyridín-2-yl}-1*H*-benzimidazol,

S-molekuly kryštálových solventov) sa podarilo predbežne určiť molekulovú štruktúru koordinačnej zlúčeniny s ktorou kryštalizuje aj minimálne jedna molekula nekoordinovaného ligandu **L4** a neznáme množstvo molekúl rozpúšťadla. Kryštálová štruktúra nebola úplne doriešená kvôli strmému poklesu intenzít difrakcií pri vysokých difrakčných uhloch a tento efekt môže byť spôsobený nedostatočnou kvalitou kryštálu alebo jeho neusporiadanou štruktúrou.

Záver

Cieľom prezentovanej práce bolo syntetizovať, štruktúrne a magneticky charakterizovať komplexy Fe(II) všetkých izomérov azo-substituovaných benzimidazolyl-pyridínových ligandov. Nekoordinované ligandy substituentov 4' a 3' kryštalizujú v triklinickom a monoklinickom systéme. Pri koordinácii 6' izoméru na centrálny atóm sa ligand preukázal byť tridentátny a táto diamagnetická koordinačná zlúčenina kryštalizuje v monoklinickej sústave. Kryštálová štruktúra komplexu **2** s ligandom izoméru 5' nebola úplne doriešená, z nameraných dát sa ligand potvrdil byť didentátny a v oboch prípadoch boli pri kryštalizácii komplexov zapojené aj molekuly rozpúšťadla.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou grantových agentúr APVV(APVV-18-0197, APVV-18-0016) a VEGA (VEGA 1/0125/18)

Literatúra

[1] I. Šalitroš, L. Pogány, M. Ruben, R. Boča, W. Linert (**2014**) Dalton Trans, 43, 16584

[2] N. Wannarit, O. Roubeau, S. Youngme, P. Gamez (**2013**) Eur. J. Inorg. Chem. 730-737

[3] R. N. Muller, L. V. Elst, S. Laurent (**2003**) J. AM. CHEM. SOC. 125, 8405-8407

Anorganické materiály

HYBRIDNÍ SYSTÉMY NA BÁZI ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ A PORTLANDSKÉHO CEMENTU

Bc. Lada Bradová

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

xcbradova@vutbr.cz

Úvod

Celosvětová poptávka po betonových výrobcích rok od roku roste. Roste tedy i množství vyrobeného portlandského cementu, jehož výroba je energeticky náročná a je zdrojem značného množství emisí CO_2. Proto je kladen důraz na snížení celkové výroby cementu tím, že se nahradí slínek nebo jeho část v betonové směsi podobným cementovým materiálem (např. vysokopecní struskou). Tato práce se zabývala přípravou tzv. hybridních alkalických cementů, které obsahovaly malé procento slínku a kombinovaly pozitivní charakteristiky materiálu z portlandského cementu a materiálu vzniklých alkalickou aktivací. Dále pak bylo zjišťováno optimální množství aktivátoru - odpadních písků (OP) z výroby vodního skla přidávaných do směsi.

Experimentální část

V experimentální části byla připravována a testována pětice vzorků. Jejich složení bylo sestaveno tak, aby odpovídalo označení CEM III/C popsané v ČSN EN 197-1, tedy 5 hm. % slínku přepočítaného na hm. % přidávaného portlandského cementu (PC) a 95 hm. % vysokopecní strusky (VS). Množství přidávaných OP byl zvolen ze znalosti jejich obsahu Na_2O, který byl vztažen na hmotnost VS. Následně byly provedeny zkoušky dané ČSN EN 197-1 pro cementy s označením CEM III/C. Z mechanických vlastností to byla pevnost v tlaku po 2, 7 a 28 dnech. Z fyzikálních vlastností to byly stanovení dob tuhnutí, objemová stálost, měrná hmotnost, měrný povrch a sypná hmotnost. Co se týče chemických vlastností, byly provedeny stanovení síranů, chloridů, ztráty žíháním a nerozpustného zbytku.

Pro lepší pochopení probíhajících hydratačních dějů bylo provedeno kalorimetrické stanovení a k určení fázového složení byla využita rentgenová difrakční analýza (XRD).

Výsledky a diskuze

Vzorky aktivované OP dosahovaly při dvoudenním stáří vyšších hodnot, než vzorek referenční. Při tomto stáří došlo u vzorku s největším poměrem $Na_2O/VS = 1,2$ k navýšení pevnosti v tlaku odpovídající šestinásobku hodnoty reference. Tento počáteční nárůst pevnosti pro vzorky s přídavkem OP koresponduje s výsledky kalorimetrického stanovení, kdy došlo po smíchání směsi s větším obsahem OP k navýšení pH roztoku a tedy docílení rychlejšího rozpouštění zrn strusky, které vedlo ke vzniku většího množství hydratačních produktů. Co se týče dlouhodobější pevnosti, tam byly již hodnoty většiny vzorků s přídavkem OP nižší než hodnoty referenčního vzorku.

Při stanovení dob tuhnutí byly u vzorků s menším poměrem OP pozorovány dřívější časy tuhnutí, nežli tomu bylo u reference. Naopak u vzorků s větším poměrem OP se tento trend měnil a docházelo k oddálení počátku i konce tuhnutí. U vzorku s poměrem 1,2 byl počátek oddálen o dvojnásobek od referenčního vzorku. Vzorky dále vykazovaly nadlimitní množství nerozpustného zbytku, což bylo způsobeno přídavkem OP, které obsahovaly nerozpustný SiO_2 v podobě křemičitého písku. Hodnoty chloridů a síranů se ve vzorcích pohybovaly v setinách až desetinách procent, a opět byl pozorován klesající trend s přídavkem OP. Pomocí XRD nebyly ve vzorcích detekovány minerály vyskytující se při hydrataci PC – portlandit a ettringit.

Závěr

Na základě provedených výsledků bylo zjištěno, že všechny vzorky hybridních cementů aktivovaných OP vykazovaly lepší počáteční pevnosti než referenční vzorek. Vzorek s největším poměrem $Na_2O/VS = 1,2$ dosahoval vždy nejvyšších hodnot, nicméně i tak nesplnil požadovanou hodnotu pro pevnost v tlaku po 28 dnech podledle ČSN EN 197-1, kterou nesplnil ani referenční vzorek. Ve zbývajících zkouškách tento vzorek opět dominoval.

Ze získaných výsledků lze tedy považovat za nejvhodnější poměr $Na_2O/VS = 1,2$.

Literatura

[1] *Lea's chemistry of cement and concrete.* 4th ed. Oxford: Elsevier, 2004. ISBN 07-506-6256-5.

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

VLIV ZPŮSOBU PŘÍPRAVY NA BAREVNÉ VLASTNOSTI OXIDICKÉHO PIGMENTU

Tereza HOFMANOVÁ, Lenka ŠIMKOVÁ, Petra ŠULCOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Doubravice 41, 532 10 Pardubice, Česká Republika
E-mail: st51316@student.upce.cz

Úvod

Jako pigmenty jsou označované barevné práškové látky, které mají po aplikaci do vhodného prostředí krycí, vybarvovací nebo jiné speciální schopnosti. Mezi vyhovující prostředí pro aplikaci lze považovat např. laky, plasty, pryže, skla, inkousty, glazury, nátěrové hmoty a mnoho dalších. Podle těchto schopností se anorganické pigmenty dělí na základní, speciální a plniva [1].

Anorganické pigmenty jsou po chemické stránce jednoduchého složení. Převážně se jedná o oxidy, sírany, sulfidy či chromany. I příprava pigmentů je jednoduchá, ale je požadována vysoká kvalita, což ztěžuje technologický postup výroby [1].

Obecný vzorec pyrochloru je $A_2B_2O_7$, přičemž je možné nahrazení A a B, prvky jako jsou např. lanthanoidy [2]. Výhodou pyrochlorových pigmentů je jejich vysoká termická stabilita, která dosahuje hodnot až do 2000 °C [3].

Kvalitu pigmentů charakterizují vlastnosti jako fyzikálně-optické (krycí schopnost a barevnost), fyzikální (mechanická struktura, mechanická a termická stabilita), chemické (chemická odolnost, chemické složení, toxicita, čistota, prašnost, reaktivita vůči pojivu) a technologické (smáčivost, dispergovatelnost v pojivu, velikost a tvar částic) [1].

Experimentální část

Směsný oxidický pigment $Bi_{1,5}Tb_{0,5}Ce_2O_7$ byl připraven třemi způsoby, klasickým keramickým způsobem s využitím mechanoaktivace, srážením a suspenzním mísením surovin. Pigment připravený danými způsoby byl vypálen v elektrické peci v teplotním rozmezí od 400 °C do 1200 °C (po 50 °C) po dobu 3 hodin s rychlostí ohřevu 10 °C/min.

Takto připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojiva a do keramické glazury (10 hmot. %). Po aplikaci byly proměřeny barevné vlastnosti na přístroji ColorQuest XE (HunterLab, USA), který vyhodnocuje v barevném prostoru CIE L*a*b* [1].

Výsledky a diskuze

Byly naměřeny hodnoty barevných souřadnic L*, a*, b* včetně cylindrických souřadnic H° a S pigmentu $Bi_{1,5}Tb_{0,5}Ce_2O_7$ připraveného třemi způsoby. Barevný odstín pigmentu připraveného keramickým způsobem a aplikovaného do organického pojiva přechází ze žluté do hnědé, což potvrzují hodnoty souřadnic H°, které se pohybují v intervalu od 56,25 do 66,12. Se zvyšující se teplotou výpalu jsou vzorky tmavé a málo syté, čemuž odpovídají hodnoty jasu L* a sytosti S. Po aplikaci pigmentu do transparentní olovnaté glazury není viditelný žádný trend.

Pigment $Bi_{1,5}Tb_{0,5}Ce_2O_7$ připravený srážecím způsobem aplikovaný do organického pojiva je tmavě žlutý až hnědý. S rostoucí teplotou výpalu dochází ke snížení jasu a sytosti, což znamená, že vzorky jsou tmavé a málo syté. Aplikace pigmentu do keramické glazury má obdobný trend jako při aplikaci do organického pojiva.

Pigment, který byl připraven suspenzním mísením surovin a aplikován do organického pojiva, je žlutý až tmavě žlutý, což vyplývá z hodnot H°, které jsou v rozmezí od 64,11 do 84,84. S rostoucí teplotou výpalu dochází k tmavnutí pigmentu a ke snížení sytosti pigmentu $Bi_{1,5}Tb_{0,5}Ce_2O_7$. Po aplikaci pigmentu do glazury má nejsvětlejší a nejsytější barvu pigment vypálený při teplotě 600 °C a je též nejžlutější.

Fázové složení vzorků bylo analyzováno pomocí rentgenové difrakční analýzy. Pro vzorek $Bi_{1,5}Tb_{0,5}Ce_2O_7$ připravený keramickým způsobem, srážecím procesem a suspenzním mícháním surovin bylo identifikováno u všech způsobů přípravy dvoufázové složení s kubickou krystalovou strukturou.

Závěr

V této práci bylo cílem ověřit vhodnou přípravu pigmentu $Bi_{1,5}Tb_{0,5}Ce_2O_7$, která by měla praktické uplatnění v aplikaci do keramické glazury či do organického pojiva. Byly zkoumány tři různé způsoby přípravy v závislosti na odlišných teplotách výpalu a posuzovány podle sytosti a barevnosti daného pigmentu. Při přípravě pigmentu keramickým způsobem byla z hlediska sytosti nejlepší teplota výpalu 800 °C při aplikaci do organického pojivového systému. Barva pigmentu vypáleného při této teplotě byla tmavší. Keramická glazura poskytovala světlejší odstíny, ale s nižší sytostí. Z uvedeného jasně vyplývá, že z hlediska sytosti (kryvosti) byla mnohem lepší aplikace pigmentu do organického pojiva. Srážecí metodou byly připraveny světlé a poměrně syté pigmenty. Lepších výsledků bylo dosaženo aplikací pigmentu do keramické glazury. Aplikace pigmentu do organického pojiva a keramické glazury připraveného suspenzním mísením surovin má velmi podobné výsledky jak z hlediska hodnot jasu, tak i sytosti. Pigment je světlejší barvy a je relativně sytý.

Literatura

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

[2] Subbramanian M., Aravamudan G., Subba Rao G.: *Progress in Solid State Chemistry.* 15(2), 55 (1983).

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

FROM GLASSY LENSES TO MICROLENSES

Smolík J.[1], Knotek P.[1], Schwarz J.[1], Kutálek P.[2], Černošková E.[2]

[1]Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic
[2]Joint Laboratory of Solid State Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 84, 532 10 Pardubice, Czech Republic

jan.smolik@student.upce.cz

Introduction

Glassy materials have been used for many centuries – in the beginning glassy materials were mainly used as glassy kitchenware and decorations. The first optical lenses were probably made in Assyria about 3000 BC. In the antiquity optical lenses had an application mostly for magnification or for ignition of a material by sunbeams. In the Middle Ages, optical lenses were used as a part of the first telescopes (e.g. Gallileo´s telescope) [1].

Today glass finds applications in everyday life e.g. dishes, decorations, or as window glass and also for special hi-tech purposes (optical and optoelectronic components). One of the important applications are optical lenses. Lenses are usually prepared by two different methods. First, the lenses with less precise dimensions are mostly prepared by means of the hot embossing technology. The other used method, produces of which are used in astronomy, is the preparation of optical lenses using grinding and polishing [2]. For some special purposes such as for focusing radiation into or from optical fibres, or as optical diffraction gratings, microlenses have to be prepared. One of the ways how to prepare microlenses is the direct laser writing. The mentioned method is based on interaction between the laser beam and the material surface [3].

This work is focused on the microlenses formation on the surface of glassy PbO-Ga_2O_3 system by direct laser writing. This type of material has interesting optical properties [4] and thus potential applications in optics or optoelectronics can be found.

Experimental

Bulk glasses of PbO-Ga_2O_3 system were prepared in composition range between 69.8 and 78.9 molar % of PbO. The each synthesis was performed by the conventional melt-quenching technique from the corresponding oxides. The prepared glasses were polished to the optical quality. The microlenses formation on the surface of the polished samples was performed by subgap illumination (laser with $\lambda = 447$ nm).

Results and discussion

All prepared bulk glasses were illuminated by the focused laser beam with wavelength 447 nm with various laser fluences (360–1660 W/cm^2) and different exposition times (0.1–5 s). During the illumination, the microlenses were created (*Fig. 1A*). The microlenses profile (*Fig. 1B*) was measured using Digital Holographic Microscope and the obtained microlenses height was used for the calculation of the threshold value. The threshold value of the microlenses formation indicates how much energy is the material able to absorb without any change of its surface.

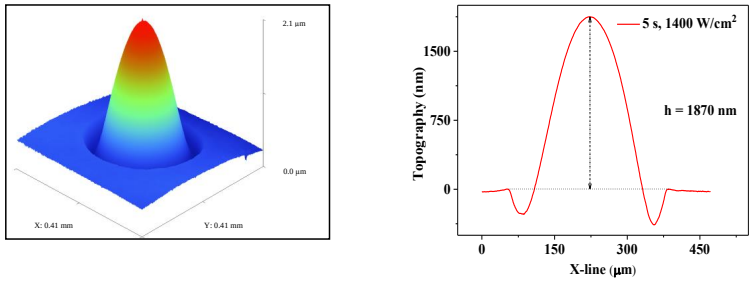


Figure 1: *A) 3D image of a created microlens, B) 2D microlens profile obtained by Digital Holographic Microscope*

It was found that the microlenses formation is influenced by the exposition time, quality of the sample surface, material thickness and chemical composition. For example for glass with 74.7 molar % of PbO, increasing exposition time causes decrease of the threshold value of the microlenses formation due to the heat dissipation in a material. On the other hand, the microlenses height increases with increasing exposition time for the same laser fluence.

Finally, the created microlenses were characterized from point of view of the chemical composition (EDX), structure (Raman Spectroscopy) and mechanical behavior (Force Spectroscopy). The measured properties of microlenses were compared with ones of the non-illuminated part of the material. Based on the obtained results, we suggested that the predominant mechanism of the microlenses formation should be the thermal expansion.

Conclusion

In this work, the microlenses formation in the PbO-Ga_2O_3 glassy system (from 69.8 to 78.9 molar % of PbO) by the direct laser writing was studied. The highest created microlenses (up to 1900 nm) arose on the glass with 74.7 molar % of PbO that has the highest threshold value of the microlenses formation (~ 730 W/cm^2 for exposition time 0.5 s) as well. The highest threshold value of the microlenses formation was attributed to the metagallate structure of this composition [5] that causes the highest thermal stability of this composition. The mechanism of the microlenses formation was suggested as the thermal expansion. From the mentioned reasons, the glass with 74.7 molar % of PbO is the most promising material for the potential applications.

Acknowledgements

The study is supported by the Grant Agency of the Czech Republic (project No. 19-11814S) and by the University of Pardubice (project No. SGS_2019_006).

Literature

[1] Zamarovský, P. Pokroky matematiky, fyziky a astronomie. **2009**, 54(2), 94–111.
[2] Zhang, L.; Weidong, L. Front. Mech. Eng. **2017**, 12(1), 3–17.
[3] Knotek, P.; Tichý, L. Mater. Res. Bull. **2012**, 47, 4246–4251.
[4] Dumbaugh, W. H.; Lapp; J. C., J. Am. Ceram. Soc. **1992**, 75, 2315–2326.
[5] Jewell, J. M.; Ruller, J. A. J. Non-Cryst. Solids, **1993**, 152, 179–187.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF COPPER ZINC-METAPHOSPHATE GLASSES

S. Chrenová, J. Holubová, Z. Černošek

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic

chrenova.simona@gmail.com

Introduction

Phosphate glasses are materials of wide technological interest due to several attractive properties, such as low synthesis temperature, UV transmission or high thermal expansion coefficient and among other also biocompatibility [1]. Its advantage lies in its composition that is very similar to bone. The pure phosphate glass is completely soluble in an aqueous medium. Its ability to degrade is decreasing with an increasing content of modifying oxides. The phosphate glass and its composites could be used to fix fractures or regenerate bones and cartilage [2].

The structure of phosphate glasses is described by four basic types of structural units. In each of these four structures, the oxygen atom can be bound in three different ways. The first way is oxygen is bound as bridging oxygen (P-O-P). The second way is the formation of unbridged oxygen (P-O) and the last option is oxygen bound by a double bond to phosphorus (P=O). According to the number of bridged oxygen atoms, the basic structural units are referred to as Q^n, where n is the number of bridging oxygens. The branched structural unit Q^3 causes maximum cross-linking of the structure, the metaphosphate structure Q^2 is composed of unbranched chains and the structural unit Q^1 contains only one bridging atom. The orthophosphate structural unit Q^0 has no bridging oxygen atom in its structure [3].

This work aimed to study the influence of copper on structure and some physico-chemical properties of zinc-metaphosphate glasses.

Experimental

The glass series of $xCuO\text{-}(50\text{-}x)ZnO\text{-}50P_2O_5$ were prepared from CuO, ZnO (both 99,9%) and H_3PO_4 (85%) by the conventional melt-quenching technique. Mixed raw materials were calcined to 700°C for approx. 4 hours in corundum crucibles. The batches were then melted in an electric furnace for 10 min at a temperature range of 1180–1250 °C. The temperature was varied by the increasing amount of cupric oxide. The melt was quenched by pouring into a graphite mould (preheated at ~350 °C) and the prepared glasses were then slowly cooled to room temperature.

The chemical composition of the prepared glasses was checked with X-ray fluorescence (XRF) analysis M4 Tornado (Bruker) and Raman spectroscopy. Raman spectra were measured on bulk at room temperature using a LabRam HR confocal microscope (Horiba Jobin–Yvon), excitation line of Nd:YAG laser, power 5mW.

^{31}P MAS NMR spectra were collected at room temperature on an Ascend 500 spectrometer (Bruker), spin rate 15 kHz.

Measurements of electron paramagnetic resonance (EPR) spectra were performed on the X band (9.5 GHz) at room temperature using an EMX micro (Bruker Biospin).

Results and discussion

The composition of the prepared glasses was verified utilizing XRF and the gradual replacement of Zn by Cu in glasses was confirmed. The structure of the glass-forming part, i.e. the phosphate network, was studied using Raman spectroscopy, which confirmed the expected presence of only Q^2 metaphosphate structural units. Spectra also indicate that both metal cations interact with non-bridging oxygens only. All the copper-containing glass was colored and the color was changing from slightly blue-green to dark green depending on the Cu content.

^{31}P MAS NMR was used to investigate the structure of prepared glasses. The NMR spectra exhibit three bands, which corresponding to Q^2 units and Q^1 respectively. It was confirmed that the whole glass series consists of Q^2 structural units, the presence of two experimentally distinguishable metaphosphate phases differing in their arrangement was found. The presence of less arranged metaphosphate structural units predominates in the region $15 < x < 50$ mol%. Both boundary glasses ($50ZnO\text{-}50P_2O_5$ and $50CuO\text{-}50P_2O_5$) contain increased quantity of arranged units Q^2. Glasses contain a small number of pyrophosphate structural units Q^1 (less than 4 mol%).

The color is caused by Cu^{2+} electron transitions (d^9 system). Cation Cu^{2+} was also used as a structural probe in the study of structure by EPR. It was found that during the synthesis no reduction of Cu^{2+} to Cu^{+} occurred and all copper is present in the glasses only as divalent. The simulation of spectra shows the presence of two types of paramagnetic centers, i.e. Cu^{2+} ions with axially symmetric and orthorhombic surroundings.

Selected properties as density, molar volume, glass transition temperature and the coefficient of thermal expansion were measured. Due to the potential application as a biomaterial, the influence of Cu/Zn ration on the surface energy and the solubility of the glasses in water were also studied. A significant decrease of solubility with increasing concentration of copper was observed except a low concentration ($x = 0.2$ and 1).

Conclusion

The aim of this work was to investigate the structure and certain physico-chemical properties of the phosphate glass system with copper. The composition of the prepared glasses was verified. The prepared glasses were optically homogeneous throughout the compositional area. The structure was studied by Raman spectroscopy, ^{31} P NMR and EPR. The results of the analyses confirm the presence of only metaphosphate structural units Q^2, which occur in the studied glasses in two types. Zinc and copper cations only interact with non-bridging oxygens atom.

^{31}P MAS NMR spectra show two differentiable metaphosphate phases Q^2, which vary one´s own arrangements. Glasses in the compositional region $15 < x < 50$ mol% contain less arranged metaphosphate structural units Q^2.

Using EPR, it was verified that copper is present in all glasses as Cu^{2+} ion. Analysis of EPR spectra proved presence of two paramagnetic centers, one with axially symmetric and second one with orthorhombic surroundings.

In the prepared glasses were further studied selected properties such as density, molar volume, glass transition temperature, the coefficient of thermal expansion, surface energy and solubility.

References

[1] Omrani, R. O.; Krimi, S.; Videau, J. J., et al., J. Non-Cryst. Solids **2014**, 390, 05-12.

[2] Jones, J. R.; Clare, A.G. Bio-Glasses: an Introduction **2012**, ISBN 978-0-470-71161-3.

[3] Brow, R. K. J. Non-Cryst. Solids **2000**, 263&264, 01-28.

VPLYV KORÓZIE NA NÍZKOTEPLOTNÚ DEGRADÁCIU DENTÁLNEJ KERAMIKY NA BÁZE ZRO_2

Katarína Cehulová, Eva Kuzielová

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

katarina.cehulova2@gmail.com

Úvod

Ytriom stabilizovaný tetragonálny oxid zirkoničitý (Y-TZP) je populárny nekovový materiál používaný v stomatológii vo forme zubných implantátov, pretože je biokompatibilný a disponuje vynikajúcimi mechanickými vlastnosťami. Protézy vyrobené z Y-TZP by preto mali byť klinicky odolnejšie ako tie, ktoré boli pripravené z iných celo-keramických systémov. Napriek vysokej tvrdosti, mechanickej pevnosti a chemickej odolnosti, ktorými tieto materiály disponujú, sa v praxi stretávame s ich zlyhaním.

Dôvodom je nízkoteplotná degradácia ZrO_2, počas ktorej dochádza k premene tetragonálnej fázy ZrO_2 na fázu monoklinickú. Táto fázová transformácia je sprevádzaná nárastom objemu zŕn ZrO_2 , čo vedie k vzniku mikrotrhlín a následne k zhoršeniu mechanických vlastností materiálu [1].

Experimentálna časť

Sledovaný bol vplyv dvoch koróznych médií, 1 % roztoku kyseliny citrónovej a 4 % roztoku kyseliny octovej, na premenu tetragonálnej fázy ZrO_2 na monoklinickú fázu. Vzorky komerčného dentálneho materiálu IPS e.max® ZirCAD boli v roztokoch kyselín uložené pri teplote 80 °C po dobu 7, 14, 21 a 28 dní. Po RTG analýze vzoriek boli realizované urýchlené korózne testy pri teplote 134°C a tlaku 268,9 kPa.

Výsledky a diskusia

Prítomnosť monoklinickej fázy ZrO_2 bola RTG analýzou preukázaná už po 7-dňovom uložení vzoriek v roztokoch oboch kyselín. Intenzita difrakcií monoklinickej fázy sa zvyšovala s rastúcim časom pôsobenia kyselín, rovnako ako dobou autoklávovania vzoriek. Výraznejšia nízkoteplotná degradácia ZrO_2 bola preukázaná v prípade vzoriek uložených v roztoku kyseliny octovej, čo dokazujú aj výsledky REM.

Transformácia tetragonálnej fázy ZrO_2 na monoklinickú fázu bola pomocou RTG analýzy detegovaná už po 7 dňoch pôsobenia oboch koróznych médií. S ich predlžujúcim sa časom pôsobenia množstvo monoklinickej fázy vo vzorkách narastá, pričom výraznejšie je táto premena pozorovaná v prípade vzoriek uložených v roztoku kyseliny octovej. Pôsobením vyššej teploty a tlaku počas autoklávovania vzoriek došlo k urýchleniu nízkoteplotnej degradácie. Povrchy vzoriek pozorované REM sa s predlžujúcim časom autoklávovania zdrsňujú a tvorí sa na nich vrstva nových fáz, čo je opäť evidentnejšie u vzoriek uložených predtým v roztoku kyseliny octovej.

Záver

Ytriom stabilizovaný ZrO_2 je vysoko pevný, tvrdý a chemicky odolný materiál. Vďaka týmto vlastnostiam a jeho biokompatibilite sú jednou z jeho aplikácií aj dentálne náhrady. Napriek výborným predispozíciám však pri relatívne nízkych teplotách ZrO_2 podlieha tzv. nízkoteplotnej degradácii, ktorá môže viesť od zhoršenia mechanických vlastností a odolnosti implantátov až k ich klinickému zlyhaniu. Konzumácia kyslých nápojov, či vo všeobecnosti kyslých potravín, môže tento proces ovplyvniť v dôsledku možného vylúhovania ytritých katiónov.

Výsledky práce jasne dokazujú vplyv kyslého pH na nízkoteplotnú degradáciu.

Literatúra

[1] Klaproth, M. H. Chemische Untersuchung des Uranits, einer neuentdeckten metallische Substanz". Chem. Ann. Freunde Naturl. **1789**, 387–403.

PROTIKARBONATIZAČNÁ OCHRANA 100 ROČNÉHO BETÓNU MOSTOVEJ KONŠTRUKCIE

Lukáš Húlek

Technický a skúšobný ústav stavebný, n. o., Studená 3, 821 04 Bratislava

hulek@tsus.sk

Úvod

V uplynulých rokoch sa TSUS podieľal na diagnostike niekoľkých 100 ročných mostov na Slovensku. Počas diagnostikovania sa zistilo, že betónové mostové konštrukcie vykazujú extrémne nízku hĺbku karbonatizácie, ale len na miestach kde je betón pokrytý ochranným omietkovým povlakom (OOP). Jedným z diagnostikovaných mostov bol aj most pri Sládkovičove, ktorý bol postavený v rokoch 1913 až 1915. Z historických archivovaných prameňov pochádzajúcich z Rakúska-Uhorska vyplýva, že pôvodné omietkové systémy sa aplikovali pre estetické účely ako vonkajšia povrchová úprava mostového betónu [1].

Tento príspevok sa zaoberá ochranným omietkovým povlakom, ktorý chráni most pri Sládkovičove pred účinkom CO_2 po dobu 104 rokov. Most sa diagnostikoval v roku 2015 a opakovane v roku 2018.

Experimentálna časť

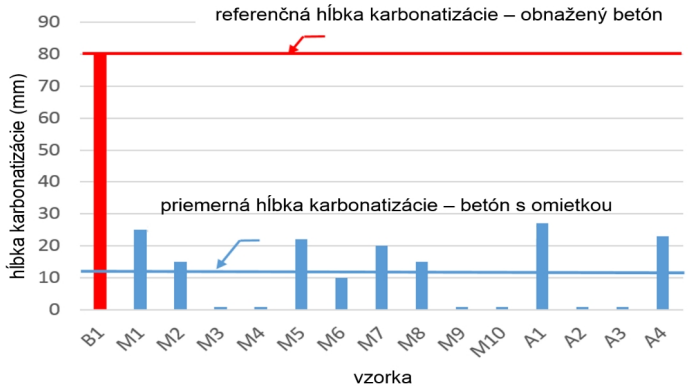
Diagnostika mosta pozostáva zo štyroch realizačných etáp. Prvá etapa formou rešerše sumarizuje historické informácie o moste, realizuje jeho vizuálnu obhliadku a ustanovuje výber vhodných miest na in-situ skúšanie. Druhú etapu charakterizujú nedeštruktívne skúšky, kde sa určuje pevnosť betónu v tlaku pomocou Schmidtovho kladiva, dynamický modul pružnosti pomocou ultrazvuku, povrchová permeabilita krycej vrstvy pomocou Torrentovho prístroja a prídržnosť povrchovej vrstvy odtrhovou skúškou. Záverom druhej etapy je vyvŕtanie betónových valcov, na ktorých sa ihneď po vybratí z konštrukcie určí hĺbka karbonatizácie fenolftaleínovým indikátorom. Tretia etapa sa realizuje v laboratóriu TSÚS, n. o., Bratislava a je zameraná na mechanické skúšky (najmä pevnosť) a štúdium mikroštruktúry a pórovej štruktúry betónu a OOP (RTG, TG-DTA, ortuťová porozimetria, optická a elektrónová mikroskopia). Z výsledkov uvedených analýz sa podľa metodiky TSÚS vyhodnocuje rozsah karbonatizačného napadnutia betónu. Štvrtá výskumná fáza sa zaoberá výskumom OOP vyrobeného z dnes dostupných materiálov s predpokladaným rovnakým účinkom zníženia hĺbky karbonatizácie aký potvrdili študované 100-ročné omietkové systémy.

Výsledky a diskusia

Obrázok 1 dokumentuje dôkaz extrémneho rozdielu v hĺbke karbonatizácie 104 - ročného betónu nechráneného a chráneného OOP s hrúbkou 2 až 4 mm. Rovnaký výsledok poskytujú vývrty z odberných miest M4, M9 a M10 zo skúšok v roku 2018 a A2, A3 z prvotnej verifikácie v roku 2015. Mostový betón bez povrchového krytia OOP potvrdzuje až 80 mm hĺbku karbonatizácie. Kryté betóny maximálne 28 mm, minimálne < 2 mm. Zistenú skutočnosť znázorňuje obrázok 2. Karbonatizácia betónu charakterizuje degradácia pôvodnej vytvorenej hydratovanej fázy na vápenec v čase ako dôsledok trvalého kontaktu betónu so vzduchom obsahujúcim oxid uhličitý CO_2.

Nízke hĺbky karbonatizácie podkladového betónu zaisťuje krycia vrstva OOP, ktorý sa vyznačuje nízkou permeabilitou pre prienik CO_2. Zistilo sa, že nízka hĺbka karbonatizácie závisí rozhodujúcim spôsobom od povrchovej priepustnosti OOP, materiálovej kvality OOP, podkladového betónu a ich vzájomného spoja [2].

Obrázok 1: Hĺbka karbonatizácie nechráneného betónu - vývrt B1 (vľavo)
a betónu chráneného OOP - vývrt M3



Obrázok 1: Hĺbka karbonatizácie z odobratých valcových vývrtov:
B1, M1-M10 odbery v 2018, A1-A4 odbery v 2015

Záver

1. Viac ako 100-ročný ochranný omietkový povlak spôsobuje efektívnu ochranu mostového betónu pred degradačným účinkom karbonatizačného napadnutia.
2. Ochrannú funkciu omietkového povlaku determinuje rozhodujúcim spôsobom jeho povrchová permeabilita.
3. Súčasný výskum problematiky poukazuje na fakt, že povrchovú permeabilitu OOP znižuje tvorba karbonatizačných produktov na husto akumulovaných v tenkej vrstve OOP.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-17-0204.

Literatúra

[1] Janotka, I., Bačuvčík, M., Paulík, P.: Low carbonation of concrete found on 100-year old bridges. Case Studies in Construction Materials, 8, **2018**, pp. 97-115.

[2] Húlek, L., Bačuvčík, M, Janotka, I.: Diagnostika mostov – hĺbka karbonatizácie betónu 100 ročného mosta chráneného nízko permeabilnou krycou vrstvou. Zborník príspevkov z konferencie Betón 2019 s medzinárodnou účasťou, 3. - 4. 10. **2019**, Štrbské Pleso – Hotel Patria, str. 226 - 235 (ISBN 976-80-8076-138-7).

MECHANICAL STABILITY OF BIOCERAMICS SCAFFOLDS MADE BY INDIRECT 3D PRINTING

Michaela Vojníková[1], David Salamon[2]

[1]Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Institute of Physical and Applied Chemistry, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Czech Republic
[2]CEITEC Brno University of Technology, Advanced Ceramic Materials, Purkyňova 656/123, 612 00 Brno, Czech Republic

xcvojnikova@vutbr.cz

Introduction

Porous materials are currently a great subject of interest in modern tissue engineering. Scaffolds, made from ceramic materials, provide unique properties, such as biocompatibility, bioactivity, and biodegradability. A very important feature of bone scaffold is to support vascularisation, adhesion, and proliferation of bone cells [1]. Nowadays, materials, that can release calcium and phosphate ions, have promising potential. The most used ceramic materials with these properties are hydroxyapatite, β-tricalcium phosphate, and whitlockite [2].

Structural, chemical and mechanical compatibility is a very important parameter of the relationship between implant and living organisms for successful long-term implementation. The implant usually has bone-like topography. The patient's bone is a three-dimensional virtual model that is easy to obtain using scanning techniques and then to print using additive technology. The additive manufacturing enables preparation of scaffolds with a complex hierarchical arrangement and controlled resulting structure [3]. It is possible to prepare various construction with precisely defined channel geometry with the given pore size, shape, and architecture itself [4].

The main task of this study is to find out the effects of different macro channels architectures on resulting mechanical stability.

Experimental materials and methods

The bioceramic scaffold was made by the combination of indirect 3D printing and freeze-casting method. This complex process is relatively easy to perform and is affordable but is time-consuming.

The first step was to choose the proper suspension defining internal microporosity and final phase composition. As a main component of the starting suspension was selected hydroxyapatite, lately transformed by heat treatment to β-tricalcium phosphate. Before the freeze-casting process, several templates with different systems of macro channels were designed in the graphical editor and printed from polylactic acid. The five different types of templates were prepared: template with channels perpendicular to each other (V1), with helical structure (V15), with channels, where was the first layer rotated 5 degrees to right and second layer was rotated to left (V5), with channels where every second layer was between the first layer only in one direction (V3), with channels where was similar alternating of layers in both directions (V4) and the last one was V4 but rotated about 5 degrees (V45). These templates were flooded with the suspension and the whole structures freeze-cast (freezing rate - 5°C/20 min). A frozen green body scaffold was lyophilized, and the ice crystals were removed. After lyophilization, the bone scaffold was partially sintered, and the scaffold achieved final dimensions.

The size and weight of every scaffold were measured. Measured values were used to calculate porosity and density. The main task of this study was to find out the effects of different macro channels architectures on resulting mechanical stability. Therefore, the scaffolds were subjected to compression tests.

Results and discussion

Analysis of thermal stability showed that the favorable fiber to the 3D printer is the primary PLA. The primary PLA showed the highest heat resistance. The template deformation during sintering, associated with template tension inside the structure, probably causes lower mechanical stability of the scaffold. The top of the template is firstly deformed due to the thermal gradient in the furnace.

Multiple scaffolds with orientated macro channels were made by the combination of freeze-casting and indirect 3D printing. The 3D template type affects the resulting mechanical stability of the scaffold, but the template helical rotation has no significant effect on stability.

Bone cells require the interlamellar size at least 200 μm and porosity over 60 % for successful growth. It was managed to prepare microstructures with porosity 70-75 % and with the size of macro channels 540 to 600 μm. The interlamellar size of channels prepared by freeze-casting was ranged from 110 to 160 μm.

A comparison of the mechanical properties of the different types of scaffolds showed significant differences. The best result had a scaffold with a V5 template, where the layers formed a special interconnected network with three central cylinders. This type of scaffold achieved a resistance of 0.7 MPa in compression tests. The worst result was provided by the scaffold with an applied V4 template. This type of scaffold had a pressure resistance of 0.2 MPa.

Optimization of the sintering process is necessary to improve the mechanical properties. The selected program did not achieve high porosity values than could be achieved with other rapid prototyping techniques. Once optimized, this method will be very promising for the preparation of bone implants in the future.

List of references

[1] HENDRIKX, Stephan, Christian KASCHOLKE, Tobias FLATH, Dirk SCHUMANN, Mathias GRESSENBUCH, F. Peter SCHULZE, Michael C. HACKER a Michaela SCHULZ-SIEGMUND, **2016**. Indirect rapid prototyping of sol-gel hybrid glass scaffolds for bone regeneration – Effects of organic crosslinker valence, content and molecular weight on mechanical properties. *Acta Biomaterialia*. 35, 318-329. DOI: 10.1016/j.actbio.2016.02.038. ISSN 1742-7061

[2] JEONG, Jiwoon, Jung Hun KIM, Jung Hee SHIM, Nathaniel S. HWANG, Chan Yeong HEO, F. Peter SCHULZE, Michael C. HACKER a Michaela SCHULZ-SIEGMUND, **2019**. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration. *Biomaterials Research*. 23(1), 318-329. DOI: 10.1186/s40824-018-0149-3. ISSN 2055-7124.

[3] JAVAID, Mohd., Abid HALEEM, Jung Hee SHIM, Nathaniel S. HWANG, Chan Yeong HEO, F. Peter SCHULZE, Michael C. HACKER a Michaela SCHULZ-SIEGMUND, **2019**. Current status and challenges of Additive manufacturing in orthopaedics: An overview. *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*. 10(2), 380-386. DOI: 10.1016/j.jcot.2018.05.008. ISSN 09765662.

[4] PAREDES, Claudia, Francisco J. MARTÍNEZ-VÁZQUEZ, Antonia PAJARES, Pedro MIRANDA, B.K. NG, F. Peter SCHULZE, Michael C. HACKER a Michaela SCHULZ-SIEGMUND, **2019**. Novel strategy for toughening robocast bioceramic scaffolds using polymeric cores: Morphological analysis and cell growth monitoring by spectral-domain optical coherence tomography. *Ceramics International*. 45(15), 19572-19576. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.06.175. ISSN 0272-8842.

PRÍPRAVA A VLASTNOSTI KOMPOZITOV NA BÁZE HYDROXYAPATITU PRE BIOAPLIKÁCIE S VYUŽITÍM 3D TLAČE

Tatiana Gabošová, Marián Janek

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

e-mail: xgabosova@stuba.sk

Úvod

Biomateriálmi sa označujú prírodné alebo syntetické zlúčeniny, ktoré sú po vložení do tela schopné interagovať s tkanivami bez negatívnej odozvy organizmu. V súčasnosti sa skúmajú a vyvíjajú hlavne kompozitné materiály, ktoré umožňujú vhodné kombinovanie užitočných vlastností pre rôzne typy implantátov.[1] S rozvojom a dostupnosťou 3D tlače sa táto technológia stala zaujímavá aj v oblasti medicíny. Tvarovanie biomateriálov pomocou 3D tlače ponúka niekoľko výhod ako rýchlu, jednoduchú a pomerne lacnú tlač implantátov prispôsobených individuálnym požiadavkám pacienta.[2] Predložená práca sa zaoberá prípravou anorganicko-polymérnych kompozitov a skúmaniu ich mechanických a fyzikálnych vlastností, ktoré sú dôležité pre ich praktické použitie na komerčne dostupných 3D tlačiarňach. Anorganickú fázu v pripravených kompozitoch tvorí hydroxyapatit, ktorý je prirodzenou zložkou kostí a vyznačuje sa vysokou mierou biokompatibility. Vo filamentoch pripravených pre metódu taveného nanášania (FDM) materiálu boli okrem hydroxyapatitu použité aj zložky tvoriace biosklo. Prítomnosť bioskla v pripravených kompozitoch má význam pre aplikáciu daného typu materiálu v tkanivovom inžinierstve ako plnohodnotný bioaktívny kostný implantát.[3,4]

Experimentálna časť

V praktickej časti boli pripravené štyri vzorky, ktoré sa od seba odlišovali distribúciou veľkosti častíc použitého hydroxyapatitu a obsahom zložiek bioskla. Na prípravu kompozitov sme využívali komerčne dostupný hydroxyapatit a zároveň separovanú frakciu toho istého materiálu s veľkosťou častíc pod 80 μm. V práci sme preto sledovali predovšetkým vplyv veľkosti častíc na morfológiu povrchov kompozitov po ich spracovaní do formy filamentu a mechanické vlastnosti pripravených filamentov. Pripravené kompozity sa pomocou extrúdera spracovali do formy filamentov s definovaným priemerom, vhodným do komerčných 3D tlačiarní. Tieto filamenty boli použité na skúmanie mechanických a fyzikálnych vlastností. Medzi fyzikálne parametre určujúce vhodnosť filamentu na jeho spracovanie pomocou 3D tlačiarne patrí pevnosť v ťahu a tlaku, reologické vlastnosti a test tlačiteľnosti na 3D tlačiarni. Morfológia povrchu filamentov bola pozorovaná pomocou optického mikroskopu a elektrónového skenovacieho mikroskopu, pričom vzorky filamentov sa sledovali pred ale aj po ich spekaní pri teplote 1200°C.

Výsledky a diskusia

Štúdium morfológie povrchov pripravených filamentov pomocou optického mikroskopu potvrdilo, že povrch vzoriek bez obsahu zložiek bioskla bol homogénny s minimom výčnelkov, defektov či prasklín najmä pri použití frakcie častíc hydroxyapatitu < 80 μm. Pri vzorkách s obsahom bioskla bol povrch nehomogénny s veľkým počtom výčnelkov a pozorovateľných defektov.

Predpokladáme, že defekty vznikali jednak v procese tepelného spracovania kompozitu pri zvýšenej teplote a zachytávaním materiálu pri výstupe, cez kaliber extrúdera, alebo v dôsledku použitia nevhodného chemicky aktívneho dispergančného činidla. Jednou z požiadaviek na úspešnú 3D tlač je homogénny povrch filamentov bez výrazných defektov, preto pre vzorky s obsahom bioskla je potrebná ďalšia optimalizácia zloženia a ich mechanické vlastnosti neboli ďalej skúmané. Z výsledkov skúšok pevnosti v tlaku a ťahu filamentov bez obsahu bioskla vyplýva, že modul pružnosti vzoriek v porovnaní s komerčnými filamentami bol o cca 60% nižší, preto boli nami pripravené filamenty príliš flexibilné a pri tlakovom namáhaní sa ohýbali už pri nízkych hodnotách tlakovej sily. Pri skúškach v ťahu bol viditeľný viskozno-elastický priebeh deformácie materiálu. Takéto mechanické vlastnosti pripravených filamentov indikujú, že pre ich tlač v 3D tlačiarni je potrebná úprava 3D tlačiarne, ktorá pre komerčného užívateľa nemusí byť želaná. Preto je na zvýšenie modulu pružnosti potrebná ďalšia úprava zloženia filamentu, napríklad zvýšením obsahu anorganickej fázy, prípadne znížením obsahu zmäkčovadla použitého termoplastického polyméru. Z reologických skúšok vyplynulo, že reológia pripravených filamentov pri predpokladaných teplotách spracovania by mala byť vhodná pre ich použiteľnosť v komerčne dostupných 3D tlačiarňach. Pripravené filamenty sa pri teste ich tlačiteľnosti na komerčnej tlačiarni LeapFrog lámali, čo indikovalo nutnosť úpravy mechanického podávača materiálu do extrúdera použitej 3D tlačiarne.

Záver

Boli pripravené štyri filamenty s rôznym chemickým zložením pri ktorých boli testované vybrané fyzikálno-chemické vlastnosti. Povrch pripravených filamentov s obsahom zložiek bioskla bol nehomogénny, preto tieto materiály vyžadujú ďalšiu optimalizáciu ich chemického zloženia. Filamenty obsahujúce častice hydroxyapatitu vykazovali vlastnosti vhodné pre 3D tlač. Z porovnania pevnostných charakteristík vzoriek s komerčne dostupnými materiálmi vyplynulo, že pripravené vzorky majú nižšie hodnoty pevnosti v ťahu aj tlaku o cca 60 %. Pripravené filamenty preto pre ich tlačenie na dostupnej komerčnej 3D tlačiarni vyžadovali úpravu podávača filamentu, ktorá u komerčných užívateľov nemusí byť realizovateľná danou konštrukciu zariadenia alebo vôbec želaná. Získané výsledky preto predstavujú solídny základ pre optimalizáciu zloženia a ďalšiu optimalizáciu mechanických a fyzikálnych vlastností budúcich kompozitných biomateriálov so zvýšeným modulom elasticity.

Poďakovanie

Touto cestou by som rada poďakovala zamestnancom Oddelenia anorganických materiálov, Oddelenia plastov, kaučuku a vlákien a Ústavu procesného inžinierstva STU za pomoc počas meraní a vyhodnocovania výsledkov experimentálnej časti predkladanej práce. Predkladaná práca vznikla s podporou projektov: grant VEGA 1/0906/17, APVV-16-0341, a Projektu Centra Aplikovaného Výskumu Nových Materiálov a Technologického Transferu ITMS 26240220088, operačného programu Veda a Výskum Európskeho Fondu Regionálneho Rozvoja.

Literatúra

[1] Wong, J. Y.; Bronzino, J. D.; Peterson, D. R. Biomaterials. **2012**.
[2] Janek, M.; Veteška, P.; Randová, K.; Hajdúchová, Z.; Tomanová, K.; Feranc, J.; Plavec, R.; Omaníková, L.; Smrčková, E.; Alexy, P.; Bača, Ľ. Lék. Tech., **2019**, 49, 31-35.
[3] Janek, M.; Gabošová, T.; Fialka, R.; Veteška, P.; Hajdúchová, Z.; Tomanová, K.; Feranc, J.; Plavec, R.; Kovár, V.; Peciar, P.; Alexy, P.; Bača, Ľ. *Preparation of ceramic materials proceedings of edited contributions*. **2019**, 115-122.
[4] Janek, M.; Gabošová, T.; Fialka, R.; Veteška, P.; Hajdúchová, Z.; Tomanová, K.; Feranc, J.; Plavec, R.; Kovár, V.; Peciar, P.; Alexy, P.; Bača, Ľ. Frac. of Adv. Cer., **2019**, 24.

VYSOKOTEPLOTNÉ VLASTNOSTI KOMPOZITOV NA BÁZE HYDROXYAPATITU PRE 3D TLAČ KOSTNÝCH NÁHRAD

Roman Fialka, Marián Janek

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

email: roman.fialka@icloud.sk

Úvod

V posledných 20 rokoch možno badať nárast záujmu o výskum alternatívnych syntetických kostných náhrad z dôvodu neustále rastúcej potreby takýchto materiálov pri rekonštrukčných operáciách.[1] Pokroky v technológii rýchlej výroby prototypov známych ako 3D tlač, umožnili rozvoj možností navrhovať špecifický implantát s komplexnou geometriou, vyrobený pacientovi „na mieru". Materiály kostných a zubných náhrad musia pre uplatnenie vykazovať celý rad fyzikálno-chemických vlastností, musia byť dokonale biokompatibilné, osteokonduktívne a nesmú spôsobovať zápalové reakcie. Ideálna kostná náhrada by mala poskytovať dostatočnú mechanickú oporu, stimulovať rast nového kostného tkaniva a byť resorbovateľná.[2] Fosforečnany vápenaté sú široko študované anorganické zlúčeniny pre použitie v ortopedických, zubných implantátoch a kostných náhradách, pre ich vynikajúcu biokompatibilitu, kontrolovateľnú bioresorbovateľnosť a chemické zloženie podobné kostiam. Cieľom práce preto bolo pripraviť sériu vzoriek z čistého hydroxyapatitu s prísadou zložiek tvoriacich biosklo a zistiť správanie takéhoto systému v rozmedzí teplôt 1100 – 1300 °C, pretože vzniknutý anorganický materiálu môže byť použitý na výrobu kostných náhrad tvarovaných pomocou 3D tlače.[3]

Experimentálna časť

Komerčne dostupný práškový hydroxyapatit sa veľmi starostlivo zhomogenizoval s požadovanými zložkami biosklo vo vopred definovaných pomeroch na úrovniach 0, 10, 20 a 30 hm. %. Výsledné materiály boli lisované do tabliet a spekané pri vysokých teplotách (1100, 1200, 1300 °C) a následne boli charakterizované zmeny ich fyzikálno-chemických vlastností. Zmeny chemickej štruktúry boli zisťované pomocou infračervenej spektroskopie (FTIR) a Röntgenovou práškovou difrakčnou analýzou (RTGP). Mikroštruktúra materiálu a vplyv teploty bola študovaná rastrovacím elektrónovým mikroskopom (REM), vplyv teploty na pórovitosť vzoriek v závislosti od obsahu zložiek tvoriacich biosklo bol porovnávaný pomocou objemových hmotností získaných Archimedovou metódou (OHA).

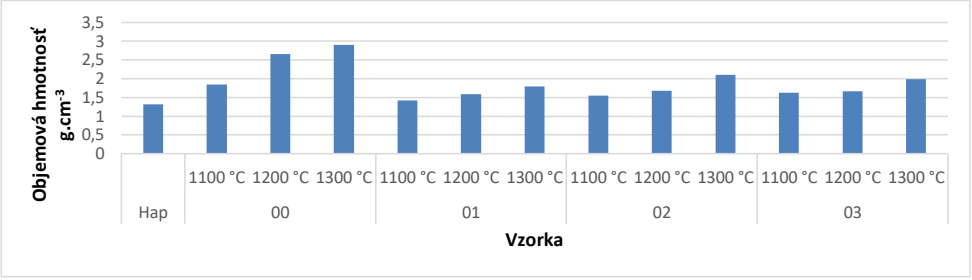
Výsledky a diskusia

Podľa literatúrnych údajov dochádza pri zahrievaní hydroxyapatitu počas jeho záhrevu k dehydroxylácii (< 800 °C) a pri vyšších teplotách (800 – 1350 °C) k rozpadu na fosforečňany vápenaté a oxid vápenatý ako znázorňujú nasledovné rekacie:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x\square_x + H_2O \quad (1)$$

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_3(P_2O_8) + CaO + H_2O \quad (2)$$

Vznikajúce fosforečňany vápenaté sú považované za priaznivé zložky v biomateriáloch vďaka ich vhodnej osteokonduktivite. Naopak, prítomnosť voľného CaO v kostných náhradách by mohla spôsobovať nežiadúce stimuly, preto sa ako reaktívny materiál použili zložky tvoriace biosklo. Predpokladali sme, že vzniknutý CaO bude prednostne viazaný vo vzniknutom bioskle, čím by sa znížila rýchlosť jeho uvoľňovania v prostredí telových tekutín. Predbežné výsledky zmeny štruktúry hydroxyapatitu počas záhrevu pri rôznych teplotách sledované pomocou FTIR a RTGP potvrdili nárast kryštalinity pôvodného HAp a vznik nových fáz prítomného bioskla. Objemové hmotnosti namerané pomocou Archimedovej metódy, ako aj výsledky rastrovacej elektrónovej mikroskopie poukázali na zmeny v spojitosti a pórovitosti materiálu vzhľadom na teplotu spracovania a obsah zložiek bioskla. Ako vidno na obrázku 1, zvýšené množstvo prísad tvoriacich biosklo v spekanej vzorke inhibuje zhutňovanie čistého hydroxyapatitu pri jeho spekaní a zachovanie poréznej štruktúry materiálu.



Obrázok 1. Závislosť zmeny objemových hmotností vzoriek pri uvedených teplotách, obsah bioskla predstavuje pre vzorku 00 – 0 %, 01 – 10 %, 02 – 20 % a 03 – 30 %.

Záver

Z výsledkov infračervenej spektroskopie a Röntgenovej analýzy vyplýva, že pri vzorkách s vyšším obsahom zložiek tvoriacich biosklo v porovnaní s čistým hydroxyapatitom dochádza k premene hydroxyapatitu na fosforečnan vápenatý. Zvyšovanie obsahu prísad tvoriacich biosklo v spekanej vzorke spôsobilo inhibíciu zhutňovania vzniknutého materiálu v porovnaní s čistým hydroxyapatitom. Študovaný systém sa preto javí ako priaznivý pre ďalšie štúdium jeho vlastností z ktorých významné sú predovšetkým mechanické pevnosti a jeho biokompatibilita.

Poďakovanie

Na tomto mieste sa chcem poďakovať pracovníkom Oddelenia anorganických materiálov a Oddeleniu fyzikálnej chémie FChPT STU za ich všestrannú podporu a pomoc pri vypracovaní tejto práce. Vznik práce umožnila zároveň realizácia projektov VEGA 1/0906/17, APVV-16-0341, a Projektu Centra Aplikovaného Výskumu Nových Materiálov a Technologického Transferu ITMS 26240220088, operačného programu Veda a Výskum Európskeho Fondu Regionálneho Rozvoja.

Literatúra

[1] Xie, L.; Yu, H.; Deng, Y.; Yang, W.; Liao, L.; Long, Q. Mater. Sci. Eng., C **2016**, 59, 1007-1015

[2] Janek, M.; Veteška, P.; Randová, K.; Hajdúchová, Z.; Tomanová, K.; Feranc, J.; Plavec, R.; Omaníková, L.; Smrčková, E.; Alexy, P.; Bača, Ľ. Lék. Tech., **2019**, 49, 31-35

[3] Janek, M.; Gabošová, T.; Fialka, R.; Hajdúchová, Z.; Veteška, P.; Tomanová, K.; Feranc, J.; Plavec, R.; Kovár, V.; Peciar, P.; Bača, Ľ.; Alexy, P. *Preparation of ceramic materials proceedings of edited contributions*, **2019**, 115-122, 978-80-553-3314-4.

Anorganické technológie

POKROČILÉ OXIDAČNÉ METÓDY: DEGRADÁCIA CHLÓRBENZÉNU

Lucia Fašková, Daniela Pavúková, Ladislav Štibrányi, Emília Kubiňáková, Ján Híveš

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

lucia.faskova@stuba.sk

Chlórbenzén je priemyselne veľmi rozšírená surovina. Používa sa pri výrobe nitrochlórbenzénu, ktorý je medziproduktom pre výrobu gumy, antioxidantov, farbív a pigmentov. Jedným z významných použití chlórbenzénu je, resp. historicky bolo, pri výrobe produktov pre poľnohospodárstvo, najmä fungicídov, insekticídov a herbicídov. Práve výroba insekticídu DDT (4,4'-dichlórdifenyltrichlórmetylmetán) z chlórbenzénu kondenzáciou s chloralom za prítomnosti koncentrovanej kyseliny sírovej sa vykonávala v priestoroch Chemických závodov Juraja Dimitrova v Bratislave od roku 1949 až do začiatku 70. rokov. Výrobok sa používal vo forme popraškov a emulzií najmä pre boj s pásavkou zemiakovou [1]. Výroba však bola neekologická a bola spojená s tvorbou odpadu, ktorý sa kompetentní rozhodli skladovať v mŕtvom ramene Malého Dunaja. Obaly, v ktorých sa odpad skladuje však podliehajú rozkladu a odpad tak uniká do pôdy a podzemnej vody. Kontaminácia sa v dôsledku podzemných hydrodynamických podmienok postupne šírila ďalej, až došlo k vyhláseniu tejto oblasti za environmentálnu záťaž.

So zvyšujúcim sa povedomím človeka a záujmom nielen odbornej verejnosti o životné prostredie nastala situácia, kedy sa kvalite vody, pôdy a ovzdušia venuje zvýšená pozornosť. Stále sa hľadajú nové, efektívne a hlavne ekologicky prijateľné možnosti odstraňovania znečisťujúcich látok v životnom prostredí, ktoré dostali názov pokročilé oxidačné procesy. V tejto práci sme sa zamerali na odstraňovanie chlórbenzénu pomocou ultrafialového (UV) žiarenia, železanov a aktívneho uhlia.

Pripravili sme modelové roztoky chlórbenzénu v destilovanej vode s koncentráciou 0,2 ml/l. Prítomný chlórbenzén sme sa pokúšali odstrániť tromi spôsobmi. V prvom experimente sme na modelový roztok pôsobili UV žiarením s vlnovou dĺžkou 254 nm po dobu až 55 minút. V druhom experimente sme do vzoriek pridávali aktívne uhlie Carboraffin s koncentráciami od 20 mg/l po 300 mg/l a sledovali sme úbytok chlórbenzénu vo vzorkách vplyvom adsorpcie na uhlie. V poslednom experimente sme do vzoriek pridávali železan draselný tak, aby koncentrácia železanového aniónu bola v intervale od 1 mg/l do 10 mg/l. Všetky vzorky boli pred aj po aplikácii UV žiarenia a činidiel analyzované pomocou vysoko účinnej kvapalinovej chromatografie, aby bolo možné kvantitatívne určiť úbytok chlórbenzénu vo vzorkách.

Najviac chlórbenzénu sa podarilo odstrániť použitím aktívneho uhlia, a to 59 % pri najväčšej navážke 300 mg/l. Pri navážke 20 mg/l sme odstránili len 35 %. Čo sa týka použitia UV žiarenia, po 55 minútach ožarovania zdegradovalo 55 % chlórbenzénu, po desiatich minútach to bolo len okolo 10 %. Železan draselný vykázal najmenšiu mieru degradácie, a síce 46 % pri koncentrácii 5 mg/l. Železan, ako jedno z najsilnejších oxidačných činidiel, však nedosiahol očakávané výsledky. Jeho oxidačná schopnosť je výrazne závislá od pH prostredia, pričom silnejším oxidovadlom je v kyslom prostredí (E = 2,2 V). Roztok chlórbenzénu mal však pH mierne zásadité a železan má pri týchto podmienkach redoxný potenciál výrazne nižší (E = 0,7 V).

Celkovo môžeme konštatovať, že žiadna z použitých metód nebola dostatočne úspešná pre degradáciu chlórbenzénu a je nutné nájsť iné metódy odstraňovania, prípadne sa pokúsiť o kombináciu metód.

Poďakovanie
Autori príspevku ďakujú za finančnú podporu, ktorá bola poskytnutá v rámci projektu OP VaV ITMS 26240120034; vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0343/19; práca bola taktiež podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0183 a vďaka Grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave (ElCapFe).

Literatúra
[1] Uher, M; Milata, V. História podniku Istrochem. Chemický priemysel v zrkadle dejín Slovenska; SPEKTRUM: Bratislava. **2019,** zv. 9, 51-61.

ODSTRAŇOVANIE FARMACEUTÍK Z VODNÉHO PROSTREDIA: POROVNANIE DVOCH METÓD

Daniela Pavúková, Lucia Fašková, Emília Kubiňáková, Ladislav Štibrányi, Ján Híveš

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

daniela.pavukova@stuba.sk

Farmaceutiká majú významnú funkciu pri liečbe a prevencii chorôb. Napriek tomu, že vedľajšie účinky farmaceutík na zdravie ľudí a zvierat sú starostlivo študované, potenciálny dopad ich výroby a užívania na životné prostredie nie je celkom známy. Reziduá a metabolity rôznych druhov liečiv boli nájdené v povrchových vodách, podzemných vodách v pôde a v živých organizmoch. To je z veľkej časti spôsobené tým, že súčasné spôsoby čistenia používané v čistiarňach odpadových vôd nie sú na odstraňovanie týchto látok dostatočné. Farmaceutiká sú látky, ktoré sú účinné aj pri veľmi malých koncentráciách, a preto je takmer isté, že ich výskyt v životnom prostredí môže mať nepriaznivý vplyv na rastliny, živočíchy ale aj človeka [1]. Navyše sa v životnom prostredí liečivá nachádzajú ako komplexná zmes a viacero štúdií dokázalo zvýšenie ich toxicitu pre necieľové organizmy vďaka synergickému efektu [2]. Preto je nutné nájdenie nového spôsobu ich odstraňovania, ktorý bude účinný, ekonomicky výhodný a ekologický.

Táto práca sa zaoberá porovnaním dvoch spôsobov odstraňovania farmaceutík z vodného prostredia, a to adsorpciou na aktívne uhlie a oxidáciou pomocou železanov. Cieľom bolo nájsť optimálne podmienky, pri ktorých sa dosiahne najvyššia účinnosť odstránenia farmaceutík z modelových roztokov. Vybranými farmaceutikami boli karbamazepín, diklofenak, papaverinium chlorid a iopromid. Pri adsorpcii na aktívnom uhlí sa najvyššia účinnosť dosiahla pri odstraňovaní karbamazepínu (99,3%). Pri použití železanov sa vo všeobecnosti dosahovali nižšie účinnosti odstraňovania a najvyššia dosiahnutá bola 91,2% opäť pri karbamazepíne.

Poďakovanie

Autori príspevku ďakujú za finančnú podporu, ktorá bola poskytnutá v rámci projektu OP VaV ITMS 26240120034; vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0343/19; práca bola taktiež podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV 17 0183 a vďaka Grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave (ElCapFe).

Literatúra

[1] Executive Agency for Health and Consumers, Luxemburg, **2013**.
[2] Schnell, S.; Bolts, N.C.; Barata, C. Aquat. Toxicol. **2009**, 93, 244-252.

CHARAKTERIZÁCIA KYSLÝCH KRYOLITOVÝCH SYSTÉMOV

Michaela Benköová, Emília Kubiňáková

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

michaela.benkoova@stuba.sk

Úvod

Na popis termodynamických vlastností za rovnováhy sa v taveninových systémoch používa meranie elektromotorického napätia (EMN). Medzi najzaujímavejšie taveninové systémy kvôli ich priemyselnému použitiu pri výrobe hliníka patria taveniny na báze hexafluoritanu trisodného, Na_3AlF_6. Teploty fluoridových systémov, ktoré majú vysoký prídavok fluoridu hlinitého dosahujú relatívne nízke teploty primárnej kryštalizácie. Pred ich priemyselnou aplikáciou je dôležité poznať z hľadiska energetických a ekonomických dôvodov termodynamické vlastnosti daných nízkoteplotných systémov.

Rôzne vedecké skupiny sa zaoberali štúdiom EMN v taveninových systémoch. Týmito meraniami určovali termodynamické vlastnosti pevných a tiež kvapalných fáz. Iné štúdia určovali aktivity kyslíka v grafitických liatinách pomocou merania elektromotorického napätia [1-3].

Táto práca sa zaoberá meraním elektromotorického napätia článkov Al-TiB_2, Al-Al na charakterizáciu termodynamických vlastností kyslých kryolitových systémov. Boli premeriavané zmeny elektromotorického napätia v rôznych sodnofluoridových taveninách, pričom sa postupne menil mólový pomer (MR). Merania sa uskutočňovali v teplotnej oblasti od 800 °C do 1000 °C.

Experimentálna časť

Pri uskutočňovaní experimentu meracia aparatúra pozostávala z vertikálnej pece s vodou chladeným plášťom a z korundového téglika s referenčnou elektródou. Počas celého merania prúdil cez pec argón s vysokou čistotou (99,96 %) zabezpečujúci v systéme inertnú atmosféru. Pri všetkých troch teplotách sa pridával postupne fluorid hlinitý s tým, že sa cielene menil mólový pomer. Pri prvej teplote sa menil mólový pomer od 1,5 po 1,2. Pri teplote 900 °C bol interval mólových pomerov 1,9-1,6 a pri poslednej teplote sa menil mólový pomer od hodnoty 2,6 po 2,0.

Výsledky a diskusia

Z nameraných údajov elektromotorického napätia sa určil pomocou Nernstovej-Petersovej rovnice pomer aktivity AlF_3 v tavenine voči aktivite v referenčnej elektróde. Z pomerov aktivít vypočítaných z údajov EMN článku bez TiB_2 sa určil štandardný elektródový potenciál v prítomnosti TiB_2 pre dané zloženie. Z vypočítaných hodnôt štandardných elektródových potenciálov bola zostavená závislosť od mólového pomeru pri všetkých troch teplotách. V rámci druhého merania pri teplotách 800 °C a 900 °C bola závislosť exponenciálna. Je to kvôli tomu, že pri prvom meraní bola použitá hliníková referenčná elektróda a v nej bol ponorený volfrámový drôtik ako vodič. Pri opakovanom meraní sa použila referenčná elektróda, kde bol hliník, v ktorom sa už nachádzal nejaký podiel rozpusteného volfrámu. Pri teplote 1000 °C bolo oveľa intenzívnejšie rozpúšťanie volfrámu v hliníku, a preto už pri prvom meraní bola závislosť štandardného

elektródového potenciálu lineárna. Pri druhom meraní, kedy sa dosiahla maximálna miera rozpustenia volfrámu v hliníku, bola závislosť konštantná.

Záver

V rámci teploty 800 °C na základe meraní elektromotorického napätia systému bez TiB_2 a s TiB_2 boli zistené hodnoty posunu štandardného elektródového potenciálu po pridaní AlF_3 do celého systému. Odchýlka štandardného elektródového potenciálu bola v priemere vypočítaná pre prvé meranie 57 mV so smerodajnou odchýlkou 7 mV a pre druhé meranie 26 mV so smerodajnou odchýlkou 16 mV. Pri teplote 900 °C sme zistili, že odchýlka štandardného elektródového potenciálu bola v priemere 52 mV a smerodajná odchýlka bola 17 mV. Pri opakovanom meraní bola hodnota 37 mV so smerodajnou odchýlkou 21 mV. Pri oboch teplotách v rámci opakovaných meraní boli väčšie hodnoty kvôli tomu, že v referenčnej elektróde v rámci opätovného použitia elektródy sa čiastočne rozpúšťal volfrámový drôtik do pomerne malého objemu roztaveného hliníka, ktorý predstavoval referenčnú elektródu. Pri poslednom systéme po pridaní všetkých prídavkoch fluoridu hlinitého sa zistilo, že odchýlka štandardného elektródového potenciálu pre prvé meranie bola 35 mV a jeho smerodajná odchýlka je 6 mV. Pri druhom meraní bola hodnota odchýlky štandardného potenciálu 14 mV a smerodajná odchýlka 5 mV. Teplota bola najväčšia, a preto bolo v tomto systéme, aj pomocou EDS analýzy dokázané, najintenzívnejšie rozpúšťanie volfrámu v hliníkovej elektróde.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore Ministerstva Školstva, Vedy, Výskumu a Športu SR v rámci projektu VEGA 1/0792/17.

Literatúra

[1] Plambeck, J. A. J. Chem. Eng. Data. **1967**, 12, 77-82.
[2] Kara, S. Electromotive force and measurements in several systems, Rijek. **2011**, 125-152
[3] Konečný, L.; Havel, M.; Jelínek, M.; Hájek, M. Solidification of metals and alloys. **1997**, 13, 29-33.

POKOVOVANIE 3D ELEKTRÓD

Jana Záchenská, Matilda Zemanová

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

jana.zachenska@stuba.sk

Úvod

3D elektródy sa vyznačujú svojou zložitou štruktúrou. Sú to prevažne pórovité materiály, ktorých najvýznamnejšia vlastnosť je veľký merný povrch. Príkladom takéhoto materiálu je niklová pena, ktorá bola predmetom skúmania tejto práce. Nanesením povlaku na 3D elektródu by sa mohlo docieliť zlepšenie vlastností substrátu. Vhodnou metódou nanášania povlakov je galvanické pokovovanie.

Galvanické pokovovanie je proces nanášania kovovej vrstvy na upravovaný materiál aplikovaním jednosmerného prúdu v elektrolyzéri. Elektrolyzér je tvorený elektródami ponorenými do vodivého elektrolytu. Nanášaný kov je v elektrickom obvode zapojený ako anóda a substrát, na ktorý sa vylučuje kov predstavuje katódu. Vlastnosti vylúčených povlakov ovplyvňuje niekoľko parametrov, napríklad zloženie elektrolytu, prúdová hustota, teplota, doba pokovovania a vzdialenosť elektród [1]. Najrozšírenejšími galvanickými povlakmi sú niklové povlaky. Zaraďujú sa medzi dekoratívno-ochranné povlaky a ich vlastnosti ovplyvňuje predovšetkým hrúbka, pórovitosť a priľnavosť povlaku [2]. V súčasnosti sa v priemyselných odvetviach využívajú aj zliatinové povlaky niklu a volfrámu, ktoré sa vyznačujú dobrou koróznou odolnosťou. Volfrám je kov, ktorý nie je možné vylúčiť z jeho vodných roztokov. V prítomnosti kovov, ako je napríklad nikel, možno volfrám vylúčiť v podobe zliatin. Tento proces sa nazýva indukovaná kodepozícia [3].

Cieľom tejto práce bolo nájsť optimálne podmienky pokovovania 3D elektród, ktoré v práci predstavovala niklová pena. Snahou bolo vylúčiť homogénny a kompaktný povlak na povrchu 3D elektród.

Experimentálna časť

Optimálne podmienky pokovovania 3D elektród sa hľadali pomocou trojfaktorového rotačného stredového plánu (TRSP). Na galvanické pokovovanie sa používali dva elektrolyty na vylučovanie niklových povlakov a elektrolyt na vylučovanie zliatinových povlakov niklu a volfrámu. Galvanické pokovovanie prebiehalo pri teplote 60°C a ostatné parametre sa nastavovali pomocou vypočítaných hodnôt TRSP. Ako anódy sa používali dve niklové elektródy, medzi ktoré sa vkladala niklová pena predstavujúca katódu. Rozmery pokovovanej časti boli 2 x 2 x 0,15 cm. Pred samotným galvanickým pokovovaním sa povrch vzorky aktivoval v roztoku H_2SO_4 s koncentráciou 20 obj.% po dobu 30 s. Po aktivácii nasledoval oplach destilovanou vodou. Pokovované vzorky sa analyzovali pomocou SEM, EDX a XRD metódy. Sledovala sa aj hmotnosť vylúčených povlakov.

Výsledky a diskusia

V tejto práci sa hľadali optimálne parametre pokovovania 3D elektród. Ako substrát sa používala niklová pena, na ktorú sa vylučovali dva typy niklových povlakov a zliatinové povlaky Ni-W. Pri plánovaní experimentu sa ako parametre ovplyvňujúce kvalitu vylučovaných povlakov

zvolili vzdialenosť elektród, doba pokovovania a prúdová hustota. Následne sa pomocou TRSP vypočítali hodnoty jednotlivých parametrov, podľa ktorých prebiehalo pokovovanie.

Z výsledkov merania hmotnosti sa zistilo, že hmotnosť vylúčených povlakov najviac ovplyvňuje prúdová hustota a čas pokovovania. Hmotnosť niklových aj zliatinových povlakov sa zvyšuje v dôsledku stúpajúcej hodnoty prúdovej hustoty. Hodnoty hmotností obidvoch typov niklových povlakov sú porovnateľné. Hmotnosť zliatinových povlakov je v porovnaní s niklovými povlakmi nižšia. Vplyv času na hmotnosť povlakov sa skúmala na vzorkách niklových povlakov a ukázalo sa, že s rastúcou dobou pokovovania rastie hmotnosť vylúčených povlakov. Vplyv medzielektródovej vzdialenosti na hmotnosť povlakov bol zanedbateľný.

Analýza morfológie povlakov ukázala, že so zmenou parametrov pokovovania dochádza k zmene veľkostí kryštalitov. Pri zvyšovaní hodnôt prúdovej hustoty dochádza k zmenšovaniu častíc tvoriacich povlaky, čím dochádza k zväčšovaniu aktívneho povrchu vzoriek. Tieto výsledky boli rovnaké pri niklových aj zliatinových povlakoch. Zo zvyšujúcou sa dobou pokovovania sa zväčšuje aj veľkosť častíc. Medzielektródová vzdialenosť nemá vplyv na veľkosť častíc tvoriacich povlaky.

Fázové zloženie povlakov sa analyzovalo pomocou XRD analýzy. Pri niklových povlakoch vylúčených pri rôznych prúdových hustotách boli namerané difrakčné maximá pri uhloch 2Θ 52° a 61° zodpovedajúce niklu. Rozdiel bol pozorovaný v intenzitách daných difrakčných maxím, čo mohlo byť spôsobené rozdielnou hrúbkou povlakov vylúčených pri rôznych prúdových hustotách. V prípade zliatinových povlakov Ni-W došlo ku zmene fázy prítomnej vo vrstvách v dôsledku zmeny prúdovej hustoty. Zistilo sa, že so stúpajúcou hodnotou prúdovej hustoty dochádza k zvyšovaniu obsahu volfrámu v povlakoch.

Výsledky EDX analýzy potvrdili 100% zastúpenie niklu v obidvoch typoch niklových povlakov. Pri zliatinových povlakoch došlo k zmenám zastúpenia niklu a volfrámu vplyvom zvyšujúcej sa prúdovej hustoty.

Na základe týchto výsledkov sa zvolili ako optimálne parametre pokovovania:

a) medzielektródová vzdialenosť: 8 cm,
b) doba pokovovania: 30 min,
c) teplota: 60°C,
d) prúdová hustota: 2 $A \cdot dm^{-2}$, 8 $A \cdot dm^{-2}$, 16 $A \cdot dm^{-2}$.

Záver

Optimálne podmienky pokovovania 3D elektród sa hľadali pomocou trojfaktorového rotačného plánu. Analyzoval sa vplyv parametrov pokovovania na kvalitu vylúčených niklových a zliatinových povlakov. Vplyv parametrov sa charakterizoval pomocou SEM, XRD a EDX analýzy. Analyzovala sa aj hmotnosť vylúčených povlakov. Na základe výsledkov z analýz sa našli optimálne podmienky pokovovania 3D elektród – medzielektródová vzdialenosť 8 cm, doba pokovovania 30 min a prúdová hustota s hodnotami 2 $A \cdot dm^{-2}$, 8 $A \cdot dm^{-2}$ a 16 $A \cdot dm^{-2}$.

Poďakovanie
Táto práca vznikla s podporou projektu VEGA 1/0792/17.

Literatúra

[1] Paunovic, M.; Schlesinger, M. Fundamental of electrochemical deposition, John Wiley & Sons, New Yersey. **2006**, 10.

[2] Krejčík, V. Povrchová úprava kovov, Alfa, Bratislava. **1990**, 22.

[3] Tasić, G. S.; Lačnjevac, U.; Tasić, M.M.; Kaninski, M.M.; Nikolić, V.M.; Žugić, D.L.; Jović, V.D. Int. J. Hydrogen. Energ. **2013**, 38, 4291-4297.

CHARAKTERIZACE UHLÍKOVÝCH MATERIÁLŮ PRO VÝROBU BIPOLÁRNÍCH DESEK PRO PALIVOVÉ ČLÁNKY

Miroslav Hala, Jakub Mališ

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

halam@vscht.cz

Úvod

Palivové články jsou jednou z důležitých součástí moderní energetiky postavené na vodíkové ekonomice. Jedním z mnoha druhů palivových článků jsou také nízkoteplotní PEM palivové články využívající protonově vodivou membránu. Pro dosažení požadovaného napětí jsou palivové články spojovány do svazků, ve kterých figurují nové komponenty – bipolární desky. Jejich hlavním úkolem je rovnoměrná distribuce vodíku a kyslíku, a odvod vzniklé vody. Dále slouží k vedení proudu mezi jednotlivými články ve svazku, pasivnímu chlazení a fixaci jednotlivých komponent v celém zařízení. Vzhledem k tomu, že většinu hmotnosti, objemu a značnou část cenových nákladů palivového článku tvoří právě bipolární desky [1], je na jejich mechanické a chemické vlastnosti kladen velký důraz. Jedním z materiálů, který se využívá k jejich výrobě, je polymerní uhlíkový kompozit. Bylo charakterizováno několik komerčně dostupných materiálů z hlediska vodivosti, propustnosti pro vodík, nasákavosti, mechanických vlastností a chemické stability a poté byla diskutována závislost těchto parametrů na složení materiálu a způsobu výroby.

Experimentální část

K charakterizaci bylo vybráno třináct druhů komerčně dostupných kompozitních materiálů od výrobců Eisenhuth, MEGA, SGL a Shin Etsu. Naměřené hodnoty byly srovnávány s požadavky Úřadu pro energetiku Spojených států amerických [2].

První sledovanou vlastností byla vodivost. K měření vodivosti byl použit LRC můstek HM 8118 (Rohde & Swartz, ČR) s adaptérem HZ 118 od téže firmy. Byla změřena tloušťka vzorků a po očistění povrchu byl vzorek vložen mezi elektrody přístroje. Z naměřených dat byla poté vypočítána vodivost. Při měření vodivosti byl také sledován vliv povrchové vrstvy s nízkým obsahem plniva, což negativně ovlivňuje vodivost vzorků.

Další měření se zabývalo prostupností vodíku skrze uhlíkový materiál. Velká propustnost by opět způsobovala snížení účinnosti palivového článku. K měření permeace byla využita aparatura pro měření permeačních vlastností tenkých membrán. Pro vyhodnocení byl předpokládán rozpustně difuzní mechanismus.

Klíčovou mechanickou vlastností bipolárních desek je jejich pevnost v ohybu. Samotné měření probíhalo na trhacím stroji LabTest 5.250SP1-VM (Labortech, ČR). Vzorky obdélníkového tvaru byly podepřeny na obou koncích opěrami a na jejich prostřední část byl vyvíjen tlak, který zaznamenává počítačový program. Z rozměru vzorku, konfigurace měřící aparatury a naměřených dat byla poté vypočítána pevnost vzorku.

Při měření nasákavosti byla sledována změna hmotnosti a rozměrů vzorků po 168 hodinách ponoření v demineralizované vodě. Velká změna rozměrů a hmotnosti by způsobila poškození svazku.

Poslední sledovanou vlastností byla chemická stabilita materiálů. Jako roztok simulující prostředí palivového článku při neideálních podmínkách bylo použito Fentonovo činidlo [3]. Vzorky byly ponořeny 168 hodin v připraveném roztoku a byla sledována změna jejich hmotnosti a charakteru povrchu za pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.

Výsledky a diskuze

Žádný ze vzorků nedosáhl limitní hodnoty vodivosti (100 $S \cdot cm^{-1}$) stanovené americkým úřadem pro energetiku. Nejvyšší vodivost 24,55 $S \cdot cm^{-1}$ vykazoval vzorek SGL carbon TF6, což byl vzorek s nejvyšším obsahem plniva. U několika vzorků byl pozorován významný negativní vliv povrchové vrstvy na vodivost. Tloušťka této vrstvy se pohybovala v řádech mikrometrů.

Z hlediska propustnosti pro vodík jsou vhodné všechny vzorky. Hodnota permeability byla pro všechny vzorky nižší než nejnižší požadovaná hodnota $2{,}35 \cdot 10^{-10}$ $mol \cdot m \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1}$.

Cílové hodnoty pevnosti v ohybu 25 MPa dosáhly všechny vzorky kromě materiálu SGL carbon TF6.

Při měření nasákavosti nebyla pozorována změna objemu vzorků. U všech vzorků, kromě vzorku SGL carbon TF6, nebyla pozorována výrazná změna hmotnosti.

K největšímu úbytku hmotnosti při sledování chemické degradace došlo u vzorku Eisenhuth PPS. U všech ostatních bylo chemické poškození zanedbatelné.

Závěr

Elektrickou vodivost materiálů nejvíce ovlivňuje podíl vodivého plniva. Žádný vzorek nedosáhl limitní hodnoty 100 $S \cdot cm^{-1}$. Kritérium pro permeabilitu splnily všechny vzorky. Propustnost je nejvíce ovlivněna pórovitostí materiálu. Mechanické vlastnosti jsou ovlivněny složením, homogenitou a způsobem výroby. S jedinou výjimkou dosahují všechny vzorky hodnoty pevnosti v ohybu 25 MPa. Kromě jednoho vzorku byla změna rozměrů a hmotnosti při měření nasákavosti zanedbatelná. Chemickou stabilitu ovlivňuje konkrétní použité polymerní pojivo. K největší degradaci došlo u vzorků, které využívají jako plnivo polyfenylsulfid.

Eisenhuth Melange 6 a Eisenhuth PPG 86 byly vybrány jako nejvhodnější uhlíkové kompozitní materiály pro konstrukci palivových článků.

Poděkování

Tento výzkum byl financován v rámci projektu „Palivové články s nízkým obsahem platiny“ registrovaným pod číslem CZ.02.2.01/0.0/0.0/16_025/0007414.

Literatura

1. Tsuchiya, H.; Kobayashi, O., Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve. *International Journal of Hydrogen Energy* **2004,** *29* (10), 985-990.
2. ENERGY, O. o. E. E. R. DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components. https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components (accessed 15. 10. 2019).
3. Liao, J.; Yang, J.; Li, Q.; Cleemann, L. N.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J.; He, R.; Xing, W., Oxidative degradation of acid doped polybenzimidazole membranes and fuel cell durability in the presence of ferrous ions. *Journal of Power Sources* **2013,** *238*, 516-522.

OPTIMALIZACE PŘÍPRAVY MEA METODOU HOT-PRESS

Veronika Marková

VŠCHT Praha, Ústav anorganické technologie, Technická 5, Dejvice, 166 28 Praha 6

Markovax@vscht.cz

Úvod

Technologie palivových článků typu PEM představuje vhodný zdroj elektrické energie pro řadu mobilních aplikací. Srdcem takovéhoto typu palivového článku je MEA, skládající se z anody, katody a membrány [1].

Jako jeden z vhodných postupů přípravy MEA se v současné době ukazuje metoda hot-press, kdy jsou elektrody s membránou slisovány za zvýšené teploty a přítlaku. Tímto postupem lze maximalizovat využití katalyzátoru, což vede ke zvýšení výkonu palivového článku. V procesu přípravy MEA metodou hot-press je nutné optimalizovat nejrůznější parametry, jako teplotu, přítlak a dobu lisování. Hodnota optimální teploty použité při lisování závisí na vlastnostech ionomeru, použitého při výrobě membrány. Velikost aplikovaného přítlaku se odvíjí od mechanických vlastností elektrod, aby nedošlo ke zborcení jejich struktury. Doba lisování ovlivňuje míru prohřátí membrány a kvalitu tvorby rozhraní katalytická vrstva/membrána. Cílem práce je optimalizace teploty, přítlaku a doby lisování použitých při přípravě MEA metodou hot-press [2].

Experimentální část

Pro účely této práce byly použity komerčně dostupné membrány a elektrody. Membrány byly dodávané pod označením Fumapem® (Fumatech, Německo) a byly využity dva typy: Fumapem® FS-720 o tloušťce 15 μm a Fumapem® F-940 o tloušťce 30 μm.

Komerčně dostupné elektrody (Fuelcell Etc., USA) byly dodávány s navážkou 0,5 $mg \cdot cm^{-2}$ platinového katalyzátoru na nosiči Vulcan s plynově difúzní vrstvou z uhlíkové tkaniny potažené mikroporézní vrstvou.

Pro přípravu MEA byla využita metoda hot-press, která byla realizována pomocí lisu s pneumatickým pístem. Teplota lisu byla regulována pomocí topných patron v rozmezí 100-120°C, tlak pracovního plynu byl regulován pomocí redukčního ventilu v rozmezí 100-500 kPa. Aplikovaná doba lisování byla v rozmezí 1-10 min.

Pro charakterizaci výkonů palivových článků byl využit multikanálový potenciostat Parstat® MC (Ametek, USA).

Výsledky

Na základě provedených experimentů jsme jako optimální provozní teplotu palivového článku určili 50 °C. Při nižších teplotách se zpomaluje rychlost elektrodových reakcích, naopak při vyšších teplotách dochází k nadměrnému vysychání membrány, které způsobuje pokles vodivosti, a to je příčinou nadměrných ztrát.

Jako optimální teplota metody hot-press byla vzhledem k výsledkům určena teplota 110 °C pro membránu Fumapem® FS-720 a 115 °C pro membránu Fumapem® F-940. Obě membrány jsou zhotoveny ze stejného ionomeru, který má teplotu skelného přechodu v rozmezí 110-115°C.

Pro tvorbu optimálního třífázového kontaktu je nutné pracovat právě v oblasti skelného přechodu, kdy dochází k ideálnímu propojení membrány a katalytické vrstvy nanesené na elektrodě.

Při optimalizaci velikosti přítlaku, aplikovaných na MEA s oběma typy membrán, byl určen tlak pracovních plynů 300 kPa, což odpovídá síle 593 N a přítlaku 95 $N \cdot cm^{-2}$. U MEA připravených za nízkých tlaků docházelo k delaminaci jednotlivých vrstev. Při použití příliš vysokých tlaků docházelo nejprve k zatlačení části katalytických částic do ionomeru membrány, přičemž další zvýšení tlaku vedlo ke zborcení plynově difúzní vrstvy. V obou příkladech došlo ke zhoršení přívodu reaktantu a odvodu reakčních produktů, stejně jako k poklesu výkonu v důsledku zániku části třífázových kontaktu.

Z výsledků optimalizace doby lisování vyplývá jako optimální doba 5 minut pro oba typy membrán. Tato doba je zapříčiněna relativně nižší tepelnou vodivostí ionomeru membrány, stejně jako porézním charakterem uhlíkové plynově difúzní vrstvy.

Závěr

Během experimentu byly sestaveny palivové články typu PEM, které obsahovaly MEA sestavené za různých podmínek. Pro přípravu MEA byli využity komerčně dostupné elektrody a membrány o tloušťkách 15 μm a 30 μm.

Při vyšších teplotách, než je optimální, dochází k nadměrnému změknutí membrány v důsledku změny semi-krystalické struktury na plně amorfní. Naopak při nízkých teplotách nedochází k dostatečnému změknutí membrány a vzniku kvalitnímu třífázovému kontaktu.

Při nižších tlacích pracovního plynu, než je optimální, nedochází k ideálnímu slisování, naopak při vyšších tlacích dochází k zborcení struktury elektrody a vtlačení části katalytických částic do membrány.

Optimální doby lisování 5 minut je dostačující pro rovnoměrné prohřátí MEA v celém jejím objemu.

Poděkování

Ing. Jakubu Mališovi, Ph.D. za seznámení s vodíkovými technologiemi, poskytnuté rady, čas a trpělivost.

Tento výzkum byl financován v rámci projektu „Palivové články s nízkým obsahem platiny“ registrovaným pod číslem CZ.02.2.01/0.0/0.0/16_025/0007414.

Literatura

[1] Di-Jia Liu Hydrogen Storage and Fuel Cells. **2018**, *1924* (1), 020008.

[2] Hulst, N. The clean hydrogen future has already begun. [Online] **2019**. https://www.iea.org/newsroom/news/2019/april/the-clean-hydrogen-future-has-already-begun.html (accessed April 23, 2019).

CHARAKTERIZACE PERFLUOROVANÝCH SULFONOVANÝCH MEMBRÁN

Jan Křenovský, Jakub Mališ

VŠCHT Praha, Ústav anorganické technologie, Technická 5, Dejvice, 166 28 Praha 6
krenovsj@vscht.cz

Úvod

V současné době již lze zakoupit automobily využívající jako palivo vodík od několika světových výrobců. Palivové články představují zajímavou technologii, která umožňuje konverzi chemické energie paliva na elektrickou energii s vysokou účinností, bez produkce látek škodlivých lidskému zdraví a životnímu prostředí. Výraznějšímu rozšíření do běžného užívání však brání nedostatečná síť pro distribuci paliva a vysoká pořizovací cena v porovnání s automobily s klasickým spalovacím motorem. Využití speciálních komponent, jako jsou například perflourované sulfonované membrány, či elektrody s katalyzátory na bázi platinových kovů významně zvyšuje cenu palivového článku. V případě platiny a platinových kovů představuje limitující faktor pro maximální počet aplikací, které lze zavést do praxe [1].

Vysoká účinnost palivového článku, je snižována nežádoucími jevy, jako jsou aktivační a koncentrační polarizace. Značnou část ohmického odporu palivového článku vedoucího k napěťovým ztrátám na pracujícím článku pak představuje odpor membrány. Jeho hodnotu lze snížit použitím membrán s vyšší koncentrací funkčních skupin, nebo minimalizací jejich tloušťky. V současné době existuje celá řada výrobců membrán, kdy v některých případech se jedná již o zavedené výrobce, jejichž výrobky jsou dobře známy a v jiných případech se jedná o zcela nové dodavatele, kteří o svých membránách neposkytují mnoho informací. Znalost parametrů jednotlivých membrán je důležitá pro jejich úspěšnou aplikaci v technologii palivových článků a při optimalizaci výkonu celého zařízení [2].

Experimentální část

Pro účely této práce byly použity komerčně dostupné membrány. Membrány byly dodávané pod označením Fumapem® (Fumatech, Německo) jednalo se o dva typy: Fumapem® FS-715 o tloušťce 15 μm a Fumapem® F-940 o tloušťce 30 μm. Dalším dodavatelem byla firma DuPont® (USA), která dodává membrány pod označením Nafion® 117 o tloušťce 180 μm, Nafion® 211 o tloušťce 25 μm a Nafion® 212 o tloušťce 50 μm. Posledním dodavatelem byla firma Shandong Dongyue Future Hydrogen Energy Matrerials (DY) (Čína) která vyrábí membrány DMR100 o tloušťce 15 μm.

Jednotlivé membrány byly aktivovány pomocí standardizovaného aktivačního postupu [3], kdy docházelo k výměně kationtů na funkční skupině za proton. Aktivovaným membránám byla následně měřená podélná vodivost, kdy vlastní měření probíhalo v temperované cele, přičemž membrána byla po celou dobu plně hydratována. Měření probíhalo metodou elektrochemické, impedanční spektroskopie ve čtyřelektrodovém zapojení na LRC můstku (Rhode & Schwarz, ČR).

Iontově výměnná kapacita byla měřena titarční metodou. Vzorek membrány v protonovém cyklu byl vložen do 20 cm^3 roztoku NaCl o koncentraci 0,1 mol dm^{-3} po dobu 60-ti minut. Kyselina chlorovodíková, která vznikla iontovou výměnou protonů za Na^+ byla následně ztitrována roztokem

0,01 mol dm^{-3} hydroxidu sodného. Ze získaných dat byla následně dopočítána iontově výměnná kapacita.

Membrány představují polymerní materiál, kdy jedním z důležitých parametrů všech polymerů je teplota skleného přechodu. Hodnota této veličiny, byla měřena metodou diferenční skenovací kalorimetrie (SenSys Evo, USA).

Výsledky

Na základě provedených experimentů byly stanoveny všechny studované parametry. U všech membrán byla patrná rostoucí iontová vodivost spolu s teplotou, kdy tento parametr souvisí s rostoucí mobilitou funkčních skupin za vyšší teploty. Překvapivým zjištěním byla výrazně nižší vodivost u membrány Fumapem® F-940, která byla takřka poloviční v porovnání s ostatními membránami. U membrán dodávaných firnou DuPont, tento jev zaznamenán nebyl. Nejedná se tak o vliv tloušťky membrány, jak by se na první pohled mohlo zdát, ale o vlastnost ionomeru použitého k výrobě.

Výše uvedený předpoklad podporovalo zjištění, že membrána Fumapem® F-940 měla nejnižší iontově výměnnou kapacitu, avšak v tomto případě byla hodnota iontově výměnné kapacity pouze o něco málo nižší než u ostatních membrán. Pravděpodobnou příčinou tohoto jevu, je špatná vnitřní struktura membrány, která neumožňuje optimální tvorbu vodivých spojení celou membránou.

Na základě dat z diferenční skenovací kalorimetrie, bylo zjištěno, že membrány dodávané firmami DuPont a DY měli hodnoty skelného přechodu podobné, pohybující se v rozmezí 123 – 126°C. V případě membrán dodaných firmou Fumatech® byla teplota skelného přechodu výrazně nižší, přičemž dosahovala hodnoty 110 – 111°C.

Závěr

Ze získaných dat je patrné, že pro dobrou vodivost membrány není klíčovým parametrem její iontově výměnná kapacita, ale schopnost tvořit iontově vodivá spojení skrz celou tloušťku membrány. Slepá propojení sice zvyšují celkovou iontově výměnnou kapacitu, avšak nepřispívají k iontové vodivosti.

Velice důležitým parametrem je teplota skleného přechodu, který ovlivňuje postup při skládání vlastního palivového článku. Studované membrány vykazovaly dvě rozmezí skelných přechodů, která musí být brány do úvahu při dalším zpracování membrán.

Poděkování

Tento výzkum byl financován v rámci projektu „Palivové články s nízkým obsahem platiny“ registrovaným pod číslem CZ.02.2.01/0.0/0.0/16_025/0007414.

Literatura

[1] Steele Brian, Nature, **2001**, 414 (6861), 345-352.

[2] Subianto Surya, Journal of Power Sources **2013**, 233, 216-230.

[3] Malis Jakub, International Journal of Hydrogen Energy, **2016**, 4 (41), 2177-2188.

CHARAKTERIZÁCIA BIOMAKROMOLEKÚL ELEKTROCHEMICKÝMI METÓDAMI

Olívia Dakošová, Miroslav Gál

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

dakos.olivia2@gmail.com

Úvod

Kyselina hyalurónová (HA=hyaluronic acid) je karbohydrát, presnejšie je to mukopolysacharid, ktorý sa prirodzene vyskytuje vo všetkých živých organizmoch. HA sa nachádza hlavne v extracelulárnej matrici a pericelulárnej matrici, ale tiež sa zistilo, že sa vyskytuje aj intracelulárne [1].

Jej funkciou v tele je okrem iného aj viazanie vody a mazanie pohyblivých časti tela, ako sú kĺby a svaly. Konzistencia HA umožňuje jej použitie v produktoch starostlivosti o pleť ako vynikajúci hydratačný krém. Kyselina hyalurónová je jednou z najvýznamnejších hydrofilných molekúl v prírode. Vďaka jedinečnej viskoelastickej povahe HA spolu s jej biokompatibilitou a neimunogénnosťou (samy o sebe nevyvolávajú imunitnú odpoveď) využívajú ju v mnohých lekárskych aplikáciách, vrátane doplnenie kĺbovej tekutiny pri artritíde (zápalové poškodeniu kĺbov - napr. reuma), ako chirurgická pomôcka pri operácii oka a na uľahčenie hojenia a regenerácie chirurgických rán [2-6].

V tejto práci sa budeme zaoberať základným štúdiom adsorpčno- desorpčného správania sa HA na povrchu ortuťovej kvapkovej elektródy. Z dostupnej literatúry je zrejmé, že elektrochémia zatiaľ nebola použitá na charakterizáciu HA avšak z vlastnosti HA je možné predpokladať zaujímavé správanie sa na nabitom povrchu elektródy.

Experimentálna časť

Všetky elektrochemické merania sa uskutočnili s použitím elektrochemického prístroja PGSTAT 302N od Metrohm (Švajčiarsko). V trojelektródovom zapojení bola pracovnou elektródou visiaca ortuťová kvapková elektróda (HMDE), referenčnou elektródou argentochloridová elektróda (Ag|AgCl|3 M KCl) a pomocnou elektródou platinový drôt. Vzorky HA boli najprv adsorbované na HMDE pri potenciáli EA (akumulačný potenciál) po dobu tA (akumulačný čas) a následne zmerané pomocou AC voltamperometrie pri rôznych frekvenciách (10 Hz, 32 Hz, 64 Hz, 128 Hz, 160 Hz, 240 Hz), amplitúde striedavého signálu 10 mV. AC voltamperogramy boli merané v potenciálovom rozsahu od -0,05 V do -1,8 V. Ako základný elektrolyt sa používal 0,1 M acetátový pufor s pH=2,7, pH=3,8, pH=4,7, pH=5,8. Vzorky HA boli dodané od fy Contipro (Česká republika), ostatné chemikálie pochádzali od Sigma-Aldrich (Nemecko). V našom meraní sme použili kyselinu hyalurónovú typu HA6AN. V tomto označení HA zodpovedá kyseline hyalurónovej, celé číslo (v rozsahu 3-18) predstavuje počet monosacharidových jednotiek a symbol AN popisuje stavebné bloky na koncoch oligosacharidových reťazcov (môžu byť aj AA,NN,NA).

Výsledky a diskusia

Ako prvé sme preštudovali vplyv pH základného elektrolytu a zistili sme, že pri pH=2,7 všetky zvyšky HA sú protonizované a pri pH=5,8 sú všetky deprotonizovné, nepozorujeme veľké zmeny na AC voltamperograme. Ak pH zvýšime na úroveň pKa (3,8 a 4,7) pozorujeme výrazné zmeny na AC voltamperograme v potenciálovom rozsahu kladne nabitého povrchu elektródy až po PZC (potential

of zero charge) eventuálne mierne za (-0,05 po -0,45). V prípade pH=3,8 sa objavili ďalšie píky ktoré boli spôsobene reorientáciou na povrchu elektródy.

Koncentrácia ma výraznejší vplyv len pri pH=2,7, oveľa menej výrazný pri pH=5,8 a žiadny vplyv pri pH=3,8 a pH=4,7. Je to dané tým, že pri pH=2,7 sú všetky zvyšky HA protonizované, pri pH=5,8 všetky deprotonizované a pri ostatných pH sa pravdepodobne nachádzajú obidve formy.

Posledným čiastkovým cieľom bolo preštudovať vplyv frekvencie. Zistili sme, že vkladanie striedavého napätia nemá výrazný vplyv na tvar kriviek. Odchýlky sú opäť najlepšie pozorované pri pH=3,8 a pH=4,7, kde vlastne s rastúcou frekvenciou striedavého napätia pozorujeme výraznejší pokles minima na krivke závislosti prúdu od potenciálu.

Záver

Z dostupnej literatúry nie sú známe žiadne elektrochemické merania HA, preto cieľom tejto práce bolo začať pilotný výskum. Ako čiastkové ciele sme si zvolili zmenu koncentrácie, pH a frekvencie. Začali sme meranie s krátkymi reťazcami, pretože čím dlhší reťazec, tým väčšie komplikácie môžeme očakávať. Pozorovaná výrazná závislosť adsorpčno-desorpčného správania sa HA v okolí potenciálu nulového náboja a pri veľmi nízkych pozitívnych potenciáloch ortuťovej kvapkovej elektródy naznačuje, že negatívny náboj HA hrá dôležitú úlohu pri interakciách HA s elektródou. Desorpcia HA pri negatívnych potenciáloch je v súlade s týmto predpokladom. Je možné predpokladať závislosť na dĺžke a koncovke HA. Z výsledkov jednoznačne vyplýva, že tieto pilotné merania ukazujú veľký potenciál.

Poďakovanie

Táto práca bola finančne podporená grantom Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-17-0149.

Literatúra

[1] Balazs, E.A.; Laurent, T.C.; Jeanloz, R.W. Biochem. J. **1986**, 235, 903.

[2] Neo, H.; Ishimaru, J.I.; Kurita, K.; Goss, A.N. J. Oral. Maxil. Surg. **1997**, 55, 1114–1119.

[3] Fojta M. Electroanal. **2002**, 21, 1449-1463.

[4] Barbucci, R.; Lamponi, S.; Borzacchiello, A.; Ambrosio, L.; Fini, M.; Torricelli, P.; Giardino, R. Biomaterials. **2002**, 23, 4503–4513.

[5] Uthman, I.; Raynauld, J.P.; Haraoui, B. Postgrad. Med. J. **2003**, 79, 449–453.

[6] Medina, J.M.; Thomas, A.; Denegar, C.R. J. Fam. Practice. **2006**, 8, 667–675.

ELEKTROCHEMICKÁ ODOZVA VYBRANÝCH PROTEÍNOV NA POVRCHU ORTUŤOVEJ ELEKTRÓDY

Eva Melníková[1], Nasim Izadi [2,3], Miroslav Gál[1], Veronika Ostatná[2]

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

[2] Biofyzikálny inštitút Českej akadémie vied, Královopolská 135, 61265 Brno, Česká republika

[3]Oddelenie experimentálnej biológie, Prírodovedecká fakulta, Masaryková Univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno Česká republika

eva.melnikova@stuba.sk

Úvod

Aminokyselinové zloženie proteínov a štruktúra majú výrazný vplyv na elektrochemickú odozvu proteínov. Pre elektrochemickú odozvu proteínov na ortuťových elektródach je kľúčová prítomnosť cysteínových zvyškov, ktoré majú vysokú afinitu k ortuti a ochotne s ňou reagujú za vzniku Hg-S väzby, ktorá je elektrochemicky redukovateľná [1]. Elektrochemicky môžeme taktiež sledovať katalytickú reakciu vylučovania vodíka tzv. pík H, ktorú katalyzujú aminokyseliny obsahujúce labilný protón [2]. Pomocou vysoko citlivej elektrochemickej metódy - chronopotenciometrie konštantným prúdom vieme, detegovať pík H [3].

Výsledky a diskusia

V tejto práci sme sledovali elektrochemickú odozvu piatich proteínov pomocou chronopotenciometrie konštantným prúdom a AC voltampérometrie. Proteíny sa líšili vo veľkosti, v aminokyselinovom zložení a rozdielnom izoelektrickom bode. Z výsledkov chronopotenciometrických meraní sme vytvorili závislosti výšky, plochy a potenciálu vývoja píkov H od akumulačných potenciálov. Pomocou závislosti sme ukázali, že výška a potenciál píkov H sa líšia pre proteíny obsahujúce cysteín v molekule. Pomocou AC voltamperometrie sme sledovali adsorpčno – desorpčné správanie. Výsledky potvrdili, že proteíny boli v adsorbovanom stave v rozmedzí potenciálov od 0 V po - 1,3 V. Pík pri potenciáli - 0,6 V (pre proteíny obsahujúce cysteín) zodpovedá reaorientácii proteínu po redukcii Hg-S väzby. Výška tohto píku korešponduje s obsahom cysteínových zvyškov v proteínoch.

Záver

Pík H proteínov obsahujúcich cysteín sa nachádzal pri menej negatívnych potenciáloch v porovnaní s proteínmi neobsahujúcimi cysteínový zvyšok, čo naznačuje efektívnejší vývoj vodíka. Závislosti na akumulačnom potenciáli ukazujú, že výška a potenciál vývoja píkov H sa líšia v závislosti od akumulačného potenciálu v porovnaní s plochou píku H, ktorá sa takmer nemení. Z týchto závislostí je možné odhadnúť obsah elektroaktívnych

aminokyselinových zvyškov (najmä zvyškov Cys) a ich schopnosť katalyzovať vylučovanie vodíka. Kyslé a zásadité proteíny, ktoré neobsahujú Cys, môžu byť tiež rozpoznané kvôli odlišnej reakcii CPS po ich adsorpcii na nabité rozhranie.

Poďakovanie

Táto práca bola finančne podporená grantom Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-17-0149 a vďaka realizácii projektu 18-18154S Grantovej agentúre Českej republiky.

Literatúra

[1] Vacek, J.; Novák, D.; Zatloukalová, M. Chemické listy. **2017**, 111, 430-438.

[2] Dorčák, V.; Ostatná,V.; Paleček, E. Electrochem. Commun. **2015**, 27, 910-916.

[3] Heyrovský, M. Perspectives in bioanalysis. **2005**, 657-680.

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE MEMBRÁN NA BÁZÍ PERFLUOROVANÝCH POLYMERŮ

Kirill Iablochkin

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

Iablochk@vscht.cz

Úvod:

Bioplyn je jedním z alternativních zdrojů energie. Biometan vyrobený z bioplynu lze použít jak pro výrobu energie, tak i v chemickém průmyslu. Pro úpravu bioplynu na biometan lze použít řadu separačních technik. Absorpce a adsorpce jsou účinnými technikami, ale vyžadují velké množství energie a větší prostor pro zařízení. Membránová separace, vzhledem ke své nižší energetické a prostorové náročnosti představuje konkurenceschopnou alternativu k těmto klasickým separačním metodám. Vývoj nových membránových materiálů s vysokou separační účinností a zároveň vysokou chemickou, termickou a mechanickou odolností je zájmem řady průmyslových výrobců.

Cílem této práce byla příprava a charakterizace membrán se smíšenou matricí (na bázi polymeru Hyflon AD 60 a částic UiO-66 a MXenu) vhodných pro separaci CO_2 z bioplynu. Připravené membrány byly následně charakterizovány pomocí metod termogravimetrie (TGA), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), rastrovací skenovací mikroskopie (SEM) a permeačních metod v binární směsi CO_2/CH_4. Permeabilita a selektivita byly určeny pomocí permeačních měření při různých podmínkách (složení, tlak).

Experimentální část:

Příprava membrán byla uskutečněna v několika krocích. Prvním krokem byla příprava 7% roztoku Hyflonu v rozpouštědle Novek 7500 (výrobce 3M). Rozpouštění bylo realizováno za stálého míchání na magnetickém míchadle po dobu 24 hodin. Vzniklý roztok Hyflonu byl následně vylit do čisté Petriho misky umístěné na vodorovné desce, z důvodu dosažení membrány s rovnoměrnou tloušťkou. V uvedeném stavu bylo rozpouštědlo odpařováno za laboratorních podmínek (23 °C, vlhkost 70 %) po dobu 24 hodin. Pro lepší odlepení membrány ode dna Petriho misky byl použít metanol.

V případě přípravy membrán se smíšenou matricí, bylo do již připraveného roztoku Hyflonu přidáno požadované množství částic UiO-66 a MXenu.

Následně, byly všechny membrány upraveny pro permeační měření.

Výsledky a diskuze:

Připravené membrány se smíšenou matricí byly charakterizovány pomocí binárních (CO_2/CH_4) permeačních měření. Byl sledován vliv složení vstupní směsi a tlaku na permeabilitu jednotlivých složek a separační faktor. Efekt těchto parametrů byl sledován v závislosti na použitém plnivu (UiO-66, MXen) a jeho množství v připravené kompozitní membráně. U připravených membrán byl také sledován vliv přídavku plniva na strukturu membrány a její tepelnou stabilitu. Z naměřených hodnot bylo zjištěno, že přídavek plniva měl pozitivní vliv na permeabilitu složek

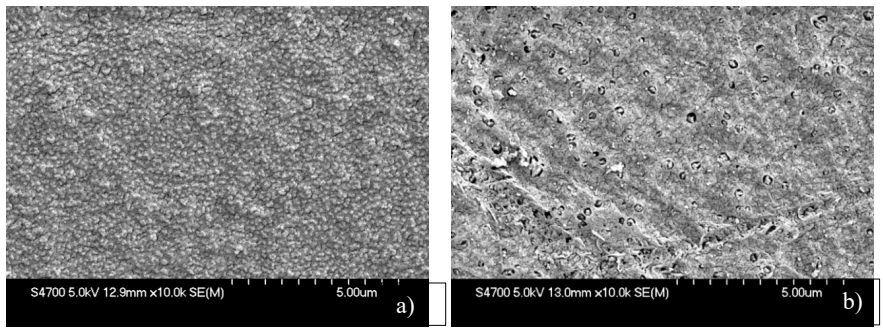
ve všech sledovaných případech. Např. při složení vstupní směsi CO_2/CH_4 3:1 a tlaku na nástřikové straně 2 bar přídavek 1 % MXenu zvýšil permeabilitu CO_2 oproti čisté polymerní membráně přibližně o 30 %. V případě MMM na bázi UiO-66 byl efekt přídavku výraznější, neboť při 10 % UiO-66 v polymerní matrici byl nárůst permeability CO_2 až 50 %, při 15 % UiO-66 okolo 55 % a při 20 % UiO-66 až 75 % při obdobné nebo lepší selektivitě k CO_2.

Z termogravimetrické analýzy bylo zjištěno, že rozkladná teplota membrány z čistého polymeru Hyflon AD60 je 449 ºC. Přídavkem malého množství částic MXenu (1 hm. %) nebylo dosaženo výrazného posunu rozkladné teploty oproti čistému Hyflonu AD60. Přídavek 10 % UiO-66 zvyšuje rozkladnou teplotu oproti čistému Hyflonu o 16 °C (odpovídající teplota rozkladu je 465 °C), přídavek 15 % UiO-66 o 19 °C (468 °C) a přídavek 20 % UiO-66 o 24 °C (473 °C), což ukazuje na dobrou interakci mezi polymerem a částicemi plniva.

Závěr:

V důsledku použití rozpouštědla Novek 7500 (výrobce 3M) se podařilo připravit polymerní membránu Hyflon AD 60 s vysokou mechanickou odolností, která při stejné selektivitě vykazovala 2x větší permeabilitu, než membrány na bázi Hyflon AD 60 uváděné v odborné literatuře, kde bylo použito rozpouštědlo Galden HT 55. Připravené membrány se smíšenou matricí vykazovaly ve všech případech vyšší permeabilitu než membrány z čistého polymeru při zachování obdobné selektivity. U membrán s UiO-66 bylo dosaženo vyšších permeabilit než u membrán s plnivem MXen. Rostoucí přídavek UiO-66 zvyšoval permeabilitu, ale současně docházelo, ke zhoršení mechanických vlastností membrány. Nejlepší separační výsledky byly dosaženy u membrány Hyflon AD 60 s 20 % UiO-66. Permeabilita CO_2 při poměru CO_2/CH_4 1:1 a tlaku 2 bar byla 676,2 Barrer a selektivita 13,3. Naopak mechanické vlastnosti této membrány byly nejhorší, membrána byla velice křehká a těžko se s ní pracovalo.

Výsledky měření potvrdily, že se vzrůstajícím přídavkem částic, jak UiO-66 tak i MXenu, vzrůstala permeabilita membrán při zachování původní selektivity. Při větším přídavku plniva však docházelo ke snížení mechanické stability membrán. Na **obr.1** jsou uvedeny snímky povrchu membrán obsahující UiO-66, ze kterých je patrná rovnoměrná distribuce částic.



Obr.1 Snímky povrchu membrán (zvětšeny 10000x) a) Hyflon AD 60 UiO-66 (15 %) b) Hyflon AD 60 UiO-66 (20 %)

Poděkováni:

Část této práce byla realizována v rámci OP Praha – Konkurenceschopnost (CZ.2.16/3.1.00/24501) a "Národního programu udržitelnosti " (NPU I LO1613 MSMT-43760/2015).
Chtěl bych poděkovat Dr. Ing. Vlastimilu Fílovi za rady, odborné konzultace a řešení technických problémů.

ELEKTROCHEMICKÁ VÝROBA VODÍKA

Maximilián Pálffy, Ján Híveš

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 81237, Bratislava

maxo.palffy@gmail.com

Úvod

Elektrolýza vody predstavuje nádejný smer flexibilnej a efektívnej konverzie energie z obnoviteľných zdrojov. V rámci tejto práce sú diskutované rôzne alternatívne spôsoby výroby vodíka. Vodík získaný elektrolýzou môže byť pridávaný do zemného plynu a využitý ako zdroj tepelnej energie. Praktický príklad výpočtu prídavku vodíka do zemného plynu nám ukazuje výhody prídavku vodíka pri výrobe elektrickej energie. Tradičné fosílne zdroje používané pri výrobe elektrickej energie sú v ostatných štyridsiatich rokoch nahrádzané alternatívnymi zdrojmi energie ako sú slnko, vietor a voda. Táto skutočnosť významne zvyšuje záujem o technológie uskladňovanie a premeny energie. To je tiež hlavným dôvodom rýchleho rozvoja systémov palivových článkov

Svet sa stáva čoraz viac závislý na elektrickej energií, ktorá sa v súčasnosti vyrába majoritne v elektrárňach spaľujúcich fosílne palivá. Fosílne palivá ako ropa, zemný plyn, uhlie sprevádzajú dve zásadné komplikácie. Prvou z nich je ich obmedzená zásoba. Odhaduje sa, že v horizonte niekoľko desiatok rokov môže dôjsť k úplnému vyčerpaniu zemských zásob fosílnych palív. Druhu komplikáciou je produkcia nadmerného množstva skleníkových plynov, najmä CO_2, spojená s ich spaľovaním. Preto ľudstvo vyvíja technológie, ktoré budú menej zaťažovať životné prostredie. Životné prostredie a ekológia sa za posledné roky dostáva na popredné priečky v diskusiách či už zákonodarne činných orgánov, alebo rôznych vedeckých konferenciách.

Záver

Je dôležité poznamenať, že vodík je len nosičom energie. Preto je elektrolýza len tak ekologická ako je primárny zdroj elektrickej energie, ktorý napája samotný elektrolyzér.

V súčasnosti sa stále veľká väčšina vodíka vyrába z metánu a vyrobený vodík sa používa na iné účely ako nosič energie. Avšak technológia sa neustále vyvíja a posúva vpred a tak isto sa zvyšuje potreba ľudstva nájsť náhradu za fosílne palivá. Preto vidím v elektrolýze vody, ktorá je viazaná na ekologický zdroj elektrickej energie, ako jednu z možností budúcnosti.

Literatúra

[1] Balajka, J. *Vodík a iné nové nosiče energie.* Bratislava: Alfa, **1982**. 303.

[2] Sorensen, B. *Hydrogen and Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier Science, **2011**, 512.

[3] Kameš, J. *Vodík - alternativní palivo*. Praha: CVUT, **2008**. 283

[4] Brestovič, T. Výroba a uskladnenie vodíka: Strojnícka fakulta TU v Košiciach, **2015**, 136. I

SPEKTROSKOPIA ORGANICKO-ANORGANICKÝCH PEROVSKITOVÝCH ŠTRUKTÚR PRE FOTOVOLTICKÉ ČLÁNKY

Tatiana Vojteková[1], Eva Noskovičová[1,2] Dušan Lorenc[1,2] Dušan Velič[1,2]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Ilkovičova 6, 84215, Slovenská republika
[2]Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 84104, Bratislava, Slovenská republika

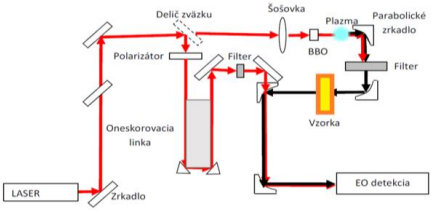
tatiana.vojtekova@gmail.com

Úvod

Organokovové halogenidové perovskity sú polovodivé kryštály s dobrými vlastnosťami pre fotovoltické aplikáce. Skladajú sa z organického katiónu $CH_3NH_3^+$, anorganického katiónu Pb^{2+}, Sn^{2+} a halogenidového aniónu I^-, Cl^-, Br^-. Najznámejší typ je $CH_3NH_3PbI_3$. Z hľadiska elektrickej vodivosti látok je významná poloha najvyššie obsadeného (valenčného) a najnižšieho neobsadeného (vodivostného) pásu. Energia zakázaného pásu sa zmenšuje s rastúcim rozmerom, čo je výhodné pre prípravu fotovoltického článku. V súčasnosti sa perovskity využívajú ako absorbéry svetla vo fotovoltických článkoch a ich účinnosť premeny energie vzrástla nad 20%, čo je porovnateľné s efektivitou kryštalických kremíkových solárnych článkov, s hodnotou 25%.

Experimentálna časť

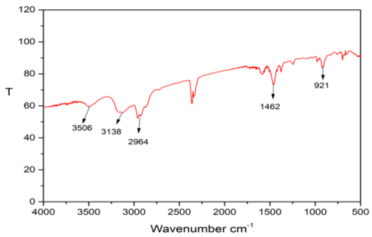
Pre určenie charakteristických vibračných módov perovskitu bola použitá infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FT-IR). Príprava tenkej vrstvy perovskitu bola vykonaná jednokrokovou metódou v dusíkovej atmosfére. Terahertzová spektroskopia v časovej doméne (THz-TDS) sa používa na zistenie dielektrických a vodivostných vlastností rôznych typov materiálov. THz žiarenie vzniká interakciou výstupného žiarenia lasera (800nm) s jeho žiarením generovaným v nelineárnom kryštáli, s tzv. druhou harmonickou frekvenciou s vlnovou dĺžkou 400 nm pri ich fázovom posune. Následne sú odfiltrované ostatné frekvencie žiarenia a do ohniska sfokusovaného lúča sa umiestni vzorka. Druhá časť laserového lúča je na začiatku oddelená polopriepustným zrkadlom a slúži na zosnímanie priebehu THz spektra. Obidva lúče následne dopadajú na nelineárny kryštál, kde nastáva elektro-optická detekcia.



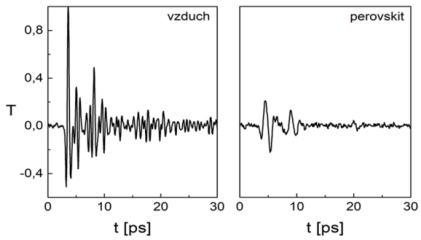
Obr.1. Experimentálne usporiadanie terahertzovej spektroskopie v časovej doméne

Výsledky a diskusia

V infračervenom spektre boli určené charakteristické vibračné módy vzorky perovskitu. Valenčné vibrácie N-H väzieb boli aktívne pri 3506 cm^{-1} a 3138 cm^{-1}. Pre C-H väzby boli pozorované valenčné vibrácie pri 2964 cm^{-1}. Deformačné vibrácie „wagging" a „rocking" NH_3 a CH_3 skupín zodpovedali vlnočtom s maximami pri 1462 cm^{-1} a 921 cm^{-1}. V THz-TDS spektrách boli porovnané transmisné spektrá THz žiarenia referencie (vzduch) a vzorky, pričom zníženie amplitúdy v prípade vzorky pozorujeme v dôsledku absorpcie THz žiarenia perovskitom. Na pokles amplitúdy vplýva aj hrúbka vrstvy, ktorá bola pri našej vzorke 0,05 mm. Zo zmeny fázy v čase sme dostali informáciu o zmene indexu lomu perovskitu voči referencii.



Obr.2. Infračervené spektrum perovskitu



Obr.3. THz-TDS spektrá-porovnanie referencie a vzorky

Záver

Kvapkanou jednokrokovou metódou bola pripravená a potvrdená vzniknutá perovskitová štruktúra s použitými prekurzormi. Vibračné módy v spektre korešpondujú s inými dostupnými meraniami, čo ukazuje na prítomnosť perovskitu vo vzorke. V THz-TDS meraniach je ďalším krokom spraviť viaceré série takýchto meraní a získať absorpčný koeficient a index lomu v terahertzovej oblasti, čo v konečnom dôsledku umožní lepšie pochopiť a charakterizovať perovskitové materiály pre ich potenciál vo využití v solárnych článkoch.

Poďakovanie
Práca vznikla za podpory grantu APVV-15-0201a VEGA 1/0400/16.

Literatúra

[1] Grätzel, M. The light and shade of perovskite solar cells. Nat. Mater. 13.9, 2014, 838-842

[2] Xing, G., et al. Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic $CH_3NH_3PbI_3$. Science 342.6156, 2013, 344-347

[3] Mitzi, D.B., Field, C.A., Harrison, W.T.A., Guloy A.M. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. Nature 1994, 369; 467-469

VYUŽITIE ARTROSKOPU V MEDICÍNE

Katarína Svobodová[1,2], Mariana Beňová[1]

[1]Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 1, 010 26 Žilina
[2]Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave, Radlinského 9, 81237 Bratislava

svoboda.katarina@gmail.com

Úvod

Predkladaná práca sa zaoberá využitím artroskopu v medicíne, pojednávaním o artroskope a jeho historickom vývoji a o jeho využití v dnešnej dobe. Daná práca bola tematicky členená do troch podkapitol [1-8].

Prvá časť tejto práce sa zamerala na artroskop a na základné poznatky o ňom. Zahŕňazákladnú definíciu, jeho technickú stránku, históriu, inštrumenty, zobrazovacie metódy a ich využitie pri diagnóze a následnej operácií.

Druhá kapitola pojednáva o jednotlivých druhoch operácií, kde je možné vykonať artroskopický zákrok, a to napríklad koleno či zápästie, kde sú im venované hlbšie poznatky. Spolu s poznatkami sa sumarizujú výhody a nevýhody a prípadne zdravotné komplikácie v budúcnosti.

Kapitola tretia je zasvätená zhrnutiu skúseností lekárov a pacientov so zraneniami, ktoré sa odstraňovali pomocou artroskopických metód. Špecialitou tretej kapitoly je, že tieto reálne skúsenosti, ktoré boli koncipované ako tzv. rešerš, že sa získavali z vedomostí iba od slovenských pacientov.

Výsledky

Rozsiahlym skúmaním sme študovali pokrok artroskopie na Slovensku a zistili sme, že nedošlo k výraznému posunu. Pooperačná hospitalizácia nebolo nutná ani na začiatku artroskopických operácií – kvôli čomu vlastne aj toto odvetvie vzniklo – a tak to nie je ani tieto dni. Nástroje sú však precíznejšie a vybavenie je novšie a praktickejšie.

Záver

V študovanej práci sme si priblížili, čo to artroskop vlastne je, ako sa používa, aký prekonal historický vývoj, načo sa konkrétne využíva a potvrdili sme si jeho pokrokový význam vo svete dnešnej medicíny.

Poďakovanie

Chcem touto cestou poďakovať doc. Ing. Mariane Beňovej, PhD., zo Žilinskej Univerzity v Žiline, že moju prácu poctivo a svedomito viedla a pomohla mi ju dotiahnuť až do konca.

Literatúra

[1] Cigaňák, J. .Artroskopia zápästia.Prievidza : Patria I., spol. s.r.o., **2016**. 978-80-85674-49-1.

[2] Vojtaššák, J.Ortopédia a traumatológia. Bratislava : SAP, **2006**. 8089104959.

[3] Masaryk, V..Artroskopia členka a totálna endoprotéza členka - manažment ošetrovateľskej starostlivosti u pacientov po operácií členka. Bratislava : Ján Šindléry - Tesfo, Ružomberok, **2014**. 978-80-89253-65-4.

[4] Delej, B.Artroskopia členkového kĺbu. Bratislava : SAP - Slovak Academic Press, s.r.o,**1999.** 80-88908-32-9.

[5] Delej B.Základy artroskopie. Bratislava : SAP - Slovak Academic Press, s.r.o, **1999**. 80-88908-37-X.

[6] Dungl P.Ortopedie. s.l. : Grada, **2005**. 8024705508.

[7] Zeman, P. Artroskopie kyčelního kloubu.s.l. : Maxdorf, **2016**. 978-80-7345-510-1.

[8] Delej B.História artroskopie na Slovensku. Bratislava : Vydavateľstvo Bratislava, **2003**. 80-85474-38-7.

Aplikovaná biokatalýza

ANALÝZA PRODUKCIE ALKOHOLDEHYDROGENÁZY VO *VIBRIO NATRIEGENS*

Kristína Macáková[1], Silvia Rybecká[1], Monika Chovanová[1], Eva Struhárňanská[1],Ľubica Kormanová[1], Viktor Varga[1], Zdenko Levarski[1,2], Stanislav Stuchlík[1,2]

[1]*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra molekulárnej biológie, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 845 12 Bratislava 4, Slovenská republika*

[2]*Univerzita Komenského v Bratislave, Vedecký park, Ilkovičova 8, Mlynská dolina, 845 12 Bratislava 4, Slovenská republika*
kikusamacakova@gmail.com

Úvod

Vibrio natriegens, prvýkrát popísaná v roku 1958 je nepatogénna, gram negatívna baktéria, ktorá pochádza z brakických močiarov. Hlavnou charakteristikou je vysoký obsah ribozomálnej RNA a rýchly rast, ktorý je v porovnaní s *Escherichia coli* až dvojnásobne rýchlejší, doubling time je <10 minút, vďaka čomu môžeme túto baktériu označiť ako najrýchlejšie rastúci, známy mikroorganizmus [1]. Kvôli spomenutým vlastnostiam a taktiež kvôli ľahkej kultivácii a možnosti aplikovať známe techniky zaobchádzania ako v prípade *E. coli* bola práve táto baktéria v našom experimente testovaná pri produkcii rekombinantných proteínov, konkrétne proteínu alkoholdehydrogenáza. ADH1 je široko využívaná v rôznych aplikáciách farmaceutického priemyslu. Príkladom sú tvorba antiastmatík, antitrombík, antiepileptík, alebo liekov na cholesterol a hypertenziu [2]. V našom experimente bol využitý už komerčne pripravený kmeň Vmax™ Express system ktorý funguje na báze využitia inzercie IPTG indukovateľnej T7-RNA polymerázovej kazety a obsahuje knockout väčšiny extracelulárnych nukleáz [3].

Zavedenie Vmax™ Express system do biotechnologického alebo farmaceutického priemyslu by mohlo znížiť ekonomické a časové nároky na produkciu rekombinantných proteínov. Hlavným cieľom tejto práce je priniesť nové poznatky o expresii ADH1 vo Vmax™ Express system.

Experimentálna časť

V našom experimente sme využili už komerčne upravený divoký kmeň Vmax™ Express system . Na overenie konkurencieschopnosti a efektívnosti produkcie skúmaného kmeňa bol vybraný používaný kmeň *E. coli* str. B F$^-$ *ompT gal dcm lon hsdS$_B$*($r_B^- m_B^-$) λ(DE3 [*lacI lacUV5-T7p07 ind1 sam7 nin5*]) [*malB*$^+$]$_{K-12}$(λ^S), nakoľko aj tento kmeň funguje na báze T7 expresného systému. Oba typy buniek boli transformované plazmidom pRSFDuet1ADH_CmR, ktorý niesol gén pre alkoholdehydrogénazu -ADH1. Proteín ADH1 sme produkovali pomocou baničkovej expresie pri teplote 37°C. V prípade Vmax™ Express

system sa jednalo o médium BHI+V2 salts a v prípade *E. coli* šlo o LB-Miller médium. Vzorka na stanovenie expresie bola odoberaná každú hodinu od času indukcie po dobu štyroch hodín. Každú hodinu sme odoberali aj vzorku na stanovenie nárastu biomasy, vzorky po vysušení boli vážené na analytických váhach a prepočítané na jednotky g/l. Vzorky z expresie boli rozsuspendované a neskôr sonikované. Vzorky expresie boli analyzované v SDS-PAGE. Na percentuálne vyhodnotenie zastúpenia expresie proteínu ADH1 z celkového expresného profilu buniek bol použitý program Gelanalyzer.

Výsledky a diskusia

Na základe výsledkov z Gelanalyzer sme mohli vyhodnotiť, že expresia ADH1 vo Vmax™ Express system vzhľadom na tretiu hodinu dosahovala 39,7%, priemerná tvorba biomasy bola 2,32 g/l a celková produkcia ADH1 predstavovala 92,104 g/l. Produkcia ADH1 v *E. coli* dosahovala vzhľadom na tretiu hodinu 24,5%, priemerná tvorba biomasy bola 1,25 g/l a celková produkcia ADH1 predstavovala 30,625 g/l. Z tohto môžeme vyvodiť, že produkcia ADH1 vo Vmax™ Express system je efektívnejšia ako v prípade *E. coli*. K tomuto tvrdeniu sa pripája aj fakt, že nárast do požadovanej koncentrácie k indukcii expresie bol rýchlejší, indukcia prebehla asi o 2 hodiny skôr ako indukcia kultúry *E. coli*.

Záver

O Vmax™ Express system môžeme povedať, že predstavuje sľubnú alternatívu, ktorá by mohla nahradiť široko využívanú *E. coli* v heterológnej expresii. Nielenže sa jedná o nepatogénnu a ľahko kultivovateľnú baktériu, ale hlavnou výhodou je jej krátky čas delenia a potenciálne vysoká úroveň expresie proteínov na bunku, vďaka čomu by sa mohla zvýšiť efektivita produkcie rekombinantných proteínov z hľadiska časového a taktiež aj z hľadiska ekonomického benefitu.

Poďakovanie

Príspevok je výsledkom realizácie projektov (APVV-17-0570, APVV-17-0333 a APVV-15-0466), projektu VEGA (1/0710/18), projektu „Univerzitný vedecký park Univerzity Komenského v Bratislave“ (ITMS 26240220086) a projektu BIOREKPROT (ITMS 26240220048) na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z ERDF.

Literatúra

[1] Weinstock, M. T., Hesek, E. D., Wilson, C. M., & Gibson, D. G.: Vibrio natriegens as a fast-growing host for molecular biology. *Nature methods*, **2016**, 13(10), 849.

[2] Zheng, Y. G., Yin, H. H., Yu, D. F., Chen, X., Tang, X. L., Zhang, X. J., ... & Liu, Z. Q.: Recent advances in biotechnological applications of alcohol dehydrogenases. *Applied microbiology and biotechnology*, **2017**, 101(3), 987-1001.

[3] SYNTHETIC GENOMICS 40026.: Vmax™ Express Electrocompetent Cells User Guide. Overview. Introduction, **2017**

Optimalizácia purifikácie SUMO – 2 proteínu

Terézia Vrábľová[1], Zdenko Levarski[1,2], Lucia Michaličová[1], Tomáš Rajtík[3], Lenka Levarská[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, Ilkovičova 8, 841 04 Bratislava, Slovenská republika
[3]Univerzita Komenského v Bratislave, Farmaceutická fakulta, Katedra farmakológie a toxikológie, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika

E-mailová adresa autora: terka.vrablova@gmail.com

Úvod

Sumo proteíny zaraďujeme medzi malé proteíny s veľkosti približne 10 kDa a štruktúrou sú podobné ubiquitínu. Boli identifikované vo všetkých eukaryotických organizmoch, pričom u cicavcov sú známe doposiaľ 4 izoformy (SUMO-1 až SUMO-4) [1]. Proteíny obsahujú C-terminálny diglycínový motív a vďaka nemu sú schopné posttranslačnej konjugácie s cieľovým proteínom a to vytvorením izopeptidovej väzby [2]. Daný proces sa nazýva sumoylácia alebo SUMO konjugácia a podieľa sa na regulácii biologických procesov v bunkách, ako je napríklad nukleárny transport, regulácia transkripcie, segregácia chromozómov alebo oprava DNA [3, 4].

Cieľom našej práce bolo optimalizovať proces purifikácie SUMO-2 proteínu po predošlej optimalizácii expresie proteínu v bunkách *Escherichia coli* za účelom lepšieho pochopenia štruktúry a vlastností proteínu.

Experimentálna časť

Po fermentácii buniek v 1L LB médiu, sme na disrupciu a homogenizáciu buniek využili ultrazvuk a centrifugáciu. Na optimalizáciu purifikácie sme využili nasledujúce metódy:

AFINITNÁ CHROMATOGRAFIA: Proteín solubilný v supernatante sme purifikovali pomocou metalo-chelátovej afinitnej chromatografie.

IONOMENIČOVÁ CHROMATOGRAFIA – ANEX: Keďže eluát nebol dostatočne čistý, využili sme anexovú ionomeničovou chromatografiu na kladnej matrici; nosičom bol dietyl-aminoetyl (DEAE).

HYDROXYAPATITOVÁ CHROMATOGRAFIA: Ako predposledný spôsob purifikácie sme zvolili hydroxyapatitovú chromatografiu, ktorá v princípe predstavuje zmiešaný model iónovej výmeny.

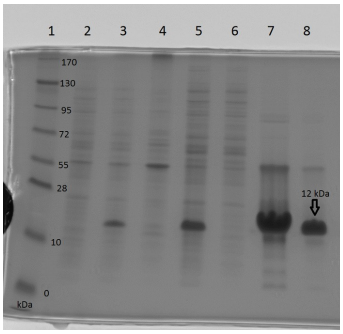
DIALÝZA: Okrem spomínaných chromatografií sme na záverečnú purifikáciu použili aj dialýzu, ktorá slúži na odstránenie nízkomolekulových chemických látok z roztoku.

WESTERN BLOT: Nakoniec sme využili Western blot pre potvrdenie prítomnosti nášho cieľového proteínu.

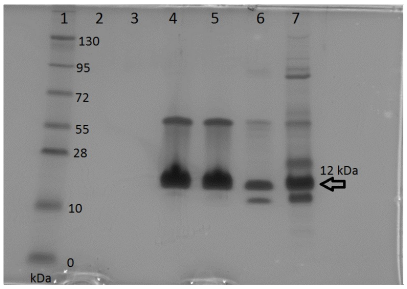
Výsledky a diskusia

Po fermentácii sme uskutočnili SDS-PAGE zo vzoriek pred indukciou expresie, poslednej odoberanej vzorky z fermentácie, peletu a supernatantu po sonikácii a zo vzoriek po IMAC t.j. flow through a elúcia. Na obrázku 1 vidíme, že expresia úspešne bežala a získali sme náš proteín v solubilnej forme. Hoci sme naprodukovali cieľový proteín, po afinitnej chromatografii nebol v dostatočnej čistote, preto sme zvolili ďalšie kroky purifikácie. Z obrázkov 2 a 3 vieme povedať, že následné typy chromatografie optimalizovali proces purifikácie, resp. elúciu nášho cieľového

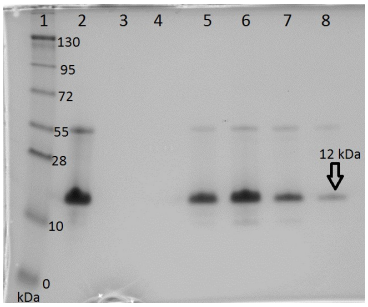
proteínu. Posledným krokom purifikácie bola dialýza, ktorou sme mohli odstrániť aj malé zvyšky solí a ďalších detergentov. Nakoniec sme uskutočnili Western blot analýzu, kde sme si pomocou protilátok potvrdili prítomnosť nášho cieľového proteínu.



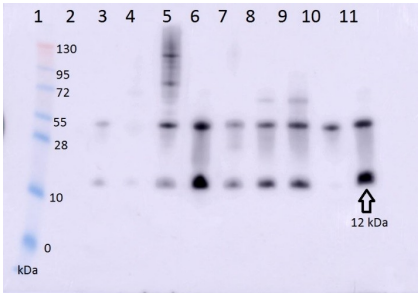
Obr. 1. SDS-PAGE po fermentácii a IMAC
1.veľkostný štandard 2.pred indukciou; 3.posledná odoberaná; 4.pelet po sonikácii; 5.supernatant po sonikácii; 6.flow through; 7.elúcia; 8.elúcia + 50%glycerol



Obr. 2. SDS-PAGE po anexovej ionomeničovej chromatografii
1.veľkostný štandard; 2. flow through; 3.wash; 4.elúcia 1; 5.elúcia 2; 6.elúcia 3; 7.elúcia 4



Obr. 3. SDS-PAGE po hydroxyapatitovej chromatografii
1.veľkostný štandard;
2.lyofilizovaný proteín;
3. flow through prvej frakcie;
4. flow through druhej frakcie;
5.elúcia 1; 6.elúcia 2; 7.elúcia3;
8.elúcia 4



Obr. 4 Wester blot
1.veľkostný štandard; 2.pred indukciou; 3.po indukcii; 4.pelet po sonikácii; 5.supernatant po sonikácii; 6. lyofilizovaný proteín; 7. wash; 8.elúcia; 9.elúcia pred dialýzou; 10.dialýza; 11.anex; 12. flow through

Záver

Využitím rôznych purifikačných metód sme dosiahli úspešnú optimalizáciu purifikácie cieľového proteínu SUMO-2 v dostatočnom množstve a optimálnej čistote.

Použitá literatúra

[1] Praefcke G. J., Hofmann K., Dohmen R. J. Cell, **2012**, 37(1), p. 23
[2] Bayer P., Arndt A., Metzger S., et al. J Mol Biol, **1998**, 280(2), p. 275
[3] Adorisio S., Fierabracci A., Muscari I., et al. J Auimm, **2017**,84, p. 21
[4] Gareau J. R., Lima C. D. Nat Rev Mol Cell Bio, **2010**, 11(12), p. 861

ENZYMATICKÁ PRÍPRAVA MALTOTRIÓZY Z PULULÁNU

Bc. Mária Pacolová, Ing. Helena Hronská, PhD., prof. Ing. Michal Rosenberg, PhD.

Ústav biotechnológie, FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava

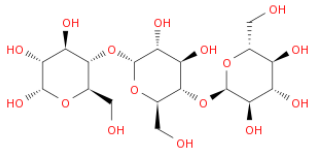
mpacolova@gmail.com

Úvod

Maltotrióza je trisacharid, ktorý má využitie v potravinárskom a farmaceutickom priemysle. Predlžuje životnosť pečiva a zvyšuje kvalitu potravín, preto sa používa pri výrobe dezertov a rôznych druhov pečiva. Maltotrióza zabraňuje retrogradácii škrobu a môže poskytnúť energiu dlhšiu dobu, čo z nej robí aktraktívnu zložku do nápojov a potravín, ktoré sú špeciálne určené pre športovcov. Takisto sa môže použiť aj ako náhrada glukózy pri intravenóznom podaní. Avšak kvôli svojej vysokej cene je jej použitie obmedzené, preto sa táto práca zaoberá enzymatickým spôsobom prípravy tohto vzácneho trisacharidu.

Teoretická časť

Maltooligosacharidy (MOS) sú oligosacharidy zvyčajne zložené z 2 až 10 α-D-glukopyranozylových jednotiek spojených výlučne s α-1,4-glykozidickými väzbami. Ide o nový typ funkčných oligosacharidov s potenciálnym využitím v potravinárskom a farmaceutickom priemysle [1]. Maltotrióza je trisacharid skladajúci sa z troch glukózových molekúl, ktoré sú spojené s α-1,4-glukozidovými väzbami (Obr. 1). Jej oficiálny názov je α-D-glukopyranozyl-(1,4)- α-D-glukopyranozyl-(1,4)-D-glukopyranóza.



Obr. 1: Štruktúra maltotriózy

Z hľadiska biotechnologickej prípravy je možné maltotriózu pripraviť zo škrobu účinkom špecifických amyláz, alebo enzymatickým štiepením pululánu pululanázou. Baktérie *Bacillus subtilis* produkujú α-amylázu, ktorá štiepi škrobové substráty prednostne na maltotriózu. Výťažky maltotriózy z amylózy s krátkym reťazcom (DP 17) boli približne 69% [2]. Podobná amyláza bola izolovaná zo *Streptomyces griseus* NA-468, ktorá úplne hydrolyzovala amylózu a produkovala 51% maltotriózy z voskového kukuričného škrobu [3]. Medzi ďalšie mikroorganizmy, ktoré obsahujú amylázy produkujúce maltotriózu patria *Chloroflexus, Natronoccus* a *Streptococcus* [4]. Z hľadiska čistoty maltotriózy však tento spôsob jej prípravy nie je vhodný, pretože obsah maltotriózy v produkte bol len 50 – 70 %.

Alternatívnym spôsobom prípravy maltotriózy je hydrolýza pululánu pululanázou, pričom sa dosiahnu podstatne vyššie výťažky požadovaného produktu. *Auerobasidium pullulans CJ001* je kmeň produkujúci pululán do kultivačného média. Tento je možné priamo hydrolyzovať účinkom pululanázy a výťažky maltotriózy dosiahli hodnoty 90-92% [5].

Experimentálna časť

Cieľom experimentálnej časti je zistiť optimálne hodnoty pH a teploty vybranej pululanázy, keďže špecifikáciu tohto enzýmu uvádza výrobca iba na škrob a nie na náš substrát – pululán. Optimalizáciu pH sme realizovali v rozmedzí pH 4,0 – 6,0. Reakcia prebiehala pri teplote 48 ºC, ktorú sme zvolili na základe literárnych údajov [5].

Experimenty zamerané na zistenie optimálnej teploty hydrolýzy pululánu použitím vybranej pululanázy v našich reakčných podmienkach sme vykonali už pri zistenej optimálnej hodnote pH. Reakcia prebiehala pri teplotách v rozmedzí 40 – 75 ºC.

Maltotrióza, ktorú sme pripravili hydrolýzou pululánu použitím komerčného enzýmu, mala nízku čistotu, preto sme potrebovali urobiť sériu purifikačných krokov s cieľom prečistiť výsledný produkt. Analýzy v priebehu týchto experimentov sme uskutočnili pomocou HPLC na kolóne Benson s Ag^{+} náplňou, ktorá nám poskytovala oveľa presnejšie údaje o priebehu enzýmovej hydrolýzy pululánu (štiepenie pululánu a tvorba vyšších maltooligosacharidov v priebehu enzýmovej hydrolýzy pululánu). Neskôr sme si pripravili väčšie množstvo roztoku maltotriózy, z ktorého sme postupne odstránili vedľajšie produkty a nečistoty, čím sa nám podarilo zvýšiť čistotu produktu na 95,2%.

Záver

Záverom je možné konštatovať, že príprava maltotriózy hydrolýzou pululánu využitím pululanázy typu I a jej následnou purifikáciou podľa navrhnutých postupov je sľubný spôsob prípravy daného trisacharidu v praxi, keďže získaný produkt sa svojou čistotou vyrovnal komerčným štandardom tejto látky.

Poďakovanie

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

Literatúra

[1] SIHUI, P. et al., Maltooligosaccharide-forming amylase: Characteristics, preparation, and application. In *Biotechnology Advances*, 2017, vol. 35, no. 5, p. 619-632

[2] TAKASAKI, Y., An Amylase Producing Maltotriose from *Bacillus subtilis.* In *Agricultural and Biological Chemistry*, 1985, vol. 49, no. 4, p. 1091-1097.

[3] WAKO, K. et al., Purification and Some Properties of a Maltotriose-producing Amylase. In *Journal of the Japanese Society of Starch Science*, 1979, vol. 26, no. 3, p. 175-181.

[4] WU, S. et al., Preparation of maltotriose by hydrolyzing of pullulan with pullulanase. In *European Food Research and Technology*, 2009, vol. 229, no. 5, p. 821-824.

[5] WU, S. J. – CHEN J., Preparation of maltotriose from fermentation broth by hydrolysis of pullulan using pullulanase. In *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 107, p. 94 -97.

BIOKATALYTICKÁ PRÍPRAVA METYLGALAKTOZIDOV

Bc. Nikoleta Senciová, Ing. Ema Ondrejková, Ing. Helena Hronská, PhD.

Ústav biotechnológie, FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava

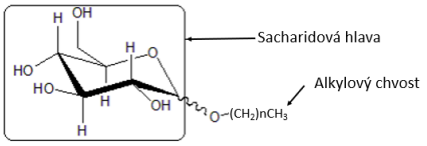
senciova.niky@gmail.com

Úvod

Metylgalaktozidy sú látky patriace do skupiny alkylglykozidov, povrchovo aktívnych, hypoalergénnych látok s antimikrobiálnou aktivitou. Aplikujú sa v čistiacich prostriedkoch, detergentoch, chemikáliách a sú účinnými solubilizačnými činidlami pre membránové proteíny. Vďaka množstvu ich pozitívnych vlastností sú ideálnou zložkou vo výrobkoch osobnej starostlivosti ako kozmetika, potraviny a liečivá. V potravinárstve zlepšujú vlastnosti varených potravín a používajú sa ako bioemulgátory v margarínoch a majonéze. Môžu byť použité ako substráty v enzymatickej syntéze glykozidov z vyšších alkoholov [1].

Teoretická časť

Alkylglykozidy sú hypoalergénne, netoxické a biologicky odbúrateľné povrchovo aktívne látky. Nie sú reaktívne v prítomnosti kyslíka a sú stabilné v alkalickom ale aj kyslom prostredí. Práve preto sú vhodnými zložkami farmaceutických výrobkov ako aj produktov osobnej starostlivosti, kozmetiky a potravín [2]. Štruktúrne sa alkylglykozidy skladajú z lipofilného alkylového chvosta s rôznou dĺžkou reťazca s nasýteným alebo nenasýteným charakterom a z hydrofilnej sacharidovej hlavy (Obr.1.1.) [3].



Obr. 1.1 Chemická štruktúra alkylglykozidov

Alkylglykozidy je možné pripraviť dvoma spôsobmi. Prvým je komerčná produkcia chemickou syntézou a druhým spôsobom je enzymatická syntéza. Chemická cesta používa Fisherovu glykozyláciu alebo metódu Koenigs-Knorr. Tak ako vo väčšine prípadov aj tu platí, že chemická syntéza má množstvo nevýhod a keďže sa alkylglykozidy používajú v potravinárstve, kozmetike a aj vo farmaceutických výrobkoch, je výhodnejšie využívať biotechnologické spôsoby ich prípravy. Na enzymatickú prípravu sa využívajú glykozidázy – hydrolytické enzýmy štiepiace glykozidové väzby za vzniku mono- alebo oligosacharidov, ktoré za určitých podmienok vykazujú aj transglykozylačné vlastnosti. Miera transglykozylácie závisí od mikrobiálneho zdroja enzýmu, teploty a pH reakčného prostredia ako aj od množstva substrátov (metanol, laktóza) a enzýmu v reakčnej zmesi. Na prípravu metylgalaktozidov sa využívajú ako substráty prirodzene sa vyskytujúce a obnoviteľné zdroje mastných alkoholov a cukrov.

Experimentálna časť

Experimentálna časť práce je zameraná na biokatalytickú prípravu metylgalaktozidov pomocou fungálnej β-galaktozidázy. Reakcie prebiehali pri teplote 30°C a hodnote pH 4,5. Optimalizované

boli koncentrácie dvoch základných substrátov transglykozylačnej reakcie – laktózy a metanolu. Po optimalizácii parametrov bol metylgalaktozid naprodukovaný v 10-litrovom reaktore a následne boli uskutočnené purifikačné experimenty s cieľom odstrániť vedľajšie produkty reakcie, pričom čistota výsledného produktu bola vyššia ako 95,0% [4].

Záver

Metylgalaktozid bol úspešne pripravený biokatalytickou reakciou transglykozyláciou metanolu a laktózy účinkom β-galaktozidázy.

Produkt s vysokou čistotou je možné následne využiť v syntéze vyšších alkylglykozidov alebo aj v ďalších aplikáciách týchto látok.

Poďakovanie

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

Literatúra

[1] Hronská, H.; Mastihuba, V.; Tokošová, S.; Rosenberg, M. Biocatal. Biotransfor. **2016,** 34(5), 219-225

[2] Vera, C.; Guerrero, C.; Wilson, L.; Illanes, A. Food Bioprod. Process. **2017**, 103, 66-75.

[3] Rather, M.Y.; Mishra, S. Sustain. Chem. Process. **2013**, 1, 7.

[4] Senciová, N. Bakalárska práca, **2019**.

PRÍPRAVA TRANS-KARVEOLU POMOCOU BAKTÉRIÍ RHODOCOCCUS SP.

Bc. Katarína Kaniaková, Ing. Dominika Šilhárová, Ing. Helena Hronská, PhD.

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

kaniakova.katarina@gmail.com

Baktérie rodu *Rhodococcus* sú metabolicky prispôsobivé aktinobaktérie bežne sa vyskytujúce v prostredí s potenciálnymi aplikáciami v bioremediáciách a biotransformáciách. Práve preto sú predmetom výskumu po celom svete. Vďačia za to ich katabolickej rôznorodosti, veľkému genómu a množstvu jedinečných enzýmov [1]. Sú schopné metabolizovať širokú škálu organických zlúčenín, medzi ktoré patria alkány s krátkym a dlhým reťazcom, halogenované, nitro-substituované, heterocyklické a polycyklické aromatické zlúčeniny [2]**.** Majú široké využitie v environmentálnom, chemickom a farmaceutickom priemysle. V súčasnosti sa priemyselne využívajú baktérie rodu *Rhodococcus* na produkciu amidov a organických kyselín z nitrilov [3]. Baktérie rodu *Rhodococcus* sú schopné transformovať aj terpény. Zaujímavým substrátom pre takéto biotransformácie je monoterpén D-limonén. Je to predovšetkým preto, že sa získava zo šupiek citrusových plodov, ktoré sa hromadia ako odpadová surovina pri výrobe ovocných nápojov. Samotný D-limonén dokážu baktérie rodu *Rhodococcus* transformovať viacerými metabolickými dráhami [4].

Jedným z možných produktov biotransformačných reakcií D-limonénu je *trans*-karveol, kde kľúčovú úlohu hrá enzým kuméndioxygenáza. Z biotechnologického hľadiska je karveol zaujímavý svojim využitím ako špeciálna chemikália, ktorá sa ďalšími enzymatickými reakciami môže transformovať na bioaktívne látky s aplikáciami v parfumérskom či farmaceutickom priemysle. Karveol patrí medzi chemopreventívne liečivá v liečbe nádorov [5].

Táto práca je venovaná mikrobiálnej produkcii *trans*-karveolu použitím baktérií rodu *Rhodococcus sp.*. Kmeň degradujúci etylbenzén v priebehu kultivácie je schopný hydroxylovať D-limonén na *trans*-karveol [6]. V experimentálnej časti práce bol skúmaný vplyv zmeny kultivačných podmienok (teplota kultivácie a aerácia) na produkciu *trans*-karveolu u kmeňa *Rhodococcus sp.* LE1 a testovali sa aj nové kmene baktérií rodu *Rhodococcus* zo zbierok mikroorganizmov na produkciu *trans*-karveolu z limonénu.

Poďakovanie
Práca bola podporená finančnými prostriedkami grantu VEGA 2/0090/16.

Literatúra

[1] Martínková, L.; Uhnáková, B.; Pátek, M.; Nešvera, J.; Kren, V. Environt. Int. **2009,** 35, 162-177.
[2] Larkin, M.; Kulakov, L.; Allen, C., Curr. Opin. Biotechnol. **2005,** 16, 282-290.
[3] Martínková, L.; Pátek, M.; Veselá, A.; Kaplan, O.; Uhnáková, B.; Nešvera, J., Catabolism of nitriles in Rhodococcus. In *Biolology of Rhodococcus*, Alvarez, H.M., Ed., Springer: Berlin-Heidelberg, **2010**, 171-206.
[4] Oberleitner, N.; Ressmann, A.; Bica, K.; Gärtner, P.; Fraaije, W.; Bornscheuer, U.; Rudroff, F.; Mihovilovic, D., Green Chem. **2016**, 19(2), 367-371.
[5] Crowell, P., Breast Cancer Res. and Treat. **1997**, 46, 191-197.

[6] Šilhárová, D. Biotransformácie D-limonenu pomocou baktérií rodu Rhodococcus sp., Diplomová práca, **2018**.

REKOMBINANTNÁ PRODUKCIA HYDROPEROXID LYÁZY A JEJ APLIKÁCIA NA PRÍPRAVU ARÓM

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

Kľúčovým prvkom v biotechnologickej výrobe rôznych látok s pridanou hodnotou sú enzýmy. Enzýmy sa ako biokatalyzátory využívajú vo forme celobunkových katalyzátorov, bunkových lyzátov, či izolovaných enzýmov. Ich použitie sa týka výroby požadovaných látok aj v priemyselnom meradle (napr. látky na úpravu potravín, pohonné látky, liečivá, detergenty, environmentálne technológie a iné), ako aj v diagnostike, pričom životné prostredie je týmito postupmi len minimálne zaťažené. V dôsledku vývoja génových a rekombinantných technológií za posledných 40 rokov, sa enzýmy, dokážu efektívne produkovať v jednoduchých systémoch, ako sú napríklad baktérie, kvasinky alebo vláknité huby[1].

Rastliny poskytujú bohatý zdroj veľkého počtu štruktúrne rozmanitých a zaujímavých látok. Medzi ne patria napr. „zelené arómy“, ktoré sa tak nazývajú práve vďaka svojej čerstvej, trávnatej a ovocnej vôni. Zelené arómy tvoria skupinu prchavých 6- alebo 9-uhlíkatých aldehydov a alkoholov. V širokej miere sa využívajú ako chuťové a vonné aditívne látky do potravín, či kozmetických výrobkov. Patria medzi najatraktívnejšie príchute v arómovom priemysle, pretože dodávajú tovaru čerstvosť a autentickosť. Sú syntetizované v lipoxygenázovej dráhe prebiehajúcej v rastlinných pletivách. V rastlinných homogenátoch sa však enzýmy potrebné na syntézu týchto prírodných aróm nachádzajú len vo veľmi nízkych koncentráciách. Prírodné zelené arómy sa bežne vyrábajú destiláciou z rastlinných olejov. Tento proces výroby je zložitý a ekonomicky i energeticky náročný a nedokáže pokryť dopyt po týchto látkach na trhu[2,3].

Táto práca bola zameraná na rekombinantnú prípravu enzýmu hydroperoxid lyáza (HPL) pomocou *Escherichia coli*. Hydroperoxid lyáza katalyzuje premenu syntetizovaných hydroperoxidov mastných kyselín na aldehydy zelených aróm a oxokyseliny. Hydroperoxid lyáza bola použitá v sérii biotransformácii, kde katalyzovala premenu 13- hydroperoxylinolénovej kyseliny na kyselinu 12-oxo-Z-9-dodekánová a *cis*-3-hexenal, ktorý spontánne izomerizuje na *trans*-2-hexenal. Sledovala sa špecifická aktivita enzýmu ako i výťažok spojenej aldehydickej frakcie vzhľadom na substrát. *Trans*-2-hexenal je látkou s vyššou pridanou hodnotou, úspešne sa používa ako antimikrobiálna látka, na zlepšenie senzorickej kvality potravín, prirodzené zachovanie farby a arómy výrobkov a v parfumerii[4].

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV- 18-0254.

Literatúra

[1] Brühlmann, F., B. Bosijokovic, C. Ullmann, a kol. (2013). "Directed evolution of a 13-hydroperoxide lyase (CYP74B) for improved process performance." Journal of Biotechnology **163**(3): 339-345.

[2] Buchholz, K., V. Kasche, U. Bornscheuer, a kol. (2005). Biocatalysts and Enzyme Technology. **206:** No pp. given.

[3] Gigot, C., M. Ongena, M.-L. Fauconnier, a kol. (2012). "Optimization and scaling up of a biotechnological synthesis of natural green leaf volatiles using Beta vulgaris hydroperoxide lyase." Process Biochemistry **47**(12): 2547-2551.
[4] Zhao, Y., S. Xu, H. Lu, a kol. (2017). "Effects of the plant volatile trans-2-hexenal on the dispersal ability, nutrient metabolism and enzymatic activities of Bursaphelenchus xylophilus." Pesticide Biochemistry and Physiology **143**: 147-153.

PRÍPRAVA PRODUKČNÉHO KMEŇA *E. COLI* ZA ÚČELOM BIOTRANSFORMÁCIE ACETOFENÓNU POMOCOU ALKOHOLDEHYDROGENÁZY Z BAKTÉRIE *RHODOCOCCUS RUBER*

Viktor Varga[1], Ľubica Kormanová[1], Andrej Minich[1], Júlia Šarkanová[2], Silvia Rybecká[1], Monika Chovanová[1], Zdenko Levarski[1,2], Stanislav Stuchlík[1,2]

[1]*Katedra molekulárnej biológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Ilkovičova 6, Bratislava 841 04, Slovenská republika*

[2]*Vedecký park, Univerzita Komenského, Ilkovičova 8, Bratislava 841 04, Slovenská republika*

viktor.varga1@yahoo.com

Úvod

Nevýhodou enzýmov býva ich nízka stabilita pri nepriaznivých priemyselných podmienkach, akými sú vysoká teplota, prítomnosť denaturujúcich látok a organických rozpúšťadiel. Termostabilné enzýmy sú schopné vykazovať stabilitu pri vysokej teplote, tlaku a vyšších koncentráciách denaturantov [1,2]. Väčšina komerčne dostupných enzýmov je izolovaná z mezofilných organizmov, ktorých optimum rastu sa nachádza v rozmedzí 20 – 45 °C. Za ich hlavné nevýhody môžeme označiť nízku stabilitu, nízku aktivitu pri vyššej teplote a tiež pH. Termofilné enzýmy sú naopak robustnejšie, tolerantné voči vysokému tlaku a prítomnosti rozpúšťadiel, kedy si zachovávajú stabilitu a aktivitu. Používanie vyššej teploty počas priemyselného procesu zvyšuje rozpustnosť substrátu a produktu, znižuje čas hydrolýzy, má vplyv na viskozitu a minimalizuje riziko mikrobiálnej kontaminácie [3]. Termostabilný proteín alkoholdehydrogenáza z *Rhodococcus ruber* (RrADH) je kľúčovým enzýmom v reverzibilnej konverzii sekundárnych alkoholov a ich príslušných ketónov a aldehydov. Za posledné roky sa alkoholdehydrogenázy využívajú pri príprave enantiomérnych zlúčenín. Enzýmy s novými vlastnosťami nachádzajú uplatnenie v biotransformáciách, katalyzujú výrobu látok a farmaceutických produktov s vysokou trhovou hodnotou [4]. Predpokladáme že, s využitím enzýmu RrADH 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 [5].

Záver

V našom prípade sme biotransformačné procesy aplikovali na látky známe ako „green notes“, ktoré kvôli svojim vonným vlastnostiam nachádzajú uplatnenie najmä v kozmetickom a potravinárskom priemysle. Výsledkom našej práce bolo overenie expresie enzýmu RrADH v šiestich kmeňoch *E. Coli* – BL21, C41, C43, Rv308ai, T7 Shuffle a LEMO 21 pri teplotách 20°C, 28°C a 37°C. Porovnávali sme rôznu mieru expresie a ako najvhodnejší sme vyhodnotili kmeň BL21. Uskutočnili sme viacnásobné purifikácie afinitnou chromatografiou, analyzovali sme mieru zlepšenia solubility za účelom získania vyššieho výťažku rozpustnej frakcie viacerými spôsobmi (vysokokoncentrovaná močovina, dvojplazmidový chaperónový systém), overili sme termostabilné vlastnosti enzýmu a následne sme ho aplikovali do biotransformačných procesov konverzie acetofenónu na S-1-fenyletanol.

Poďakovanie

Výskum bol podporený Grantom UK, č. UK/338/2019 a projektmi APVV-15-0466, APVV-17-0333 a APVV-17-0570 a projektom OPVaV (ITMS 26240220048) podporeným z ERDF.

Literatúra

[1] FAGAIN O. Biochim Biophys Acta. **1995**,1252: 1 – 14.

[2] SAQIB A. A. N. & SIDDIQUI K. S. Biochem Mol Biol Edu. **2018**, 46: 398 – 402.

[3] ATALAH J., CÁCERES-MORENO P., ESPINA G. & BLAMEY J. M. Bioresource Technol. **2019**, 280: 478 – 488.

[4] SOLANSKI K., ABDALLAH W. & BANTA S. Biotechnol J. **2016**,11: 1483 – 1497.

[5] 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

NOVÉ METÓDY IMOBILIZÁCIÍ ENZÝMOV

Filip Lupták, Michal Plž, Martin Rebroš

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 2101/9, 812 37 Staré Mesto

stasneska@gmail.com

Práca sa zameriava na porovnanie efektivity voľnej a imobilizovanej formy enzýmov ketoreduktáza (KRED) a glukózadehydrogenáza (GDH) v rámci biotransformačných reakcií. V práci je opísaná koimobilizácia KRED spolu s GDH, ktorá slúži na regeneráciu kofaktora za účelom zvýšenia rentability procesu.

Enzýmy KRED a GDH boli izolované z hrubých enzýmových preparátov pomocou afinitnej chromatografie. Následne boli zakoncentrované a odsolené viacnásobnou centrifugáciou v skúmavkách obsahujúcich ultrafiltračné membrány. Ako zdroj enzýmov boli použité rekombinantné bunky *E. coli* a ako substrát bola použitá modelová keto-zlúčenina. Aktivita izolovaných enzýmov bola overená pomocou UV/VIS spektrometrie a následne boli enzýmy použité na vykonanie sérií biotransformácií (redukcia ketónov). Izolované enzýmy počas biotransformácie vykazovali minimálnu aktivitu resp. pravdepodobne došlo k inhibícií enzýmu substrátom. Premena substrátu na produkt teda bola na zanedbateľnej úrovni. Na zlepšenie sledovanej biotransformácie bola v ďalšom vykoná imobilizácia sledovaných enzýmov.

Enzýmy boli imobilizované metódou afinitnej chromatografie, pomocou iónovej interakcie medzi poly-His tagom proteínu a iónmi Ni^{2+}, ktoré boli prítomné v kolóne. Biokatalyzátor bol pripravený dvoma spôsobmi a to pomocou zonálneho a homogénneho nanášania hrubého enzýmového preparátu na kolónu. Účinnosť imobilizácie bola vyhodnotená pomocou elektroforézy. Imobilizované enzýmy boli testované v niekoľkých konverziách pri rôznych koncentráciách substrátu. Porovnanie efektivity premeny substrátu medzi biokatalyzátormi bolo vyhodnotené pomocou plynovej chromatografie. Biokatalyzátory sa pri premene substrátu za krátky čas javili ako dostatočne aktívne. Počiatočná aktivita bola v rámci opakovaných biotransformácií zachovaná. Z výsledkov vyplýva, že práca s imobilizovanými enzýmami je výhodnejšia, pretože proces biotransformácie môže prebiehať opakovane bez výraznej straty aktivity, pri vyšších koncentráciách substrátu v porovnaní s voľnými enzýmami a taktiež je celý proces jednoduchší a časovo efektívny.

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] Xian, Le; et al. (**2012**). "Utility of amino acid linking sequences in reducing protein interference with polyhistidine tagging". International Journal of Applied Biomolecular Research. 367–378.

[2] Petrovičová, T. et al. (**2018**) 'Co-Immobilization of Ketoreductase and Glucose Dehydrogenase', Catalysts, 8(4), p. 168. doi: 10.3390/catal8040168.

NOVÉ METÓDY IMOBILIZÁCIÍ ENZÝMOV

Filip Lupták, Michal Plž, Martin Rebroš

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 2101/9, 812 37 Staré Mesto

stasneska@gmail.com

[3] Sánchez-Moreno, I. et al. (**2012**) '7.20 Multi-Enzyme Reactions', Comprehensive Chirality, 7, pp. 430–453. doi: 10.1016/B978-0-08-095167-6.00725-4.

Aplikovaná organická chémia

SYNTÉZA NOVÝCH DERIVÁTOV CEMTIRESTATU AKO POTENCIÁLNYCH INHIBÍTOROV ENZÝMU ALDÓZAREDUKTÁZA 2

Almášiová Kristína, Hlaváč Matúš, Kováčiková Lucia, Almássy Ambroz, Gabriela Addová, Štefek Milan a Boháč Andrej

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Katedra organickej chémie, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

kristina.almasiova@gmail.com

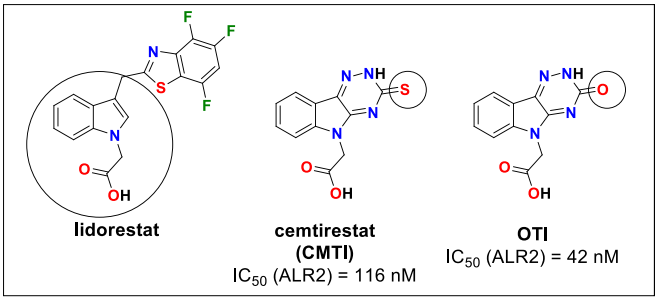
Úvod

Poruchy sekrécie inzulínu a/alebo poruchy účinku inzulínu vedú k ochoreniu diabetes mellitus. Príznakom je narušenie homeostázy organizmu, čo sa prejavuje hyperglykémiou, teda zvýšenou koncentráciou glukózy v krvi. V súčasnosti týmto ochorením trpí cez 140 miliónov ľudí.

Glukóza je za fyziologických podmienok primárne metabolizovaná prostredníctvom glykolýzy. Polyolová dráha je alternatívny spôsob odbúrania *D*-glukózy v ľudskom organizme. Kľúčovým enzýmom je aldózareduktáza 2 (ALR2), ktorá vplyvom redukčného ekvivalentu NADPH premieňa *D*-glukózu na *D*-sorbitol. *D*-sorbitol, ako polárna látka neprechádza cez bunkové membrány a hromadí sa, čo má za následok osmotickú nerovnováhu. V procese premeny glukózy na sorbitol vzniká v bunke aj oxidačný stres.[1] Bolo vyvinutých viacero inhibítorov enzýmu ALR2, avšak ani jeden z nich nebol kvôli nedostatočnej selektivite doposiaľ uvedený ako liečivo na celosvetový trh.

Výsledky a diskusia

Na Ústave experimentálnej farmakológie a toxikológie (ÚEF SAV) bol navrhnutý inhibítor ALR2 enzýmu inšpirovaný štruktúrnym skeletom Lidorestatu. Ide o karboxylovú kyselinu s indolovou štruktúrou a prikondenzovaným triazínovým heterocyklom, nazvanú cemtirestat (CMTI), ktorá vykazovala nanomolárnu inhibičnú aktivitu voči ALR2.[2] Moderným trendom v syntéze liečiv je využitie bioizostérie. Ide o cielenú zámenu atómov alebo funkčných skupín, pričom sa očakáva vylepšenie terapeutických vlastností inhibítora. Týmto spôsobom sme v našej výskumnej skupine navrhli štruktúru kyslíkatého derivátu OTI, ktorý vykazoval ešte lepšiu inhibičnú aktivitu ako pôvodný sírny derivát CMTI (Obrázok 1).



Obrázok 1. Štruktúry inhibítorov enzýmu ALR2.

Na základe štúdie vzťahu medzi štruktúrou a reaktivitou (SAR), ako aj pomocou molekulového modelovania a výsledkov dokingu sme navrhli ďalšie 4 nové deriváty OTI s potenciálnymi inhibičnými účinkami na ALR2 (Schéma 1). V spolupráci s ÚEF SAV budú v blízkej dobe otestované na enzýme ALR2 izolovanom z potkaních šošoviek a neskôr aj na ľudskom aldózareduktáza enzýme AKR1B1 a stanoví sa ich inhibičná aktivita.

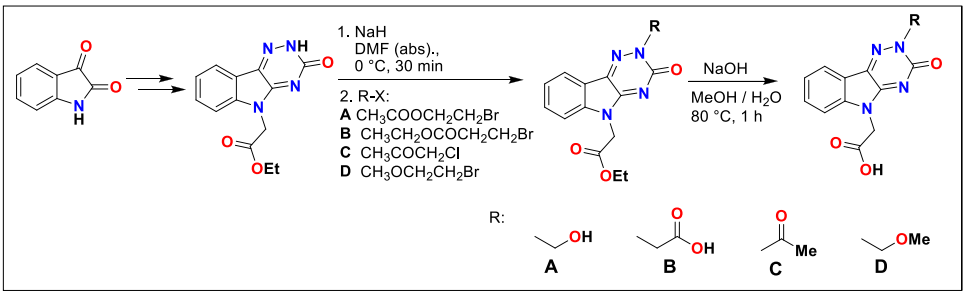


Schéma 1. Skrátená reakčná schéma syntézy štyroch nových *N*-alkylovaných derivátov OTI.

Mojou úlohou v projekte bola optimalizácia reakčných podmienok na prípravu cieľových zlúčenín OTI (A-D). Jednotlivé kroky syntézy budú diskutované v prezentácii.

Literatúra

[1] Vistoli, G.; De Maddis, D.; Cipak, A.; Zarkovic, N.; Carini, M.; Aldini, G. Free Radic. Res. **2013**, 47, 3-27.

[2] Stefek, M.; Soltesova Prnova, M.; Majekova, M.; Rechlin, Ch.; Heine, A.; Klebe, G. J. Med. Chem. **2015**, 58, 2649-2657.

PHOTOCHEMICALLY INDUCED ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION OF RENEWABLE MONOMER: TULIPALIN A

Gamal Zain, **J. Mosnáček**

Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences,

Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45, Slovakia (www.polymer.sav.sk)

upolgaza@savba.sk

Introduction

Compared to other initiating systems of atom transfer radical polymerization (ATRP), the photoinduced one (photoATRP) is one of the most attractive. It is environmentally benign due to avoiding of additional chemicals, the low catalyst concentrations and mild radiation sources with excellent control over polymerization. Furthermore, the reaction can be stopped and recommenced simply by switching on or off the radiation source.[1] PhotoATRP system was reported for the first time by Yagci and co-workers.[2] Mosnáček and co-workers reported recently the photoinduced ATRP of both acrylic and methacrylic monomers without photoinitiators and with ppm amounts of Cu catalysts.[3,4] He also contributed for further optimization of photoATRP to be conducted in presence of limited amount of oxygen, what is very important factor from the industrial point of view.[4–6]

As in all other ATRP methods, the rate of polymerization in photoATRP depends also on the rate of radical generation, i.e. rate of reduction of Cu^{II}. This can be adjusted by varying light intensity, irradiation wavelength, and the concentration and ratio of Cu and ligand.[7] It is worth mentioning that the reaction can proceed fast and with no induction period even when excess of high expensive ligands is partially replaced by cheap tertiary amines.[6]

Tulipalin A (α-methylene-γ-butyrolactone - MBL) is a naturally occurring monomer, which can be extracted from tulips. With a two polymerization sites, MBL has succefully been co/polymerized using different polymerization techniques including ATRP.[8] However, there is no report on polymerization using ATRP techniques using low catalyst concentrations so far. Here we report the first preparation of a well-defined homopolymer of MBL using photoATRP.

Conclusion

Well defined homopolymers and block copolymers from renewable monomer α-methylene-γ butyrolactone (MBL) were prepared using photochemically induced atom transfer radical polymerization (photoATRP) in the presence of only 50– 200 ppm of copper catalyst without the requirement of air removal from the polymerization mixture. The effect of solvent type and volume, ligand-to-copper ratio, catalyst concentration, ligand type, and the possible partial replacement of an expensive ligand with cheap simple amines, were investigated. The livingness of the oxygen-tolerant photoATRP system was investigated by chain extension polymerization and the possibility to prepare block copolymers by chain extension of PMBL-Br macroinitiator with methyl methacrylate (MMA) as well as by chain extension of PMMA-Br macroinitiator with PMBL block

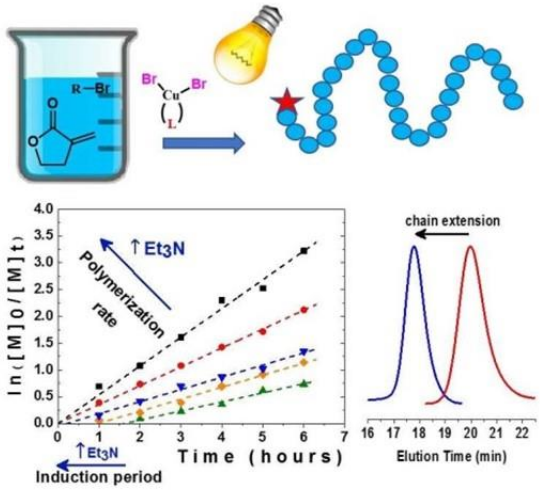
was studied. It was shown that a concentration of catalyst as low as 50 ppm is sufficient to provide good control over the molecular characteristics and kinetics.

Keywords: photopolymerization, functional polymer, well-defined polymer, renewable monomer.

Acknowledgement: This work was supported by projects APVV-15-0545 and VEGA 2/0161/17.

Literature

(1) Matyjaszewski, K.; Spanswick, J. Elsevier Ltd., 2012; Vol. 3.
(2) Tasdelen, M. A.; Uygun, M.; Yagci, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (1), 58–62.
(3) Mosnáček, J.; Ilčíková, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5859–5865.
(4) Mosnáček, J.; Kundys, A.; Andicsová, A. *Polymers (Basel).* **2014**, *6* (11), 2862–2874.
(5) Mosnáček, J.; Eckstein-Andicsová, A.; Borská, K. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (13), 2523–2530.
(6) Bondarev, D.; Borská, K.; Šoral, M.; Moravčíková, D.; Mosnáček, J. *Polymer (Guildf).* **2019**, *161* (December 2018), 122–127.
(7) Krys, P.; Matyjaszewski, K. *Eur. Polym. J.* **2017**, *89* (February), 482–523.
(8) Mosnáček, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2008**, *41* (15), 5509–5511.



DIAZENE MACROCYCLIC CHIROPITICAL SWITCH WITH URETHANE LINKER

Andrea Milcová, Iveta Kmentová, Martin Putala

Department of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University Bratislava, Ilkovičova 6, Bratislava 4, 84215

milcova.a@gmail.com

The design of molecular switches offers a huge challenge in the development of novel materials for information storage at the molecular level. Synthetic photoswitches, such as azobenzenes, are continually being improved and optimized as demand for molecular switches is increasing.[1] Previous research in our group indentified interesting macrocyclic diazene switches with axially chiral binaphthalene unit interconected with four-atomic acrylamide-bridge (-CH=CHCONH-) **1** or three-atomic urea-bridge (-NHCONH-) **2** (Figure 1).[2]

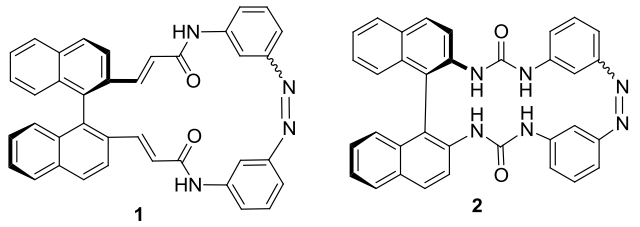
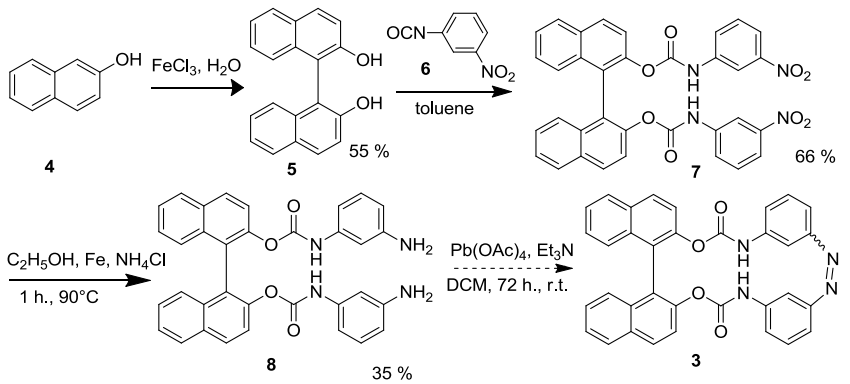


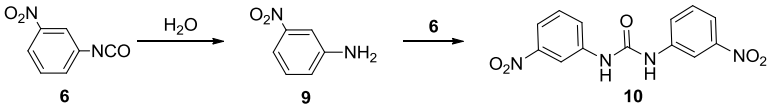
Figure 1: Structures of previously prepared and studied binaphthalene/diazene switches in our research group.

In this project, we attempt to synthesize and characterize an analogous new diazene switch **3** based of where the binaphthalene and diazene moieties are bridged via a three-atomic bridge -OCONH-. Scheme 1 demonstrates the synthetic route toward the desired diazene chiroptical switch **1.**



Scheme 1: Synthesis of macrocyclic chiroptical switch **1**.

Binol **5** was prepared by the oxidative coupling reaction of 2-naphthol (**4**) in the presence of $FeCl_3$ according Vogel's procedure [3] and isolated after re-crystallization from toluene in 55% yield. After lots of effort and different reaction set-ups, the nitro derivative **7** was synthesized by reaction of diol **5** and isocyanate **6** by refluxing in dry toluene. The bisurethane **7** was purified by washing with $CuSO_4.5H_2O$ and isolated as yellow solid in 66% yield. Other reaction conditions or work-up set-up resulted in hydrolysis of the starting isocyanate **6** to urea side product **10** (Scheme 2), while product **7** was isolated only up to 8% yield.



Scheme 2: Side reaction of isocyanate **4** in presence of moisture.

Since the urethane bond in **7** is sensitive to acidic conditions, the functionalization to amino derivative **8** was achieved by mild reduction in ethanol using iron powder/NH_4Cl. Compound **8** was isolated in 35% yield after extraction. The macrocyclization procedure of diamine **8** is being tested using high dilution technique to synthesize the final product **3**.

Literature

[1] Feringa, B. L.; van Delden, R. A.; Koumura, N.; Geertsema, E. M., Chem. Rev. **2000**, 100, 1789-1816.

[2] (a) Kerner, L.; Kicková, A.; Filo, J.; Kedžuch, S.; Putala, M., J. Phys. Chem. A **2015**, 119, 8588-8598. (b) Mišicák, R.; **2011**. Diazénové molekulové prepínače na báze binaftylu [diplomová práca]. Bratislava: Univerzita Komenského v Bratislave, p. 1-66.

[3] Vogel, A.I.; Tatchel, A.R.; Furnis, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G., Vogel´s Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th edition, Longman Group UK Limited, **1989**, p. 838.

TIOFÉN-OBSAHUJÚCE AZOMETÍNY S APLIKAČNÝM POTENCIÁLOM

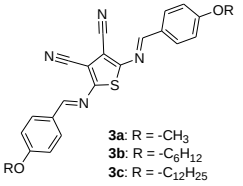
Petra Maxianová, Zita Tokárová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, UCM v Trnave, nám. J. Herdu 2, 91701 Trnava

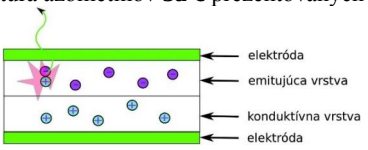
petra.maxianova@gmail.com

Úvod

Azometíny s -HC=N- väzbou známejšie ako Schiffove bázy sú vhodnou alterantívou k homoaromatickým zlúčeninám vinylénového typu s -C=C- väzbou, ktoré sú stále najviac študované a využívané ako organické polovodiče. Záujem o aromatické a heterocyklické azometíny ako súčasti optoelektronických materiálov vzrástol potom, ako boli vo forme polymérneho filmu úspešne zabudované do fotovoltaického článku [1]. V súčastnosti sa pozornosť v rovnakej miere sústreďuje na využite monomérnych jednotiek azometínového typu ako aj oligo- a polymérov odvodených od azometínov v zariadeniach typu svetloemitujúce diódy a solárne cely [2]. Ich výhodou oproti vinylénovým derivátom je nenáročná syntéza spočívajúca len v kondenzácii amínov s príslušnými aldehydmi, kým vznik -C=C- väzby sa riadi viacstupňovými syntetickými protokolmi vrátane kapling reakcií [3]. V našom aktuálnom výskume, ktorého časť je prezentovaná v tejto práci, sme sa zamerali na syntézu a charakterizáciu malej skupiny azometínov **3a-c** obsahujúcich tiofén ako centrálnu jednotku (Obrázok 1). Zlúčeniny boli zvolené ako chromofóry u ktorých sa predpokladá dierová vodivosť a ktoré môžu slúžiť ako vzorové typy pri následnom dizajne podobných derivátov pre konkrétne aplikácie (displeje, fotovoltaické články). Okrem syntézy sú popísané ich fyzikálno-chemické vlastnosti predovšetkým absorpčné spektrá a energie hraničných molekulových orbitálov (HOMO a LUMO), na základe ktorých sa organické zlúčeniny definujú ako organické polovodiče a rozdeľujú na vodiče dier alebo elektrónov (p- a. n-typy). Naproti n-typom (elektrónové vodiče, -) sú p-typy (dierové vodiče, +) ľahšie dostupné, napríklad jeden zo štandardov poly-3-hexyltiofén (P3HT) je bežne dostupný pod katalógovým číslom CAS:156074-98-5. Vzhľadom na to, že kľúčovým stupňom v procese prenosu náboja v zariadeniach so zabudovanými organickými polovodičmi je rekombinácia dier a elektrónov na rozhraní vrstiev (Obrázok 2) je výskum nových typov organických polovodičov s dierovou vodivosťou (p, +) stále atraktívny.



Obrázok 1. Štruktúra azometínov **3a-c** prezentovaných v tejto práci.



Obrázok 2. Pracovný princíp zariadení obsahujúce organické polovodiče.

Experimentálna časť

Komerčne dostupné chemikálie a materiály boli použité bez následného čistenia. UV-Vis spektrá zlúčenín **3a-c** boli merané na UV-Schimadzu spektrofotometri v roztoku acetonitrilu (c = 1.10^{-5} mol.dm^{-3}) a následne fluorescenčné spektrá pri maximách vlnových dĺžok pri tých istých koncentráciách na prístroji FluoroLog Horiba. Infračervené spektrá sa merali ATR technikou na prístroji typu Agilent Cary. Vodíkové a uhlíkové NMR spektrá sa merali v roztoku deuterovaného chloroformu ($CDCl_3$) s tetrametylsilánom (TMS) ako interným štandardom na prístroji VARIAN Unity pri pracovnej frekvencii 400 MHz (^{1}H NMR) a 100 MHz (^{13}C NMR) a spracovávané pomocou softvéru MestreC pričom výsledné spektrá sú uvádzané v škále parts per milion (δ/ppm). Energie hraničných molekulových orbitálov (E_{HOMO} /eV a E_{LUMO} /eV) boli získané technikou ER-ESI (energy resolved electron impedance spektroscopy) tak, že roztoky vzoriek v chloroforme (1% wt) boli navrstvené metódou spin-coating na ITO substráte a merané na Pt elektróde voči referenčnej Ag/AgCl komore na Ústave fyziky, Slovenskej Akádémie Vied (SAV) v Bratislave. Experimentálne získané údaje boli porovnané s vypočítanými (DFT). Zlúčeniny **3a-c** boli pripravené kondenzáciou východiskových aldehydov (pre **3a**: *p*-metoxybenzaldehyd, pre **3b**: *p*-hexyloxybenzaldehyd, pre **3c**: *p*-dodecyloxybenzaldehyl) s 2,5-diaminotiofén-3,4-dikarbonitrilom v pomere 2.2 : 1.0 vo vrúcom etanole za katalýzy P_2O_5 využitím Deanovej-Starkovej aparatúry s kontinuálnym odvodom vody.

Výsledky a diskusia

Syntéza azometínov z východiskových aldehydov a amínov zvyčajne prebieha v polárnych rozpúštadlách (alkoholy) pri teplote varu za asistencie katalyzátora. Najpoužívanejšími katalyzátormi sú kyselina *p*-toluénsulfónová (pTsOH) alebo kyselina octová (AcOH), ktoré zároveň slúžia ako dehydratačné činidlá. V našom prístupe sme syntézu azometínov **3a-c** uskutočnili vo vriacom etanole (78 °C). Reakcie boli katalyzované pomocou P_2O_5, ktorého výhoda spočíva v tom, že s vodou tvorí kyselinu polyfosforečnú (PPA), ktorá reakciu kontinuálne katalyzuje, kým nezreagovaný P_2O_5 zabezpečuje dehydratáciiu a tým posun rovnováhy v prospech tvorby produktov, ktoré boli získané vo výťažkoch ~50%. Štruktúra zlúčenín bola potvrdená bežnými identifikačnými metódami vrátane hmotnostných spektier. Pri čistení produktu **3b** kolónovu chromatografiou sa nám podarilo izolovať aj vedľajší produkt, s nasýtenou -[HN-C(OH)H]- väzbou. Hoci v prípade azometínov **3a-c** ide o nízkomolekulové zlúčeniny, všetky vykazujú absorpčné maximá vo viditeľnej oblasti (~450 nm). Experimentálne určené energie hraničných molekulových orbitálov referujú hodnoty charakteristické pre p-typy organické polovodiče (Eg = 3,4 – 3,5 eV). Pripravené zlúčeniny na jednej strane nemožno považovať za finálne, vhodné do polovodičových aplikácií na druhej strane však predstavujú kategóriu derivátov na základe ktorých je možné odvodiť a riadiť dizajn zlúčenín azometínového typu v prospech tvorby stavebných jednotiek pre optoelekronické zariadenia.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a KCh UCM pre projekt č. 1/0534/16. Ďakujeme pracovníkom Ústavu Fyziky, Slovenskej akadémie vied Dr. Vojtechovi Nádaždymu a Dr. Kamilovi Tokárovi za meranie/výpočty energií hraničných molekulových orbitálov.

Literatúra

[1] Petrus, M. L.; Bein T.; Dingemans, P.; Docamno, A. J. Mat. Chem. A. **2015**, 3, 12159-12162.

[2] Barik, S.; Bletzaker, T.; Skene, W. G. Macromol. **2012**, 45, 1165-1173.

[3] van Herrikhuyzen, J.; Syamakumari, A.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 10021-10027.

KRYŠTALIZÁCIA AKO HNACIA SILA V SYNTÉZE ENANTIOMÉRNE ČISTÝCH α-AMINOKYSELÍN A β-AMINOKETÓNOV

Bc. Michaela Čierna, Ing. Oľga Caletková, PhD., doc. Ing. Dušan Berkeš, CSc., Ing. Pavol Jakubec, PhD.

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 82137 Bratislava

ciernamichaela@gmail.com

Úvod:

Neodlúčiteľnou súčasťou novodobej organickej syntézy je príprava nových zaujímavých chirálnych látok vo vysokej enantiomérnej čistote a vysokom výťažku. Neustály vývoj odvetvia syntetickej chémie so sebou taktiež prináša potrebu modernizácie jednotlivých využívaných nástrojov a metód. Aj napriek obrovskej škále možností prípravy týchto látok, čoraz častejšie sa začína upriamovať pozornosť na jednoduchosť navrhnutej syntézy s využitím komerčne dostupných látok ako východiskových substrátov.

Účinnou stereoselektívnou metódou prípravy enantiomérne čistých chirálnych zlúčenín je kryštalizáciou-indukovaná asymetrická transformácia (CIAT), ktorá bola v spojení s rôznymi reverzibilnými reakciami podrobne študovaná výskumnou skupinou doc. Berkeša. Vďaka dlhodobému výskumu došlo týmto procesom k syntéze rôznych biologicky aktívnych látok.[1-3] Všeobecne známe výhody tejto metódy sú však často konfrontované s náročnou predikciou úspešnosti metódy CIAT, časovo zdĺhavou optimalizáciou a neodmysliteľnou potrebou kryštalizácie v priebehu daného procesu. Predkladaná práca ponúka nové riešenie nedostatkov metódy CIAT na základe prípravy univerzálneho prekurzora a jeho následnú transformáciu na rôzne enantiomérne čisté α-aminokyseliny a prípravy β-aminoketónov.

Výsledky a diskusia:

Na prípravu β-aminoketónov sme zvolili elegantnú Mannichovu reakciu. Vzniknuté zmesi diastereomérov mannichovych báz boli podrobené metóde CIAT za vzniku hydrochloridu vo vysokej diastereomérnej čistote.

Zaujímavou možnosťou prípravy enantiomérne čistých α-aminokyselín je syntéza univerzálneho prekurzora, ktorý je následne transformovaný na rôzne α-amino-γ-oxobutánové kyseliny.

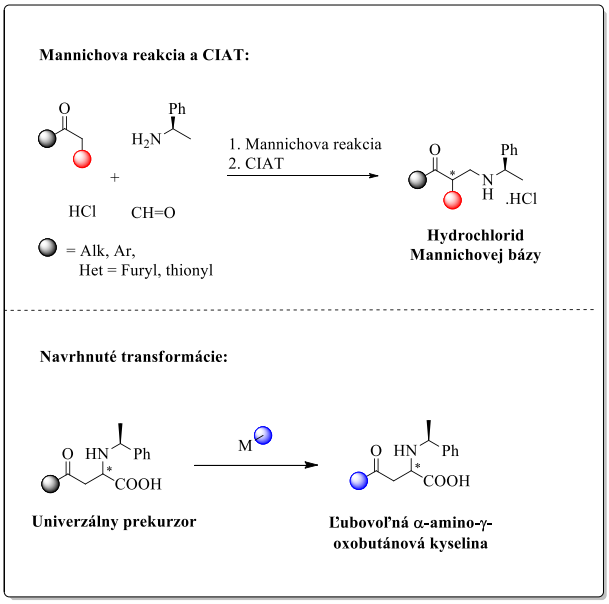


Schéma č.1: Syntéza diastereomérne čistých β-aminoketónov a enantiomérne čistých α-aminokyselín.

Poďakovanie:

Tento príspevok vznikol s podporou APVV agentúry, projekt APVV-16-0258.

Zoznam použitej literatúry:

1. **Kolarovič, A.; Berkeš, D.; Baran, P.; Považanec, F.** *Tetrahedron Letters.* **2005**, 46, s. 975-978.
2. **Jakubec, P.; Berkeš, D.; Siška, R.; Gardianova, M.; Považanec, F.** *Tetrahedron : Asymmetry.* **2006**, 17, s. 1629-1637.
3. **Berkeš, D.; Jakubec, P.; Winklerová, D.; Považanec, F.; Daich, A.** *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, s. 121-124.

TOTÁLNA SYNTÉZA HETEROKORNOLU B A JEHO STEREOIZOMÉROV

Bc. Tomáš Vyskočil

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

e-mail: T.vyskocil1803@gmail.com

Prírodná látka Heterokornol B (**1a**) bola izolovaná v roku 2017 z fermentačného extraktu morskej huby *Pestalotiopsis heterocornis*.[1] Heterokornol B (**1a**) vykazoval biologickú aktivitu voči štyrom typom rakovinových buniek a voči dvom druhom baktérií. Z tohto dôvodu sme sa rozhodli navrhnúť a uskutočniť jeho prvú totálnu syntézu.

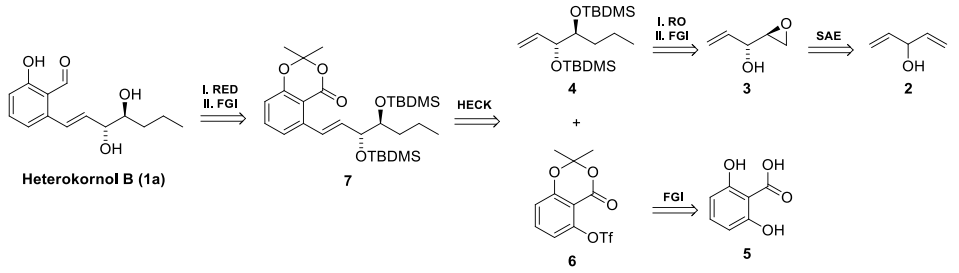


Schéma 1: Retrosyntetická analýza Heterokornolu B (**1a**).

Kľúčovým krokom syntézy, teda Pd katalyzovaným Heck-ovym skríženým kaplingom triflátu **6** a ochráneného alkéndiolu **4** sme pripravili aromatický laktón **7**. Redukciou jeho karboxylovej skupiny a následnou deprotekciou hydroxylových skupín sme pripravili Heterokornol B (**1a**).

Aromatickú časť cieľovej molekuly sme pripravili z komerčne dostupnej kyseliny 2,6-dihydroxybenzoovej **5**. Ochránením jej voľných hydroxylových skupín a následnou aktiváciou fenolickej hydroxylovej skupiny sme získali triflát **6**.[2]

Pri príprave nenasýteného alkéndiolu **4** sme ako východiskovú látku použili divinylkarbinol **2**. Chirálne centrá v molekule **3** sme vybudovali pomocou Sharpless-ovej asymetrickej epoxidácie.[3] Vhodným výberom chirálneho ligandu v Sharpless-ovej asymetrickej epoxidácii a zaradením Mitsunobu-ovej inverzie konfigurácie do sledu reakčných krokov vieme pripraviť všetky štyri stereoizoméry Heterokornolu B.

[1] Lei, H.; Lin, X.; Han, L.; Ma, J.; Dong, K.; Wang, X.; Zhong, J.; Ma, Y.; Liu, Y.; Huang, X. *Phytochemistry* **2017**, *142*, 51-59.
[2] Wiegel, W. K.; Dennis, T. N.; Kang, A. S.; Perry, J. J. P.; Martin, D. B. C. *Org. Lett.* **2018**, 20, 6234-6238.
[3] Floreancig, P.; Caplan, S. *Angew. Chem.* **2018**, 130, 48.

STEREOSELEKTÍVNA SYNTÉZA γ-HYDROXYNORVALÍNU A PRÍBUZNÝCH α-AMINOKYSELÍN

Dominika Valachová, Pavol Jakubec, Branislav Ferko, Oľga Caletková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 82137 Bratislava

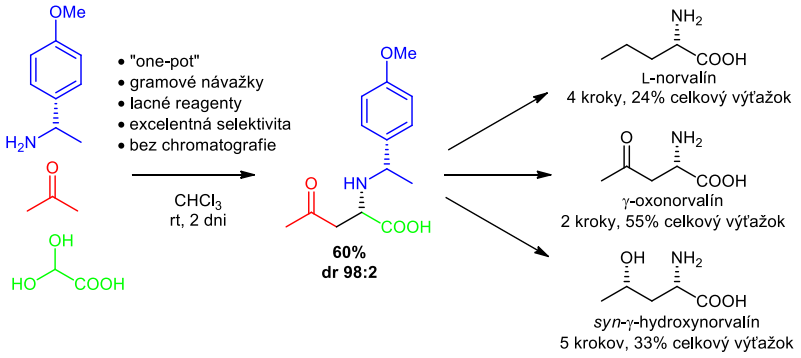
dominika.valachova265@gmail.com

γ-Hydroxynorvalín, γ-oxonorvalín a norvalín sú prírodné neproteinogénne aminokyseliny, ktoré napriek svojej štruktúrnej jednoduchosti disponujú rôznorodými biologickými účinkami, čo už v minulosti viedlo k vypracovaniu niekoľkých syntetických štúdii. L-norvalín, ktorý je bežne používaný ako výživový doplnok, má protizápalové účinky[1] a ako inhibítor arginázy bol nedávno použitý na liečbu Alzheimerovej choroby[2]. γ-Hydroxynorvalín u ľudí stimuluje sekréciu inzulínu[3] a jeho cyklická forma je súčasťou mnohých prírodných látok a liečiv.

Všetky tri cieľové molekuly majú rovnaký štruktúrny skelet a líšia sa len v oxidačnom stupni na C-4, preto bolo naším zámerom na ich prípravu použiť spoločný intermediát, ktorý je možné pripraviť pomocou kryštalizáciou indukovanej asymetrickej transformácie (CIAT) v spojení s *aza*-Michaelovou adíciou na nenasýtenú kyselinu alebo Mannichovou reakciou z acetónu, kyseliny glyoxálovej a vhodného chirálneho amínu.

Napriek rozsiahlym skúsenostiam, ktoré má naša výskumná skupina s reakciami tohto typu sa nám však dlho nedarilo nájsť vhodné podmienky pre túto transformáciu[4] a syntéza dlho zostávala nevyriešeným problémom. Až po takmer dvoch dekádach sme identifikovali vhodný chirálny mediátor a podmienky na prípravu intermediátu s vysokou stereoselektivitou, spočiatku *aza*-Michaelovou a potom aj Mannichovou reakciou, čo umožnilo prípravu intermediátu z lacnejších a ľahko dostupných východiskových látok. Z takto pripraveného aduktu už bolo následne pomerne jednoduché pripraviť cieľové aminokyseliny.

Podarilo sa nám tak vyvinúť jednoduchý syntetický postup, ktorý umožňuje prípravu uvedených látok z lacných bežne dostupných reagentov s vysokou stereoselektivitou, je technicky nenáročný a bez nutnosti čistenia kolónovou chromatografiou.



Poďakovanie
Tento projekt vznikol s finančnou podporou grantu APVV-16-0258.

Literatúra

[1] Ming, X.-F.; Rajapakse, A. G.; Carvas, J. M.; Ruffieux, J.; Yang, Z. *BMC Cardiovasc. Disord.* **2009**, *9*, 12.

[2] Polis, B.; Srikanth, K. D.; Gurevich, V.; Gil-Henn, H.; Samson, A. O. *Neural Regen. Res.* **2019**, *14*, 1562.

[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] Jakubec, P.; Berkeš, D.; Kolarovič, A.; Považanec, F. *Synthesis* **2006**, *23*, 4032.

3-SUBSTITUOVANÉ DERIVÁTY KYSELINY PYROGLUTÁMOVEJ AKO ANTAGONISTI P2X7R

Bc. Lucia Pinčeková, doc. Ing. Dušan Berkeš, CSc.

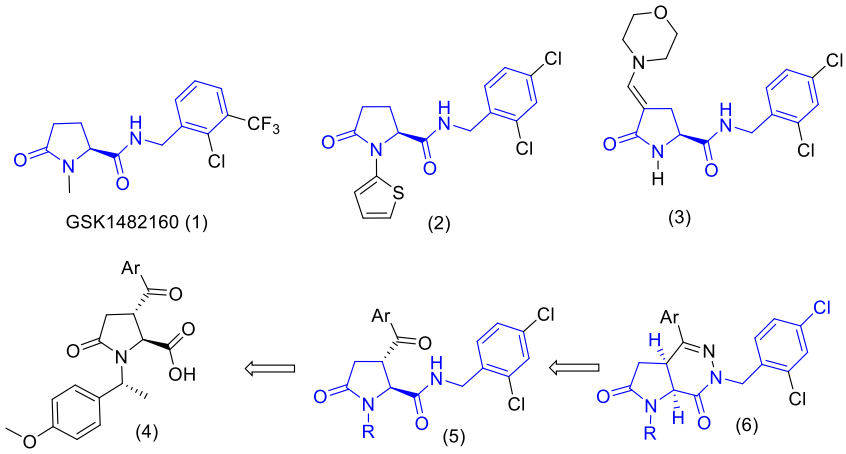
FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xpincekova.lucia@gmail.com

Pretrvávajúcim problémom modernej spoločnosti je stále sa zvyšujúci výskyt neurodegeneratívnych ochorení a ich obmedzená možnosť liečby. Je známych viacero biochemických spúšťačov týchto ochorení. Jedným z nich je aj aktivácia purínergných P2X7 receptorov. Dôsledok aktivácie týchto receptorov je produkcia prozápalových cytokínov (napr. IL-1β) a následná nekróza nervového tkaniva. Syntéza a dizajn antagonistov týchto receptorov tak môže mať významný dopad na liečbu neurodegeneratívnych ochorení.[1]

Triedu účinných antagonistov P2X7R predstavujú amidy kyseliny pyroglutámovej, kde v prípade GSK1482160 (**1**) bola aktivita potvrdená aj v klinických testoch.[2] V ostatných rokoch boli vyvinuté ďalšie analógy tohto typu, kde autori modulovali afinitu k P2X7R substitúciou v polohách 1 a 4 laktámového kruhu (**2,3**).[3] N-Tienyl derivát (**2**) v in vivo testoch preukázal pozitívne výsledky pri akútnom zápale hrubého čreva. 3-Substituované deriváty kyseliny pyroglutámovej neboli v tomto smere doposiaľ testované.

Fakt, že v našej výskumnej skupine bola v ostatnom období vyvinutá efektívna metóda syntézy enantiomérne čistých 3-aroylpyroglutámových kyselín (**4**) [4] nás viedol k využitiu nášho „know-how“ na prípravu 3-substituovaných analógov GSK1482160 (**5**) a bicyklických derivátov (**6**).



Ako východiskové látky sú použité diastereomérne čisté γ-oxo-α-aminokyseliny, ktoré boli pripravené ako produkty *aza*-Michaelovej adície v tandeme s kryštalizáciou indukovanej asymetrickej transformácie (CIAT). Tieto látky boli následne použité ako chirálne syntóny pre stereoselektívnu syntézu enantiomérne obohatených N-chlóracetylovaných derivátov, laktámov a následne prípravu finálnych amidov kyseliny pyroglutámovej.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou APVV-16–0258 a VEGA 1/0489/19.

Literatúra

1. Savio, L. E. B.; de Andrade Mello, P.; da Silva, C. G.; Coutinho-Silva, R. *Front Pharmacol* **2018,** *9*, 52.
2. Abdi, M. H.; Beswick, P. J.; Billinton, A.; Chambers, L. J.; Charlton, A.; Collins, S. D.; Collis, K. L.; Dean, D. K.; Fonfria, E.; Gleave, R. J.; Lejeune, C. L.; Livermore, D. G.; Medhurst, S. J.; Michel, A. D.; Moses, A. P.; Page, L.; Patel, S.; Roman, S. A.; Senger, S.; Slingsby, B.; Steadman, J. G.; Stevens, A. J.; Walter, D. S. *Bioorg Med Chem Lett* **2010,** *20* (17), 5080-4.
3. (a) Homerin, G.; Lipka, E.; Rigo, B.; Millet, R.; Dezitter, X.; Furman, C.; Ghinet, A. *Tetrahedron* **2017,** *73* (35), 5327-5336; (b) Homerin, G.; Jawhara, S.; Dezitter, X.; Baudelet, D.; Dufrénoy, P.; Rigo, B.; Millet, R.; Furman, C.; Ragé, G.; Lipka, E.; Farce, A.; Renault, N.; Sendid, B.; Charlet, R.; Leroy, J.; Phanithavong, M.; Richeval, C.; Wiart, J.-F.; Allorge, D.; Adriouch, S.; Vouret-Craviari, V.; Ghinet, A. *J. Med. Chem.* **2019**. doi: 10.1021/acs.jmedchem.9b00584
4. Markus, J. Dizertačná práca, FCHPT-19989-40437, **2016**.

SYNTÉZA A SYNTETICKÉ VYUŽITIE N-PERFLUÓRFENYL-5-AMINOPYRAZOLOV NA PRÍPRAVU NOVÝCH HETEROCYKLOV A POTENCIONÁLNE BIOLOGICKY AKTÍVNYCH ZLÚČENÍN

Jakub Šofranko, Dušan Bortňák, Daniel Végh

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, ústav organickej chémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
jakubsofo14031996@gmail.com

Úvod

Heterocykly sú mimoriadne dôležitou a jedinečnou skupinou zlúčenín; tvoria viac ako polovicu všetkých známych organických zlúčenín a majú široké spektrum fyzikálno-chemických a biologických vlastností, ktoré pokrývajú rozsiahle spektrum reaktivity. (1)

Heterocykly sú v prírode rozšírené a zohrávajú dôležitú úlohu v metabolizme, pretože pyrazolové aromatické jadro sa nachádza v mnohých prírodných produktoch vrátane vitamínov, hormónov, antibiotík a alkaloidov, ako aj farmaceutických, agrochemických a mnohých iných látkach. (2)

Pyrazoly sú dobre známe príklady aromatických heterocyklov obsahujúcich jeden päťčlenný kruh s dvoma atómami dusíka. Sú dôležitou skupinou heterocyklických zlúčenín, pokrývajúcou široké spektrum syntetických aj prírodných produktov, ktoré vykazujú nespočetné množstvo chemických, biologických, agrochemických a farmakologických vlastností. Pyrazolové deriváty predstavujú jednu z najaktívnejších tried zlúčenín, a majú širokú škálu biologickej aktivity. (3)

Experimentálna časť

V práci boli pripravované rôzne perfluorované 5-aminopyrazoly, ktoré boli následne používané v reakciách a pri príprave nových, doposiaľ nepopísaných zlúčenín.

Perfluorované 5-aminopyrazoly boli pripravené cyklokondenzačnou reakciou perfluorovaného fenyl hydrazínu s oxonitrilom, ktorý bol vyrábaný reakciou aktivovaných alkénov s hydroxil amínom. Aktivovaný alkén bol vyrobený reakciou dimetylformamidu dimetylacetalu s acetofenónom. Táto reakcia prebiehala v mikrovlnnom reaktore **schéma 1.**

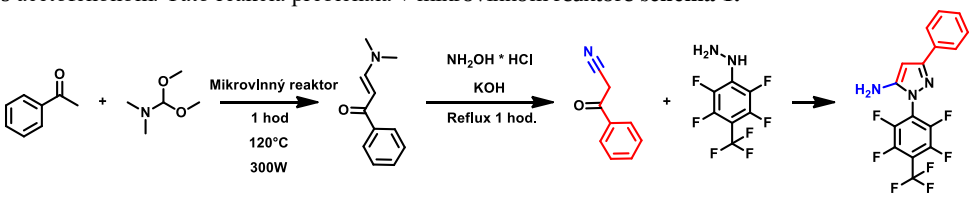


Schéma 1 Príprava perfluorovaného 5-aminopyrazolu z komerčne dostupných látok

Ďalší spôsob prípravy perfluórovaných-5-aminopyrazolov je vinylovou substitúciou a následnou cyklokondenzáciou pentafluórfenylhydazínu s komerčne dostupným B-aminokrotonitrilom.

Následne boli uskutočnené série experimentov, pri ktorých sme pripravovali rôzne deriváty perfluorovaných 5-aminopyrazolov. Uskutočnili sa monosubstitúcie amino skupiny pripravených

perfluorovaných 5-aminopyrazoloch, ako aj cyklizačné reakcie pri ktorých vznikal zaujímavý pyrazolo-azepínový derivát.

Na všetkých pripravených derivátoch bolo následne vykonané meranie na biologickú aktivitu pričom sa použili bunky myšacej leukemickej línie L1210. Konkrétne typ S, ktorý neexprimimuje P-glykoproteín. Meranie prebiehalo pomocou MTT testu, ktorý využíva redukciu žlto sfarbeného MTT na tmavofialový formazánový nerozpustný produkt, ktorého absorbancia sa stanovila spektrofotometricky pri 540nm pomocou *Synergy H1 Microplate Readers.*

Výsledky a diskusia

Pri syntéze perfluorovaných 5-aminopyrazolov sme vychádzali z komerčne dostupných látok ako napríklad benzaldehyd a β-aminokrotonitril. V práci sú prezentované postupy príprav monosubstituovaných aminopyrazolov s využitím priamej a postupnej (nepriamej) redukčnej aminácie.

Priamej alkylácii N-perfluórfenylom substituovaných analógov 5-aminopyrazolov s využitím príslušných halogénderivátov ako napríklad: benzylbromid, benzylchlorid, 5-(bromometyl)benzo[d][1,3]dioxol atď. nebola venovaná pozornosť z dôvodu vzniku disubstituovaných a iných nežiadúcich produktov, alebo komplexných reakčných zmesi.

Práca bola zameraná na syntézu a skúmanie reaktivity monosubstituovaných perfluórovaných derivátov 5-aminopyrazolov.

Bolo uskutočnených mnoho experimentov, pri ktorých sme pripravili 13 zlúčenín, z ktorých je 10 doposiaľ nepopísaných v dostupnej literatúre.

V práci bola pripravená zlúčenina obsahujúca azepínový kruh, ktorá mala najvýraznejšiu cytotoxicitu a inhibovala myšacie nádorové bunky už pri 50μM koncentráciách (viabilita = 21%). Predpokladáme, že zavedením azepínového kruhu došlo k zvýšeniu cytotoxicity. Podobný trend vykazovali aj piperonalové deriváty.

Záver

Celkovo bolo pripravených 13 zlúčenín z toho bolo 10 nových, doposiaľ nepopísaných zlúčenín v dostupnej literatúre. S využitím cyklokondenzačných reakcií alebo vinylových substitučných reakcií, bola vypracovaná metodika prípravy N-perfluórfenylom substituovaných 5-aminopyrazolov v multigramových množstvách. Zároveň bola navrhnutá metóda monosubstitúcií týchto derivátov s využitím vodíka v nepriamej redukčnej aminácií.

Štruktúry finálnych produktov boli dokázané ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, HSQC, HMBC, ^{19}F-^{13}C-HSQC, ^{19}F-^{13}C-HMBC spektrami.

Poďakovanie
Práca vznikla s podporov Ing. Dušana Bortňáka, Ing. Daniela Végha, DrSc. a riaditeľa katedry organickej chémie prof. Ing. Viktora Milatu, DrSc., ktorý mi umožnil venovať sa tejto problematike. Práca bola financovaná z grantu APVV-17-0513 a STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov.

Literatúra

[1.] B. Eftekhari-Sis, M. Zirak, A. Akbari. Chem. Rev. **2013**, Zv. 113, 2958–3043.

[2.] Y. Ju, R. S. Varma. J. Org. Chem. **2006**, Zv. 71, 135–141.

[3.] S. A. H. El-Feky, Z. K. Abd El-Samii, N. A. Osman, J. Lashine, M. A. Kamel, H. K. Thabet. Bioorg. Chem. **2015**, Zv. 58, 104–116.

Biochémia

NOVOSYNTETIZOVANÉ CHINOLIZIDÍNOVÉ DERIVÁTY A ICH ÚČINOK NA VIABILITU BUNIEK L1210

Andrea Balková, Katarína Elefantová

Ústav biochémie a mikrobiológie FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xbalkovaa@stuba.sk

Onkologické ochorenia sú v súčasnosti druhou najčastejšou príčinou úmrtí. Komplexná liečba je založená na chemoterapii a je hlavným ukazovateľom pre klinickú sféru. Popri trvalo udržateľnom rozvoji vedy a lekárskej techniky sa na liečbu týchto pacientov použilo už mnoho modifikovaných a nových metód. Niektoré z nich majú relatívne dobrý terapeutický účinok, ale stále viac ako 50% nádorov získava viacliekovú rezistenciu voči chemoterapeutickým činidlám, ktoré nie sú schopné dosiahnuť uspokojivé výsledky [1]. Rakovinové bunky si počas svojho vývoja formujú vlastnosti, ktoré sú známe ako viacliekovú rezistencia (MDR) [2]. Viacliekovú rezistencia môže mať mnoho príčin. Jedna z hlavných foriem rezistencie voči chemoterapii je spájaná s prítomnosťou molekulárnych púmp, ktoré aktívne transportujú lieky z bunky. Najčastejším a zároveň aj najznámejším MDR transportérom je P-glykoproteín (P-gp) [3]. Pri nadmernej expresii P-gp sa protirakovinové liečivá transportujú von z bunky. Tento jav spôsobí, že koncentrácia liečiv v nádorových bunkách klesá, a tým zabraňuje liečbe [4]. Motiváciou je snaha o nájdenie takých látok, ktoré by zabránili alebo aspoň zmiernili účinok viacliekovej rezistencie. Jednou z najvhodnejších skupín látok, ktoré majú tento predpoklad sú rastlinné alkaloidy, medzi ktoré patria aj chinolizidínové deriváty. Rastlinné alkaloidy predstavujú širokú, ale dobre preštudovanú skupinu látok s organickým dusíkom ako heteroatómom, ktoré sa využívajú pri liečbe mnohých ochorení. Ich biologická aktivita je veľmi rozmanitá. V súčasnosti sa pozornosť opäť upriamuje na fenantrochinolzidíny, nakoľko je mechanizmus ich účinku veľmi dobre známy a odlišuje sa od mechanizmu účinku aktuálne používaných liečiv [5]. Fenantrochinolizidíny majú množstvo cieľov svojej biologickej aktivity. Ich antiproliferatívna aktivita sa spája so zníženou aktivitou proteínov regulujúcich bunkový cyklus ako sú cyklín a kinázy závislé na cyklíne. Iné chinolizidíny sú inhibítory DNA topoizomerázy I, čo vedie ku zastaveniu bunkového cyklu v G0/G1 fáze [6].

Na našom pracovisku sme testovali sady novosyntetizovaných organických tienochinolizidínových derivátov a (epi-) benzoanalógov bioaktívnych fenantro-chinolizidínových alkaloidov [7]. Tieto látky mali zaujímavé antimikrobiálne účinky, preto sme sa rozhodli skúmať aj ich cytotoxický efekt na troch variantách bunkovej línie L1210, a to: parentálna línia citlivá voči liečivám a neexprimujúca P-gp (S) a dve voči liečivám rezistentné P-gp pozitívne línie získané buď adaptáciou S buniek na vinkristín, alebo transfekciou S buniek ľudským génom kódujúcim ľudský P-gp (T). Do tejto práce sme vybrali dva fenantrochinolizidínové deriváty 11 a 12.

V prvom kroku sme pomocou MTT testu sledovali ich vplyv na viabilitu všetkých troch variánt bunkovej línie L1210 a stanovili sme aj ich hodnoty IC_{50}. Zo získaných výsledkov môžeme povedať, že derivát 12 má výraznejší cytotoxický efekt ako derivát 11. Parentálne S bunky sú citlivejšie na oba deriváty už pri nízkej koncentrácii ako rezistentné varianty R a T bunky. Tieto bunky boli citlivejšie na účinok derivátu 12. Sledovaním typu bunkovej smrti sme zistili, že pri všetkých troch typoch buniek so zvyšujúcou sa koncentráciou derivátov stúpa percentuálny podiel FAV aj FAV a PI pozitívnych buniek. Predpokladáme, že bunky podstupujú apoptotickú bunkovú smrť vnútornou dráhou. Pomocou zádržového testu kalceínu-AM sme skúmali potenciálny inhibičný efekt derivátov 11 a 12 na transportnú aktivitu. Zistili sme, že jediná účinná koncentrácia oboch derivátov bola až 25 µg/ml, avšak tá pôsobí letálne na všetky varianty buniek L1210 bez ohľadu na to, či exprimujú alebo neexprimujú P-gp. Ako posledné sme sledovali účinok oboch derivátov s koncentráciou 5

µg/ml na zmeny v mitochondriálnom membránovom potenciály. Membránový mitochondriálny potenciál slúži ako cenný ukazovateľ funkčného stavu buniek. Nami zvolená koncentrácia nepreukázala žiadne výrazné zmeny oproti kontrole.

Poďakovanie: Práca bola podporená z projektov: APVV-14-0334 a APVV-15-0303, VEGA 2/0070/19, VEGA 1/0697/18, projektu Výskumnej agentúry ITMS 26230120006 a projektu Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumných pracovníkov STU.

Literatúra

[1] Chen, H.J.; Chung, Y.L.; Li, C.Y.; Chang, Y.T.; Wang, C.C.N.; Lee, H.Y.; Lin, H.Y.; Hung, C.C. Molecules. **2018**, 23(12).

[2] Środa-Pomianek, K.; Michalak, K.; Palko-Łabuz, A.; Poła, A.; Dzięgiel, P.; Puła, B.; Świątek, P.; Wesołowska, O. Eur. J. Pharmacol. **2019**, 849, 124-134.

[3] Aller, S.G.; Yu, J.; Ward, A.; Weng, Y., Chittaboina, S.; Zhuo, R.; Harrell, P.M.; Trinh, Y.T.; Zhang, Q.; Urbatsch, I.L.; Chang. G. Science. **2009**, 323(5922), 1718-22.

[4] Mollazadeh, S.; Sahebkar, A.; Hadizadeh, F.; Behravan, J.; Arabzadeh, S. Life Sci. **2018**, 214, 118-123.

[5] Kwon, Y.; Song, J.; Lee, H.; Kim, E.Y.; Lee, K.; Lee S.K.; Kim, S. J. Med. Chem. **2015**, 58(19),7749-62.

[6] Lin, Y.; Wu, J.; Chen, H.; Mao, Y.; Liu, Y.; Mao, Q.; Yang, K.; Zheng, X.; Xie, L. FEBS Lett. **2012**, 586(4), 442-7.

[7] Olejníková, P.; Thomay, S.; Pagáč, T.; Ježiková, Z.; Marchalín, Š.; Šafař, P. Chemical Papers. **2017**, 71(12), 2375-2383.

VPLYV CERARAMIDOV S KRÁTKYM ACYLOVÝM REŤAZCOM NA PREŽÍVANIE BUNIEK EXPRIMUJÚCICH P-GLYKOPROTEÍN

Lucia Čepcová, Boris Lakatoš

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

cepcova.lucia @gmail.com

Úvod

Osud bunky závisí od krehkej rovnováhy metabolitov v bunke. Preto aj koncentrácia ceramidov v bunke musí byť prísne regulovaná, keďže ceramidy sú významnými vnútrobunkovými signalizačnými molekulami. Kontrolujú rast, diferenciáciu a aj bunkovú smrť, a je známe, že aj exogénne pridávané ceramidy môžu spustiť proces bunkovej smrti (1).

Mechanizmy používané bunkami na obchádzanie cytotoxického účinku látok sú rozmanité (2). Transportné proteíny zabezpečujúce vstup alebo eflux látok uľahčujú pohyb širokého spektra zlúčenín cez cytoplazmatickú membránu. Efluxné transportéry sú dôležité na udržanie bunkovej homeostázy, a tiež na detoxikáciu od potenciálne toxických látok (3).

Efluxné pumpy sú transportné proteíny vytláčajúce toxické substráty (vrátane prakticky všetkých tried klinicky významných antibiotík či chemoterapeutík) z buniek do vonkajšieho prostredia. Nachádzajú sa ako v baktériách tak aj v eukaryotických bunkách (4). Preto P-glykoproteín patriaci do rodiny ABC-transportérov (ich aktivita je závislá na väzbe a hydrolýze ATP), môže hrať dôležitú úlohu v tom, či bunka prežije zásah exogénne pridávaného ceramidu alebo nie.

Experimentálna časť

V práci sme použili bunky myšacej leukemickej línie L1210, ktorá má tri sublínie. Bunky typu S – senzitívne a neexprimujúce P-gp, bunky R – rezistentné exprimujúce P-gp a bunky T - transfekované plazmidom nesúcim gén pre ľudský P-gp. Tieto bunky boli vystavované rôznym koncentráciám ceramidov s krátkym acylovým reťazcom (C2, C6 a C8) po dobu 2, 4, 6, 18, 24, 48 a 72 hodín. Následne bol cytotoxický účinok meraný buď pomocou MTT testu alebo sa vykonalo meranie apoptózy, nekrózy pomocou prietokového cytometra. Pomocou cytometra bolo vykonané aj meranie bunkového cyklu a meranie mitochondriálneho potenciálu fluorescenčnou sondou JC-1.

K vybraným koncentráciám ceramidu sa následne pridali rôzne koncentrácie inhibítorov enzýmov zapojených do metabolizmu sfingolipidov: fumonizín B1 a N-oleoyletanolamín. Ich kombinovaný účinok na bunky bol taktiež testovaný pomocou MTT testu. Spolu s ovplyvnenými bunkami bola vždy, za rovnakých podmienok, kultivovaná kontrola bez pridanej látky a kontrola s rozpúšťadlom.

Výsledky a diskusia

Pre prvé merania sme zvolili koncentrácie ceramidu 50 *nM*, 500 *nM* a 5 μM. V časových úsekoch 2, 4, 6, 18, 24, 48 a 72 hodín sme pozorovali vplyv ceramidu prostredníctvom merania apoptózy/nekrózy na cytometri. Ukázalo sa, že kratšie časové inkubácie majú výraznejší vplyv na viabilitu buniek, avšak závislosť účinku na koncentrácii ceramidov nebola signifikantná. Pri

kultivácii nad 48 hodín sme zaznamenali opätovný pokles viability buniek, ale ten môže byť zapríčinený dĺžkou kultivácie a vyčerpaním zdrojov v médiu.

Na základe spomenutých výsledkov sme sa rozhodli vyskúšať opakované pridávanie ceramidu C2 s koncentráciou 5 μM k bunkám vždy po 18 hodinách kultivácie po dobu 72 h. Celkovo bol ceramid pridaný trikrát, ale ani pri týchto podmienkach sme nezaznamenali výraznejší účinok na prežívanie buniek.

Taktiež sme merali bunkový cyklus za takých istých podmienok, kde percentuálny rozdiel buniek v G1 fáze medzi kontrolou, čiže bunkami ktoré neboli ovplyvnené, a bunkami, ktoré boli ovplyvnené ceramidom C2 bol až 15% pri 72 hodinovej kultivácii. V G1 fáze v bunke začínajú syntetické procesy. Nachádza sa tu hlavný kontrolný uzol, ktorý v prípade nevhodných podmienok zastavuje bunkový cyklus, a preto sa v tejto fáze nachádza viac buniek po ovplyvnení ako tých ktoré slúžili ako kontrola.

Mitochondriálny membránový potenciál sme merali po 24h inkubácii. Ani pri týchto meraniach sme však nezaznamenali závislosť účinku na koncentrácii, či dĺžke acylového reťazca použitých ceramidov

S ohľadom na predchádzajúce výsledky sme sa rozhodli zmeniť rozsah koncentrácií na 5 – 15 μM. Koncentrácie 12,5 μM pri C6 a C8 a 15 μM pri všetkých troch použitých ceramidoch spôsobili výrazný pokles viability a bunky dosahovali úmrtnosť cez 80% po 24 hodinách. Následne sme s týmito koncentráciami vykonali MTT test, v časoch 24, 48 a 72 h. Pri všetkých troch sublíniách bol čas 24 hodín najúčinnejší, pri 48 hodinách sa viabilita opätovne mierne zvýšila a po 72 hodinách zase klesla, čo koreluje s výsledkami pri nižších koncentráciách. Vo všetkých sublíniach je značný trend klesajúcej viability pri zvyšujúcej sa koncentrácii ceramidu a najúčinnejší ceramid je C6 pri všetkých troch sublíniách naprieč všetkými časmi.

Následne sme sa rozhodli skúsiť kombináciu ceramidov o koncentrácii 5 μM, 7,5 μM a 10 μM, spolu s inhibítormi fumonizín B1 a NOE o koncentrácii 1 μM a 10 μM. Prvé výsledky naznačujú, že nižšia koncentrácia fumonizínu B1 je účinnejšia ako vyššia. Účinok NOE bol v prvotných experimentoch nejednoznačný a bude si vyžadovať ďalšie štúdium.

Záver

Naše výsledky ukázali, že kratšie pôsobenie exogénnych ceramidov spôsobuje vyššiu úmrtnosť buniek. Taktiež sme preukázali, že ceramid C6 je z týchto troch ceramidov najúčinnejší.

V ďalšom výskume sa chceme bližšie venovať možnosti kombinácie inhibítorov enzýmov zapojených v metabolizme sfingolipidov a exogénnych ceramidov a charakterizácii najvhodnejších podmienok pre aplikáciu exogénnych ceramidov.

Poďakovanie
Táto práca vznikla v rámci projektov APVV-14-0334, APVV-15-0303 a s prispením projektu OPVaV2015/3.1/01SORO „Dobudovanie infraštruktúry pre moderný výskum civilizačných ochorení“ ITMS 26230120006.

Literatúra

[1] Mencarelli Ch. a i. (). Unchanged expression of the ceramide transfer protein in the acute 6-OHDA. *Neuroscience Letters*, **2012**, 506(1), 39-43.
[2] Wong K. a i. Towards understanding promiscuity in multidrug efflux pumps. *Trends in Biochemical Sciences*, 2014, 39;8-16..
[3] DeGorter M.K. a i. Drug transporters in drug efficacy and toxicity. *Annu Rev Pharmacol Toxicol*, **2012**, 52;249-273
[4] Bambeke V. F. a i. Antibiotic efflux pumps. *Biochemical Pharmacology*, **2000**, 60;457-70.

PRÍPRAVA A MOŽNÉ VYUŽITIE FUNKCIONALIZOVANÝCH MoS_2 NANOMATERIÁLOV V TERAPII A DIAGNOSTIKE

Pavol Štefík[1,2], Adriana Annušová[2], Boris Lakatoš[1], Peter Šiffalovič[2]

[1]Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav biochémie a mikrobiológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
[2]Slovenská akadémia vied, Fyzikálny ústav, Oddelenie multivrstiev a nanoštruktúr, Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava, Slovenská republika

xstefik@stuba.sk

Úvod

Sulfid molybdeničitý (MoS_2) patrí medzi tzv. dichalkogenidy prechodných kovov (TMDCs). Ide o materiály s charakteristickou vrstevnatou štruktúrou a unikátnymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami, vďaka ktorým môžu nájsť uplatnenie v rôznych oblastiach ako napr. elektronika, fotonika, katalýza a nanomedicína [1]. Na vývoj nanoštruktúrovaných preparátov pre diagnostiku a terapiu sa vyše 10 rokov využíva (okrem iného) grafén, resp. jeho deriváty [2]. Vzhľadom na podobnosť v morfológii a vlastnostiach sa MoS_2 (ako aj iné TMDCs) ponúka ako potenciálna alternatíva ku grafénu, navyše MoS_2 nanočastice vykazujú v porovnaní s grafénom a jeho derivátmi menšiu cytotoxicitu, čo je základným predpokladom využitia MoS_2 v nanomedicíne [3,4].

MoS_2 nanočastice je možné získať exfoliáciou z kompaktných MoS_2 kryštálov alebo pripraviť cielenou syntézou [5]. S cieľom zvýšiť ich koloidnú stabilitu a biokompatibilitu sa MoS_2 častice kovalentne alebo nekovalentne funkcionalizujú [1,6]. Funkcionalizácia taktiež umožňuje rozšíriť možnosti aplikácie MoS_2 nanočastíc, z hľadiska nanomedicíny ide o možné využitie v senzoroch pre biomolekuly (napr. glukóza, kyselina askorbová, dopamín, DNA), diagnostike (zobrazovanie pomocou CT, MRI, PET) a terapii (fototermálna, fotodynamická, génová, chemoterapia, resp. ich kombinácie). Práve nanočastice predstavujú vhodný nástroj ako nosiče biologicky aktívnych látok (napr. chemoterapeutík), pretože sa vyznačujú veľkým pomerom povrchu k svojmu objemu, čo umožňuje na ne naviazať značné množstvo agensu a selektívne ho dopraviť na miesto určenia [5]. Zároveň sú nanoštruktúrované nosiče schopné vyhnúť sa odstráneniu obličkami, čo zabezpečuje ich dlhšiu retenciu v krvnom obehu a vzhľadom na svoju selektivitu pomáhajú znížiť systémovú toxicitu agensu, ktorý nesú [7].

Experimentálna časť

V rámci práce sme sa venovali príprave konjugátu, ktorého základ tvorí 2D MoS_2 nanoplatforma pripravená exfoliáciou kryštalického MoS_2 v kvapalnej fáze. MoS_2 nanoplatforma sa ďalej funkcionalizovala pomocou bifunkčného polyetylénglykolu (PEG s kovalentne viazanou kyselinou lipoovou a biotínom). Na biotín PEGu sme nechali naviazať avidín a cez biotín-avidínový mostík napokon Anti-CD33 protilátku, ktorá sa selektívne viaže na CD33 receptor exprimovaný na povrchu buniek akútnej myeloidnej leukémie (v našom prípade bunková línia SKM-1).

Úspešnosť internalizácie konjugátu prostredníctvom CD33 receptorov sme sledovali laserovou skenovacou konfokálnou mikroskopiou (CLSM) a Ramanovou konfokálnou mikroskopiou (CRM). V prípade CLSM sme na vizualizáciu konjugátov využili fluorescenčné farbivá Alexa Fluor™ stabilné v širokom rozsahu pH. V rámci analýzy prostredníctvom CRM sme získané hyperspektrálne

dáta podrobili najskôr odstráneniu signálu pozadia a prípadne aj kozmického žiarenia, následne sme použili analýzu hlavných komponentov na zníženie rozmernosti a šumu získaných dát. V ďalšom kroku sme použili zhlukovú analýzu *k*-means na určenie chemicky podobných oblastí v skúmanom objekte a získanie prislúchajúcich Ramanových spektier.

Výsledky a diskusia

Analýza laserovou skenovacou konfokálnou mikroskopiou preukázala prítomnosť fluorescenčne značených konjugátov na povrchu aj vo vnútri buniek. Túto skutočnosť sme potvrdili aj pomocou Ramanovej konfokálnej mikroskopie, pri ktorej sme zaznamenali v bunkách, resp. na ich povrchu signál prislúchajúci MoS_2 v konjugáte. Z uvedeného vyplýva, že MoS_2 konjugáty pripravené uvedeným spôsobom sú schopné prenikať do testovaných buniek akútnej myeloidnej leukémie a mohli by v budúcnosti slúžiť ako potenciálny nosič liečiv.

Záver

V rámci práce sa podarilo pripraviť nanoštruktúrovaný konjugát na báze MoS_2, ktorý je schopný prenikať do cieľových buniek.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu APVV-15-0641 a s prispením projektu OPVaV2015/3.1/01SORO „Dobudovanie infraštruktúry pre moderný výskum civilizačných ochorení“ ITMS 26230120006.

Literatúra

[1] Zhang, X.; Wu, J.; Williams, G. R.; Niu, S.; Qian, Q.; Zhu, L. *Colloids Surf., B.* **2019**, 173, 101-108.
[2] Feng, L.; Liu, Z. *Nanomedicine*. **2011**, 6, 317-324.
[3] Liu, T.; Wang, C.; Gu, X.; Gong, H.; Cheng, L.; Shi, X.; Feng, L.; Sun, B.; Liu, Z. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3433-3440.
[4] Teo, W. Z.; Chng, E. L.; Sofer, Z.; Pumera, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9627-9632.
[5] Yadav, V.; Roy, S.; Singh, P.; Khan, Z.; Jaiswal, A. *Small*. **2019**, 15, 1803706.
[6] Stergiou, A.; Tagmatarchis, N. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 18246-18257.
[7] Song, W.; Musetti, S. N.; Huang, L. *Biomaterials*. **2017**, 148, 16-30.

IZOLÁCIA GLUKOZINOLÁTOV Z POĽNÝCH BYLÍN ČEĽADE KAPUSTOVITÉ

Miroslava Mišíková, Zoltán Polozsányi, Martin Šimkovič

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

micka.misikova@gmail.com (xmisikovam@stuba.sk)

Úvod:

Glukozinoláty(GLS) zo štruktúrneho hľadiska patria medzi tioglukozidy a z hľadiska výskytu medzi sekundárne metabolity rastlín čeľade kapustovité. Do tejto čeľade možno zaradiť rastliny chren, horčica, repka olejná, brokolica, žerucha ale aj rôzne poľné byliny ako vesnovka obyčajná alebo pastierska kapsička. GLS zodpovedajú za ostrú, štipľavú chuť týchto rastlín. V rastlinách sú prítomné súčasne s enzýmom myrozináza. V neporušených rastlinách sa enzým a substrát (GLS) nachádzajú v rôznych častiach rastlinných buniek. Avšak ak je rastlinné pletivo narušené prostredníctvom žuvania, lisovania alebo mletím, obe tieto zložky sa spoja a prebehne enzýmová reakcia. Účinkom myrozinázy dôjde k prerušeniu tioglukozidovej väzby GLS, čím sa vytvorí glukóza a aglykonový medziprodukt, ktorý sa ďalej, v závislosti od reakčných podmienok a prítomnosti ďalších regulačných bielkovín, štiepi na celú škálu produktov, najčastejšie izotiokyanáty (ITC) a nitrily. ITC majú chemoprotektívne účinky proti rakovine a kardiovaskulárnym ochoreniam. Ich negatívnou vlastnosťou je ich veľká nestabilita.

Práca sa zaoberá optimalizovaním postupu izolácie glukozinolátov z rôznych častí rastliny vesnovky obyčajnej, určovaním obsahu a výťažku glukorafanínu pomocou iónovo-párovej hydrofilnej interakčnej chromatografie (ZIC-HILIC). Ďalej využitím izolovaných GLS na stanovenie myrozinázovej aktivity, na základe ktorej je možné posúdiť, či izolované GLS môžu slúžiť ako substráty pre modelové rastlinné myrozinázy a súčasne zhodnotiť vplyv optimalizačných krokov (využitie aktívneho uhlia pri odstránení rastlinných nečistôt) na celkové zastúpenie a čistotu glukorafanínu pri extrakcii GLS rastlinného materiálu na množstvo zachytených glukozinolátov.

Experimentálna časť:

GLS sa izolovali zo sušených častí vesnovky obyčajnej extrakciou zhomogenizovaného rastlinného materiálu s 80% MeOH. Rastlinné zvyšky sa odstránili filtráciou a extrakt rozdelil na 2 podiely. Prvý podiel slúžil ako kontrola, ktorá nebola vystavená pôsobeniu aktívneho uhlia. Tento podiel sa koncentroval na vakuovej odparke a následne čistil na ionexovej kolóne (Sephadex A-25, 8 mL kolóna). Do druhého podielu sa za účelom odstránenia rastlinných nečistôt pridalo aktívne uhlie, nechalo sa pôsobiť (cez noc na rotačnej miešačke) a potom sa oddelilo od extraktu filtráciou cez skladaný papierový filter vložený do Büchnerovho lieviku. Extrakt sa podobne ako u kontroly koncentroval odparením rozpúšťadla na rotačnej vákuovej

odparke a následne sa GLS v extrakte čistili iónovovýmennou chromatografiou (Sephadex A-25, 8 ml kolóna), do ktorej sa naniesol koncentrovaný extrakt a GLS sa viazali na dietylaminoetylové funkčné skupiny matrice. Premývaním kolóny rôznymi mobilnými fázami sa odstránila väčšina nečistôt a GLS sa z matrice uvoľnili roztokom síranu draselného. Ten sa z GLS preparátov odstránil premývaním s etanolom, v ktorom sa časť síranu vyprecipitovala. Vzniknutý precipitát sa oddelil centrifugáciou a supernatant obsahujúci glukozinoláty sa zakoncentroval použitím rotačnej vákuovej odparky a lyofilizácie. Ďalším krokom bola analýza hydrofilnou interakčnou chromatografiou Wade et al. [1], kde sa pomocou vnútorného štandardu sorbanu draselného kvantifikovalo množstvo GLS vo vzorkách. Posledným krokom bolo meranie myrozinázových aktivít pomocou izolovaných GLS ako substrátov reakcie glukózovým testom, v ktorom sa na stanovenie glukózy namiesto substrátu sinigrín použili izolované GLS zo semien repky olejnej a žeruchy siatej .

Výsledky a diskusia:

Experimenty súvisiace s optimalizovaním postupu izolácie GLS z rôznych častí rastliny vesnovky obyčajnej boli kľúčovou časťou merania. Výsledky sumarizujúce výťažky GLS a glukorafanínu (GR) sú uvedené v tabuľke. Z daných výsledkov vyplýva, že najviac GLS sa nám podarilo získať zo suchých listov a kvetov, pri ktorých bola použitá predúprava aktívnym uhlím a najmenšie množstvo zo stoniek týchto rastlín.

Použitá časť rastliny na izoláciu GLS	**Predúprava aktívnym uhlím**	**Výťažok GLS** (mg GLS/g fytomasy)	**Množstvo GR** (µg GR/mg GLS)	**Výťažok GR** (µg GR/g fytomasy)
suché listy	nie	10,9	12,7	138,2
suché listy	áno	12,5	25,1	314,2
suché kvety	áno	12,0	23,2	278,4
suchá stonka	áno	1,4	9,8	13,9

Merania obsahu/množstva (GR) pomocu ZIC-HILIC, ukázalo, že najvyššie množstvo GR sa nachádza v kvetoch a listoch vesnovky obyčajnej. Ďalej sa testovala možnosť využitia izolovaných GLS ako substrátov pre rastlinné myrozinázy. Z meraní myrozinázovej aktivity vyplýva, že izolované GLS sú štiepené myrozinázami pochádzajúcimi zo žeruchy siatej a repky olejnej.

Záver:

Vesnovka obyčajná sa ukázala ako vhodný zdroj na izoláciu GLS a GR. Najvyššie zastúpenie GR sa identifikovalo v listoch a kvetoch rastliny. Predbežné stanovenia myrozinázovej aktivity naznačujú, že GLS izolované môžu slúžiť ako vhodný substrát pre rastlinné myrozinázy

Poďakovanie:

Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV (APVV-16-0439).

Literatúra:

[1] Wade *et al.* (2007) Improved Hydrophilic Interaction Chromatography Method for the Identification and Quantification of Glucosinolates. J Chromatogr A. 1151(1-2):469-472, doi:10.1016/j.chroma.2007.04.034

PURIFICATION OF PHENOL OXIDASE ENZYME FROM THE COMMON MORNING-GLORY (*IPOMOEA PURPUREA*)

Bektore Mansurov[1], Yonca Yüzügüllü Karakuş[2]

[1]Slovak University of Technology in Bratislava
[2]Kocaeli University
xmansurov@stuba.sk

Phenol oxidase enzymes belong to the group of metalloenzymes containing copper atoms in their active centers. They oxidize a number of aromatic compounds by molecular oxygen [1]. These enzymes are involved in secondary metabolic activities such as melanin synthesis [2]. The polymerization reactions of phenol oxidases are related to the changes in cell wall permeability, intercellular locations and the removal of toxic metabolites [3-4]. In this study, it's been aimed to purify the phenol oxidase enzyme using Three Phase Partitioning System. For this purpose, the plant seed was first germinated *in vitro LS* (Linsmaier & Skoog) fattening medium. Afterwards, extraction optimization studies were performed. Accordingly, polyvinylpolypyrrolidone (PVP) was added at a final concentration of 5, 12.5, 25, 37.5, 50, 62.5, 75 mg/mL to remove the phenolic substances present in the plant crude extract, and the solution was centrifuged at 14,000xg for 30 min. The supernatant obtained by centrifugation (at 4°C) was used as crude extract. As a result of activity measurements, the highest phenol oxidase content was observed in crude extract containing 25 mg/ml PVP. Subsequently, extraction media were prepared to optimize the extraction medium pH under conditions ranging from 4.0 to 9.0 and extracts were obtained. When the measured phenol oxidase activity values were taken into consideration, the highest activity was observed in 100 mM sodium phosphate buffer pH 7.0. Accordingly, in subsequent extraction trials, plant extract containing 25 mg/ml PVP and pH 7.0 was used. For TPP system, ammonium sulfate concentration, crude extract: t-butanol ratio and system pH were obitimized. The best phenol oxidase recovery (64,68%) with a 1,31 fold purification was obtained in the middle phase of TPP system prepared by a crude extract solution saturated with 55 (w/v) ammonium sulfate at pH 7.0 and 25°C with 1.0:1.0 (v/v) ratio of crude extract to t-butanol ratio.

Keywords: Phenol oxidase, pH, Ipomoea purpurea, Three-Phase Separation (TPP) System, Optimization, Purification

Reference

[1] Sanchez-Amat, A., Solano, F., 1997, "A pluripotent polyphenol oxidase from the melanogenic marine Alteromonas sp shares catalytic capabilities of tyrosinases and laccases", Biochemical and Biophysical Research Communications, 240: 787-792.

[2] Griffith, G.W., 1994. "Phenoloxidases", Progress in Industrial Microbiology, 29: 763-788.

[3] Mayer, A.M., Harel, E., 1979, "Polyphenol oxidases in plants", Phytochemistry, 18: 193-215.

[4] Mayer, A.M., 1987, "Polyphenol oxidases in plants-recent progress", Phytochemistry, 26: 11-20.

POTENCIÁLNY ÚČINOK NOVOSYNTETIZOVANÝCH DERIVÁTOV DIHYDROPYRIDÍNOV NA MYŠIU LEUKEMICKÚ LÍNIU L1210

Peter Pôbiš, Katarína Elefantová

Ústav biochémie a mikrobiológie FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xpobis@stuba.sk

Vzrastajúci počet jedincov postihnutých nádorovými ochoreniami je závažným problémom dnešnej doby, preto tímy vedcov po celom svete pracujú na vývoji účinných liečiv

V poslednom desaťročí bol dosiahnutý významný pokrok vo vývoji moderných postupov pre cielenú liečbu rakoviny [1]. Pri vývoji nových liečiv a liečebných postupov sa musia neustále vysporiadavať s rôznymi komplikáciami vznikajúcimi v súvislosti s týmto ochorením.

Jedným z najzávažnejších problémov je viacliečková rezistencia (MDR), ktorá vzniká ako prirodzený evolučný proces bunky, na obranu voči rôznym chemikáliám, ktorým boli bunky vystavené v priebehu evolúcie [2] a je zodpovedná za takmer 90% prípadov zlyhania liečby [3].

Najznámejší a najlepšie preskúmaný pôvodca MDR je efluxná pumpa P-glykoproteín (P-gp), ktorý v zdravých bunkách chráni bunky pred hromadením škodlivých látok a hrá tak dôležitú úlohu pri udržiavaní fyziologickej homeostázy [2].

Nadmerne exprimovaný P-gp v rakovinových bunkách môže transportovať protirakovinové liečivá von z bunky a tento jav môže viesť k zlyhaniu chemoterapie u pacientov a následnému zhoršeniu výsledkov liečby [4]. Typickým znakom P-gp je široká substrátová špecifickosť k veľkým, ale dobre definovaným skupinám štruktúrne nesúvisiacich chemikálií patriacich do skupiny substrátov P-gp [1].

Prírodné rastlinné alkaloidy sú známe pre ich širokú škálu biologickej aktivity. Chinolizidíny sú zriedkavé, ale ich biologická aktivita je dobre preštudovaná. Prírodné chinolizidíny sú metabolity rastlín. V súčasnosti sa rastlinné alkaloidy opätovne dostávajú do popredia, nakoľko vytvárajú vhodné štruktúry, z ktorých sú syntetizované nové látky. Tieto by mohli slúžiť ako nové liečivá v modernej medicíne. [5].

Na našom pracovisku boli skúmané viaceré typy derivátov alkaloidov syntetizované na Oddelení organickej chémie tímom profesora Marchalína. Ukázalo sa, že niektoré majú výrazné antimikrobiálne účinky a preto sme sa rozhodli v tejto práci sledovať ich účinok na P-gp pozitívne a P-gp negatívne bunky L1210. Zvolili sme dihydropyridíny, konkrétne známy a komerčne dostupný inhibítor L-typu vápnikového kanála nifedipín a syntetizovaný derivát H.

Prvý zo sledovaných parametrov bol cytotoxický účinok týchto látok. Pomocou MTT testu sme zistili, že nifedipín má výrazne silnejší cytotoxický efekt v porovnaní s derivátom H a S bunky sú na jeho účinok citlivejšie, ako P-gp pozitívne bunky. Na základe skúmania ich cytotoxicity sme zvolili vhodné koncentrácie týchto derivátov, ktorých účinok sme ďalej sledovali prostredníctvom ďalších testov. Zo získaných údajov sme stanovili hodnoty IC_{50}.

Ďalej sme sa sústredili na typ bunkovej smrti vyvolanej skúmanými látkami. So zvyšujúcou sa koncentráciou nifedipínu narastal percentuálny podiel FAV a PI pozitívnych buniek, avšak percentuálny podiel nekrotických buniek sa príliš nemenil. Podobný trend sme pozorovali aj pri deriváte H. Na základe týchto zistení predpokladáme, že bunky podstupujú apoptotickú bunkovú smrť vnútornou (mitochondriálnou) dráhou.

V rámci práce sme taktiež sledovali, či skúmané látky majú schopnosť inhibovať transportnú aktivitu P-gp. Využili sme na to zádržový test kalceínu-AM. V oboch P-gp negatívnych typoch buniek L1210 sme efluxnú aktivitu P-gp zablokovali vysokoúčinným inhibítorom P-gp. Zo získaných výsledkov je jasné, že ani jedna z látok nebola schopná potlačiť transportnú aktivitu P-gp.

Posledným študovaným parametrom boli zmeny v intracelulárnej koncentrácii vápenatých iónov po 48 hodinovom účinku nifedipínu a derivátu H, na čo sme využili špecifickú fluorescenčnú sondu fluo-3, AM, ktorá slúži ako vnútrobunkový Ca^{2+} indikátor. Na základe získaných výsledkov môžeme povedať, že obe látky so zvyšujúcou sa koncentráciou spôsobili pokles intracelulárnej koncentrácie Ca^{2+}.

Poďakovanie

Práca vznikla v rámci projektu APVV-14-0334, APVV-15-0303, VEGA 2/0070/19, VEGA 1/0697/18 a s prispením projektu OPVaV-2015/3.1/01SORO „Dobudovanie infraštruktúry pre moderný výskum civilizačných ochorení“ ITMS 26230120006.

Literatúra

[1] Bohacova, V.; Seres, M.; Pavlikova, L.; Kontar, S.; Cagala, M.; Bobal, P.; Otevrel, J.; Brtko, J.; Sulova, Z.; Breier, A. *Molecules* **2018**, *23* (5), 1053.

[2] Hano, M.; Tomášová, L.; Šereš, M.; Pavlíková, L.; Breier, A.; Sulová, Z. *Molecules* **2018**, *23* (2), 337.

[3] Gruber, L.; Abdelfatah, S.; Fröhlich, T.; Reiter, C.; Klein, V.; Tsogoeva, S.; Efferth, T. *Molecules* **2018**, *23* (4), 841.

[4] Dong, W.; Liao, Z.-G.; Zhao, G.-W.; Guan, X.-J.; Zhang, J.; Liang, X.-L.; Yang, M. *Molecules* **2018**, *23* (8), 1841.

[5] Dlugosz, A.; Janecka, A. *Current Pharmaceutical Design* **2016**, *22* (30), 4705–4716.

IZOLÁCIA RASTLINNÝCH MYROZINÁZ CHROMATOGRAFICKÝMI METÓDAMI

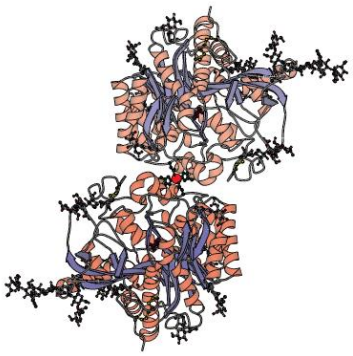
Matej Záň, Martin Šimkovič

Ústav biochémie a mikrobiológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 821 37 Bratislava

zan.m.tldr@mail.com

Úvod:

Myrozináza je enzým nachádzajúci sa v rastlinách z čeľade *Brassicaceae* v ktorých je súčasťou obranného systému chrániaceho rastliny pred negatívnymi účinkami škodcov. Tento enzým patrí do skupiny glukozidových hydroláz. Výnimočnosť tohto enzýmu spočíva v tom, že je jediným známym enzýmom v prírode, ktorý dokáže štiepiť tioglykozidovú väzbu. Hoci samotný enzým bol objavený už v roku 1840, detailnejšie informácie o jeho štruktúre a katalytickom mechanizme pochádzajú až z konca 20. storočia z kryštalografických štúdií uskutočnených na myrozináze z *horčice bielej* (*Sinapis alba*)[1]. Myrozináza je homodimérny enzým, v ktorom sú obe podjednotky vzájomne premostené cez Zn^{2+} kation (obrázok 1).



Obrázok 1: 3D štruktúra homodiméru myrozinázy zo *Sinapis alba.* Červený krúžok v centralnej časti diméru predstavuje Zn^{2+} ión.

Myrozináza a jej substráty glukozinoláty, inak veľmi stabilné molekuly, sa nachádzajú v oddelených častiach rastlinnej bunky [2]. Do kontaktu sa dostanú pri mechanickom poškodení rastlinných buniek a pletív. Enzýmovým štiepením substrátov vzniká viacero reaktívnych produktov (izotiokyanáty, kyanáty, nitrily atď.), ktoré sa vyznačujú herbicídnymi, antimikróbnymi a antioxidačnými vlastnosťami. Záujem vedeckej komunity o glukozinoláty vzrástol v posledných desaťročiach zistením, že produkty ich štiepenia inhibujú vznik a rozvoj niektorých druhov onkologických ochorení [3].

Experimentálna časť:

Na Izoláciu myrozináz sa použil bezbunkový homogenát získaný dezintegráciou napučaných semien *Žeruchy siatej* (*Lepidium sativum*). Pri hľadaní vhodného postupu čistenia enzýmu sa využili chromatografické metódy využívajúce rozdielne separačné princípy. Prvou testovanou metodikou bola afinitná chromatografia s imobilizovanými Zn^{2+} iónmi (IMAC). IMAC kolóna sa

ekvilibrovala fosfátovým tlmivým roztokom s pH 7 a 0,5M NaCl. Po naviazaní bielkovín na matricu sa bielkoviny vytesnili s Na_2EDTA. Druhou testovanou metodikou bola ionovýmenná chromatografia. Odskúšali sa oba typy ionexov, anex s kvartérnymi amínovými skupinami a katex s sulfopropylovými skupinami. Ionexové kolóny boli ekvilibrované s tlmivými roztokmi v pH rozsahu od 4 do 9. Ako vytesňovací roztok sa použil gradient NaCl (0-1M). Frakcie s myrozinázou sa vyhľadávali na základe spektrofotometrického stanovenia myrozinázovej aktivity pomocou sinigrínu (alylglukozinolát, slúžil ako substrát)[4]. Získané bielkovinové podiely s myrozinázovou aktivitou boli analyzované elektroforézou na polyakrylamidovom géli a zymografiou využívajúc precipitáciu SO_4^{2-} iónov, uvoľnených z aglykónu počas štiepania sinigrínu, s Ba^{2+} katiónmi. Lowryho metóda sa využila na stanovenie koncentrácie bielkovín.

Záver a diskusia:

Práca bola zameraná na chromatografickú izoláciu myrozinázy z hrubého bezbunkového homogenátu napučaných semien *L. sativum*. Vzhľadom k tomu, že v štruktúre myrozináz sú obe podjednotky viazané skrz Zn^{2+} ióny, prvý experiment sa uskutočnil s matricou s imobilizovanými Zn^{2+} iónmi. Ukázalo sa, že myrozináza sa na matricu neviaže a všetka sa z kolóny vyplavuje v mŕtvom objeme spolu s ďalšími bielkovinami. Pri separácií bielkovín na anexe sa časť bielkovinovej frakcii s MYR aktivitou naviazala na matricu ekvilibrovanú tlmivými roztokmi v rozsahu od pH 6,0 do 8,0 naviazať MYR a následne sa ju podarilo vytesniť roztokom s nízkou iónovou silou (pri koncentrácii NaCl 200 mM). Ďalšie merania boli vykonané na iónomeničovej katexovej kolóne so sulfopropylovými skupinami. Toto meranie preukázalo, že najväčší podiel myrozinázy sa naviazal na matricu pri pH 6,0 a eluoval z nej podobne ako tomu bolo v prípade anexu pri relatívne nízkej koncentrácii vytesňovacieho roztoku NaCl v rozsahu od 100 do 350 mM, kým menšia časť enzýmu sa nenaviazal vôbec a vyplavila sa v mŕtvom objeme kolóny. Na bližšiu molekulovú charakterizáciu získaných bielkovinových podielov s myrozinázovou aktivitou sa použila elektroforetická a zymografická analýza. Analyzovali sa vybrané bielkovinové frakcie s myrozinázovou aktivitou získané z oboch typov ionomeničových kolón, aj tie, ktoré vyšli z kolóny v mŕtvom objeme a aj tie, ktoré sa zachytili na ionexe. Kým elektroforeogram odhalil, že počas ionexovej chromatografii došlo k čiastočnému purifikovaniu enzýmu a výsledná proteínová frakcia obsahuje viacero bielkovín, prekvapujúco zymogramom sa myrozinázová aktivita podarila detegovať iba v prípade bielkovín, ktoré sa neviazali na ionex a eluovali v mŕtvom objeme. Súčasne sa touto analýzou potvrdila existencia dimérnej formy myrozinázy.

Poďakovanie Tento projekt bol finančne podporený APVV projektom (APVV-16-0439) a ITMS26230120009.

Literatúra

[1] BURMEISTER, WP, COTTAZ, S, DRIGUEZ, H, IORI, R, PALMIERI, S, HENRISSAT, B The crystal structures of Sinapis alba myrosinase and a covalent glycosylenzyme intermediate provide insights into the substrate recognition and active-site machinery of an S-glycosidase. In *Cell Press* 1997 Volume 5: 663–675.

[2] BONES, A, IVERSEN, T-H Myrosin cells and myrosinase. In *Israel Journal of Plant Sciences* 1985 Volume 34: 2-4

[3] Barba, FJ, Nikmaram, N, Roohinejad, S, Khelfa, A, Zhu, Z, Koubaa, M Bioavailability of Glucosinolates and Their Breakdown Products: Impact of Processing. In *Front Nutr* 2016 Volume 3:24

[4] SMITH, CA, DACOMBE, C Rapid method for determining total glucosinolates in rapeseed by measurement of enzymatically released glucose In *Journal of the science of food and agriculture* 1987 Volume 38: 2

HUPERZÍN VERSUS METFORMÍN - KTORÝ Z NICH SI LEPŠIE PORADÍ S NEURODEGENERÁCIOU? – ^{1}H-MRS ŠTÚDIA

Ľubomír Melicherčík, Svatava Kašparová

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

melichercik.lubomir@gmail.com

Úvod

V rámci diagnostiky predklinických štádií Alzheimerovej demencie sú naše súčasné možnosti limitované – využívajú sa predovšetkým štandardizované testy merajúce kognitívne schopnosti jednotlivca, ktoré však predpokladajú, že človek prichádza k lekárovi s aspoň minimálnymi prejavmi demencie[1]. Dnes používané liečivá nedokážu zastaviť nástup Alzheimerovej demencie ani v jej rannom klinicky detekovateľnom štádiu. Dokážu predovšetkým len zmierniť jeho prejavy, aj to len do určitého času[2]. V našej experimentálnej činnosti je hlavným nástrojom *in vivo* protónová magnetická spektroskopia, ktorá dokáže merať koncentrácie určitých nízkomolekulárnych látok v mozgu jedinca neinvazívne a u človeka aj bez potreby uspatia. Okrem hľadania MRS biomarkerov včasných štádií neurodegenerácie, ktorá je podstatou Alzheimerovej choroby sa snažíme testovať aj prípadné neuroprotektívne vlastnosti určitých vytipovaných látok. Medzi ne patrí huperzín A – látka s inhibičným efektom na acetylcholínesterázu a metformín – látka so známym antidiabetickým účinkom a schopnosťou znižovať tzv. inzulínovú rezistenciu buniek. Niektorí autori predpokladajú spojitosť medzi Alzheimerovou demenciou a inzulínovou rezistenciou, čo označujú ako tzv. diabetes mellitus tretieho typu[3].

Experimentálna časť

Pri hľadaní MRS biomarkerov včasnej neurodegenerácie a testovaní efektu metformínu a huperzínu sme použili animálny model – potkany Wistar, ktorým sme podkožne aplikovali D-galaktózu. Je pomerne dlho známe, že ak je experimentálnym zvieratám podávaná D-galaktóza po vhodne dlhý čas, v mozgu dochádza k zmenám, ktoré sú analogické prirodzenému starnutiu[4]. Niektorí autori dokonca hovoria o zmenách podobných Alzheimerovej demencii[3].

Merania sa realizovali na 4,7 T magnete s použitím dvojkanálovej cievky umiestnenej nad hlavou potkana. Na lokalizovanú spektroskopiu z hipokampu pokusných zvierat sme použili sekvenciu SPECIAL[5]. Spektrá sme vyhodnocovali softwareom LCModel[6].

Výsledky aktuálne prezentovanej práce boli získané v dvoch samostatných experimentoch, pričom oba používali vyššie uvedený D-galaktózový model neurodegenerácie u potkanov. V oboch experimentoch sme mali tri skupiny zvierat – kontrolnú, ktorej bol podávaný fyziologický roztok, ďalej skupinu, ktorej sa podávala len D-galaktóza a napokon skupinu, ktorej sa podávala D-

galaktóza a liečivo, teda v prvom experimente huperzín a v druhom metformín. Spektroskopické merania sa v oboch prípadoch realizovali pred začatím podávania látok a po ich skončení.

Výsledky

V experimente s huperzínom sme pozorovali v párovom teste v galaktózovej skupine signifikantné zvýšenie koncentrácie myo-inozitolu. Zmeny v ostatných metabolitoch v tejto skupine boli nesignifikantné. V skupine ktorej sa podávala D-galaktóza spolu s huperzínom sa pozorovali signifikantné zmeny v hladine glutamátu, ktorého koncentrácia sa zvýšila. Koncentrácie ostatných metabolitov tejto skupiny sa menili len nesignifikantne.

V experimente, kde sa ako potenciálne liečivo používal metformín, sme v galaktózovej skupine v párovom teste pozorovali podobné zmeny ako vo vyššie uvedenom experimente s huperzínom – signifikantné zvýšenie koncentrácie myo-inozitolu, navyše sme videli signifikantné zvýšenie hladiny cholínu, pričom ostatné metabolity zostali bez zmeny. V skupine liečenej metformínom boli jednotlivé metabolity v párovom teste bez signifikantnej zmeny.

Diskusia a záver

Z vyššie uvedených výsledkov je zrejmé, že funkčnosť nami používaného modelu potvrdzuje zvýšenie myo-inozitolu, ktorý sa považuje za marker zápalu v nervovom systéme. To, že v oboch prípadoch nedošlo k signifikantnému poklesu v koncentrácii NAA potvrdzuje, že sa jedná o ranné štádia neurodegenerácie, kedy ešte nedochádza k poklesu počtu neurónov[7,8]. Vzhľadom na to, že v oboch experimentálnych skupinách, kde sa podávalo spolu s D-galaktózou aj liečivo, nedošlo k signifikantnej zmene koncentrácie myo-inozitolu, môžeme predpokladať, že obe látky mali vo vzťahu k neurozápalu protektívny efekt. V experimente s huperzínom, navyše, došlo k signifikantným zmenám v koncentrácii glutamátu, z čoho môžeme predpokladať, že huperzín ako inhibítor acetylcholínesterázy môže mať vplyv aj na neurotransmisiu, ktorá nie je sprostredkovaná acetylcholínom.

Zároveň sa obomi experimentmi potvrdil náš dlhodobý názor, že *in vivo* protónová MRS môže byť vhodným nástrojom na diagnostiku ranných štádií neurodegenerácie a monitorovania efektu jej liečby.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená grantmi APVV 15-0077 a VEGA 1/0415/16

Použitá literatúra

(1) Tombaugh, T. N.; McIntyre, N. J. *J. Am. Geriatr. Soc.* **1992**, *40* (9), 922–935.
(2) Kumar, A. et al. *Pharmacol. Rep.* **2015**, *67* (2), 195–203.
(3) Kenawy, S. et al. *PLOS ONE* **2017**, *12* (8).
(4) Sadigh-Eteghad, S. et al. *PLOS ONE* **2017**, *12* (8).
(5) Mlynárik, V. et al. *Magn. Reson. Med.* **2006**, *56* (5), 965–970.
(6) Provencher, S. W. *Magn. Reson. Med.* **1993**, *30* (6), 672–679.
(7) Bertholdo, D. et al. *Neuroimaging Clin. N. Am.* **2013**, *23* (3), 359–380.
(8) Shiino, A. *Neuroimaging Diagnosis for Alzheimer's Disease and Other Dementias*; Springer, Tokyo, 2017; pp 139–172.

IN-VIVO ZOBRAZOVANIE DIFÚZIE POMOCOU MRI

Tomáš Tvrdík, Svatava Kašparová

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

sk.tomas.tvrdik@gmail.com

Zobrazovanie tkanív pomocou magnetickej rezonancie (MRI) je nielen neinvazívne so širokými možnosťami využitia v experimentálnej medicíne a klinickej praxi, ale rôznorodosť zobrazenia, či už sa jedná o štrukturálne, difúzne, perfúzne alebo angiografické a funkčné obrazy sú naďalej predmetom ďalšieho vývoja a zdokonaľovania, aby aj v budúcnosti poskytli nové diagnostické a terapeutické možnosti.

Základnými parametrami podieľajúcimi sa na vzniku rezonančného signálu sú relaxačné časy a difúzia. Práve možnosť kvantifikácie difúzie vody v tkanivách je pomerne novou oblasťou využitia neinvazívneho MRI. Difúzne zobrazovanie v jeho najjednoduchšej podobe je už bežnou a nezastupiteľnou súčasťou vyšetrenia najmä nervových tkanív v klinickej medicíne. Pokročilejšie techniky merania sú možnosťou neinvazívneho hodnotenia štruktúr menších, než je rozlišovacia schopnosť bežného MR zobrazenia. Difúzia vody v tkanivách je ovplyvnená ich morfologickou stavbou. Prítomnosť bunkových membrán a iných štruktúr bráni voľnej izotropickej difúzii vody. Pomocou aplikácie vhodných magnetických gradientov počas MR zobrazovania je možné zvýšiť citlivosť snímania rezonančného signálu na pohyb molekúl vody v konkrétnom smere aplikovaného gradientu.

Pri difúzne váženom zobrazení nerového tkaniva je základným zdrojom signálu obmedzená difúzia vody v priestoroch vymedzených rovnobežne orientovanými zväzkami axónov v bielej hmote a pomerne voľnejšia difúzia vody medzi bunkami šedej hmoty. Zmeny v mikroštruktúre šedej a bielej hmoty ovplyvňujú aj Brownov pohyb molekúl vody a je možné ich neinvazívne kvantifikovať. Už spomínaným najjednoduchším zobrazením mikroštrukturálnych procesov je difúzne vážené zobrazenie (DWI), ktoré je bežne používané v klinickej humánnej medicíne. Koeficient difúzie vody klesá v šedej hmote postihnutej cytotoxickým edémom, ako aj v ložiskách s obsahom hnisu a v nádoroch s relatívne vysokým obsahom buniek.

Pokročilejšiou metódou je zobrazovanie tenzora difúzie (DTI), pri ktorom je difúzia vody vyšetrovaná vo viacerých smeroch a získané dáta sú matematicky rekonštruované na model difúzie. Z meraní sú takto odvodené skalárne veličiny charakterizujúce difúziu vody v zdravých tkanivách a v tkanivách s rôznymi zmenami navodenými experimentom. Pomocou DTI je možné hodnotiť myelinizáciu axónov, poškodenie axónov a opuch tkaniva.

Celkový pohľad na prepojenia neurónov v nervovom tkanive je umožnený pomocou traktografie, ktorá vyhľadáva nervové zväzky v objeme tkaniva za pomoci nameraných údajov. Traktografia je vhodná pri vizualizácii priebehu dôležitých nervových spojení a kvantifikácii funkčného poškodenia mozgu pri neurodegenerácii.

Zobrazenie difúzie pomocou MRI dopĺňa morfologické a metabolické in vivo štúdie a poskytuje nám informácie odvodené z mikroštruktúry tkaniva pomocou neinvazívnej techniky. Na našom pracovisku sa zaoberáme štúdiom neurodegenerácie na potkaních modeloch. Degeneratívne zmeny v bielej hmote mozgu sú okrem sekundárnych prejavov degenerácie šedej hmoty aj primárnym procesom, ktorého prejavy je možné sledovať pomocou zmien difúzie vody.

Na metabolickom modeli neurodegeneratívneho ochorenia sme u potkanov Wistar preukázali pri in vivo meraniach zmeny v difúznych parametroch vody v asociačnom mozgovom trakte cingule. Merania prebiehali v celkovej inhalačnej anestéze izofluránom v 4,7T magnete za použitia objemovej a hlavovej cievky. Údaje získané pomocou spin-echo sekvencie s 10 difúznymi smermi boli rekonštruktované metódou DTI a použité na vizualizáciu a lokalizáciu traktov. Meranie skalárnych veličín ako sú frakčná anizotropia (FA), stredná difuzivita (MD), radiálna difuzivita (RD) a axiálna difuzivita (AD) v oblasti zadného cingula preukázalo štatisticky významné rozdiely medzi experimentálnou a kontrolnou skupinou.

In vivo zobrazenie difúzie pomocou MRI je neinvazívnou metódou vhodnou na kvantifikáciu mikroštrukturálnych zmien bielej hmoty pri modelovaní neurodegeneratívnych ochorení na zvieracom modeli.

Poďakovanie:

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA 1/0415/16, APVV 15-0077.

Literatúra:

Bammer, R.; Holdsworth, S. J.; Veldhuis, W. B.; Skare, S. T. *Magnetic resonance imaging clinics of North America* **2009**, *17* (2), 175-204.

Chogtu, B.; Arivazhahan, A.; Kunder, S. K.; Tilak, A.; Sori, R.; Tripathy, A. *Clinical Psychopharmacology and Neuroscience* **2018**, *16* (2), 153.

Fischer, F. U.; Wolf, D.; Scheurich, A.; Fellgiebel, A.; Initiative, A. 's D. N. *NeuroImage: clinical* **2015**, *8*, 660-666.

Surova, Y.; Szczepankiewicz, F.; Lätt, J.; Nilsson, M.; Eriksson, B.; Leemans, A.; Hansson, O.; van Westen, D.; Nilsson, C. *PloS one* **2013**, *8* (6), e66022.

Biotechnológia

PURIFIKÁCIA A CHARAKTERIZÁCIA NOVÝCH HEXÓZAMINIDÁZ PRODUKOVANÝCH RODOM *PENICILLIUM* SP.

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

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

maria.nikova.13@gmail.com

Glykozidové hydrolázy alebo glykozidázy sú enzýmy, ktoré katalyzujú hydrolýzu glykozidických väzieb za uvoľnenia monosacharidov a oligosacharidov s nižšou molekulovou hmotnosťou ako východiskový substrát [1]. Tieto enzýmy sa však môžu podieľať, za určitých podmienok, aj na syntéze glykozidickej väzby a to reverznou hydrolytickou reakciou, kedy spätná reakcia môže produkovať glykozid, alebo transglykozylačnou reakciou [2].

Z hľadiska účinku na substrát sa rozdeľujú na exo- a endo- pôsobiace enzýmy. Obe tieto skupiny enzýmov sa podieľajú na sérií dôležitých biologických procesov rôznej povahy. Môžu byť použité na hydrolýzu prírodného, na sacharid bohatého materiálu za účelom získania produktov s vysokou pridanou hodnotou. Takisto predstavujú veľkú pomoc pri získavaní čistého prírodného bioaktívneho materiálu poskytujúceho vhodnú špecifickosť vďaka použitým enzýmom a rovnako dôležitý prínos majú pri príprave priemyselne významných glykozidov, ktoré sa používajú napríklad ako povrchovo aktívne látky, potravinárske farbivá a ochucovadlá, sladidlá, antioxidanty, ako protizápalové, protinádorové , antibiotické a antifungálne liečivá [1].

Osobitnou kategóriou z hľadiska aplikácií sú mikrobiálne ß¬-N-acetylhexózaminidázy patriace do skupiny 20 glykozidových hydroláz. Táto skupina formuje najpočetnejšiu a najviac preskúmanú skupinu zloženú z mnohých zdokumentovaných prokaryotických aj eukaryotických zástupcov [3]. Vynikajúcimi producentami ß-N-acetylhexózaminidáz sú vláknité huby, najmä tie z rodu *Penicillium* sp. Fungálne ß-N-acetylhexózaminidázy sú extracelulárne indukovateľné enzýmy s mnohými biotechnologickými aplikáciami [4]. V kombinácií s chitinázou sa účinne aplikujú pri hydrolýze substrátov bohatých na chitín za účelom získavania N-acetyl-ß-D-glukózamínu [5] a pri priemyselne dôležitom procese rozkladu chitínových odpadov z mäkkýšov. Potenciálne využitie si našli aj v poľnohospodárstve ako biokontrolné činidlá fytopatogénnych húb, ďalej sa používajú ako užitočný prostriedok na objasnenie štruktúr funkcií glykolipidov a glykoproteínov a v organickej chémií na prípravu synteticky náročných oligosacharidových štruktúr [6].

Cieľom práce bol skríning aktivity hexózaminidáz u vytipovaných kmeňov vláknitých húb zo zbierky kultúr mikroorganizmov Ústavu biotechnológie FChPT STU s následnou izoláciou a purifikáciou enzýmu za účelom jeho charakterizácie z hľadiska pH a teplotného profilu, kinetických parametrov katalyzovaných reakcií a testovania netradičných substrátov.

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

Literatúra

[1] Divakar, S. Enzymatic Transformation, 1. vydanie, Springer **2013**. 284s. ISBN 978-82-322-0873-0.

[2] Trincone, A. Recent Pat. Biotechnol. **2010**, 4 (1), 30-47.

[3] Slámová, K.; Bojárová, P.; Petrásková, L.; Kren, V. Biotechnol. Adv. **2010**, 28 (6), 682-693.

[4] Ryšlavá, H.; Kalendová, H.; Doubnerová, V.; Skočdopol, P.; Kumar, V.; Kukačka, Z.; Pompach, P.; Vaněk, O.; Slámová, K.; Bojarová, P.; Kulik, N.; Ettrich, R.; Křen, V.; Bezouška, K. FEBS J. **2011**, 278 (14), 2469-2484.

[5] Slámová, K.; Bojarová P. Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj. **2017**, 1861 (8), 2070-2087.

[6] Scigelova, M.; Crout, D. H. G. Enzyme Microb. Technol. **1999**, 25 (1-2), 3-14.

VPLYV KULTIVAČNÝCH PODMIENOK NA MIKROBIÁLNU PRODUKCIU HEXÓZAMINIDÁZ

Bc. Nikola Garajová, Ing. Ema Ondrejková, Ing. Helena Hronská, PhD.

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

nika.garajova22@gmail.com

Hexózaminidázy sú enzýmy, ktorých hlavnou úlohou je štiepenie glykozidovej väzby v hexózaminidoch. Okrem toho vynikajú významnou transglykozylačnou aktivitou, ktorá sa využíva pri syntéze bioaktívnych sacharidov a glykomimetík. V súčasnosti je im venovaná značná pozornosť najmä kvôli ich implikácii v ľudskej fyziológii a ochoreniach **(Slámová a kol., 2010)**. V prírode sú široko distribuované, no z praktického hľadiska sa využíva najmä produkcia týchto extracelulárnych enzýmov vláknitými hubami. Ukázalo sa, že vláknité huby sú výbornými producentmi extracelulárnych β-N-acetylhexózaminidáz a to najmä druhy rodov *Aspergillus* a *Penicillium*. Väčšina vláknitých húb produkuje β-N-acetylhexózaminidázy extracelulárne do kultivačného média. Vzhľadom k tejto skutočnosti sa dajú ľahko izolovať a purifikovať. Zvýšenie množstva produkovanej β-N-acetylhexózaminidázy sa dá dosiahnuť optimalizáciou kultivačných podmienok.

Práca je konkrétne zameraná na sledovanie možností zvýšenia produkcie hexózaminidáz u vláknitých húb *Penicillium sp.* modifikáciou kultivačných podmienok. Cieľom bolo posúdenie vplyvu induktora na aktivitu hexózaminidáz pričom bolo sledované viacero parametrov v tejto oblasti. Induktor je látka, ktorá zabezpečuje syntézu indukovateľného enzýmu, jeho prídavkom dochádza k zvýšeniu množstva extracelulárne produkovaných β-N-acetylhexózaminidáz **(Scigelová, M., 1999)**. Okrem toho bola pozornosť venovaná aj hodnote pH kultivačného média. Boli určené optimálne podmienky pre kultiváciu mikroorganizmov s cieľom získať maximálnu enzýmovú aktivitu (**Garajová, N., 2019**). Kultivácia vláknitých húb obyčajne prebieha 10-13 dní. Optimalizáciou parametrov kultivácie v tejto práci sa nám podarilo zvýšiť maximálnu aktivitu hexózaminidáz v kultivačnom médiu a zároveň skrátiť čas kultivácie na 8 dní.

Enzýmy boli následne izolované a purifikované čím sa zvýšila stabilita enzýmu a preparát bol uskladňovaný pri teplote 4°C minimálne 6 mesiacov bez straty enzýmovej aktivity.

Poďakovanie

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

Literatúra

[1] Garajová, N.: Rod *Penicillium* ako producent hexózaminidáz. Bakalárska práca. **2019**.

[2] Scigelova, M.; Crout, D.: Microbial β-N-Acetylhexosaminidases and their biotechnological applications. Enzyme and microbial technology. **1999**, 25, 3–14.

[3] Slámová, K.; Bojarová P.; Petrásková, L.; Křen, V.: β-N-Acetylhexosaminidase: What's in a Name...? Biotechnology Advances. **2010**, 28, 682–693.

REGULÁCIA EXPRESIE PROMÓTORU KONTROLUJÚCEHO PREPIS MALTÁZOVÉHO GÉNU V *CANDIDA UTILIS*

Adriána Dusíková, Hana Hrutková, Petra Chaľová, Beáta Pavlíková, Veronika Lišková, Ján Krahulec

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Katedra molekulárnej biológie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava 4

adka.dusikova@gmail.com

Úvod

Candida utilis, známa aj vďaka svojmu GRAS (*Generally Recognised As Safe*) statusu, je už dlhú dobu používaná na produkciu heterologických proteínov. Tieto proteíny môžu byť sekretované do média alebo produkované intracelulárne [1, 2]. Produkcia ale nie je možná, pokiaľ cieľový gén, ktorý kóduje vybraný proteín nemá správne fungujúci promótor [3]. Naše laboratórium sa preto rozhodlo upraviť maltázový promótor, ktorý bude mať minimalizovanú katabolickú represiu. Tento obojsmerný promótor sa nachádza medzi génmi kódujúcimi maltázu a maltózo-permeázu. V rámci tohto lokusu sa tu nachádza ešte trans-pôsobiaci aktivátor, ktorý pôsobí práve na tento promótor [4].

Experimentálna časť

Konštrukcia plazmidu pMZ2

Chromozomálnu DNA z *C. utilis* sme si vyizolovali cez kit *Qiagen DNeasy® Blood & Tissue Kit (Qiagene)*. Časť génu *his3* sme si namnožili použitím primermerov His3TTKasI a His3RTTNotI a použitím vyizolovanej chromozomálnej DNA. PCR produkt a plazmid pGHZ-d3-EcoNI sme štiepili restrikčnými endonukleázami *NotI* a *KasI (New England Biolabs)*. Plazmidový vektor sme defosforylovali po štiepení *Shrimp* alkalickou fosfatázou *(New England Biolabs)*. Príslušné fragmenty boli vyextrahované z gélu pomocou kitu *NucleoSpin® Gel and PCR Clean-up (Machery-Nagel)* a ligovalné T4 DNA ligázou *(New England Biolabs)*. Bunky *E. coli* XL1 Blue boli touto ligáciou transformované a selektovali sa na LB médiu s pridaním zeocínu *(Invitrogen)*. Po narastení transformantov sme plazmidovú DNA izolovali cez *QIAprep Spin® Miniprep Kit* (*Qiagene*) a overili restrikčnou a sekvenačnou analýzou.

Konštrukcia plazmidu pPA11

Pri konštrukcii plazmidu pPA11 sme postupovali analogicky s malými obmenami, namiesto primeru His3RTTNotI sme použili primer His3RTTSalI. Produkt po PCR reakcii a vektor pPAH-loxP sme štiepili restrikčnými endonukleázami *KasI* a *SalI (New England Biolabs)*. Vektor sme defosforylovali po štiepení *Shrimp* alkalickou fosfatázou *(New England Biolabs)*. Príslušné fragmenty boli vyextrahované z gélu pomocou kitu NucleoSpin® Gel and PCR Clean-up (Machery-Nagel) a ligovalné T4 DNA ligázou (New England Biolabs). Bunky E. coli XL1 Blue boli touto ligáciou transformované a selektovali sa na LB médiu s pridaním zeocínu (Invitrogen). Po narastení transformantov sme plazmidovú DNA izolovali cez QIAprep Spin® Miniprep Kit (Qiagene) a overili restrikčnou a sekvenačnou analýzou.

Konštrukcia plazmidov pMZ11, pMZ12 a pMZ13

Plazmidy pMZ2 a pGHZ-d3-Mut1, pGHZ-d3-Mut2 a pGHZ-d3-Mut3 sme štiepili restrikčnými endonukleázami *NotI* a *KasI (New England Biolabs)* a defosforylovali *Shrimp* alkalickou fosfatázou *(New England Biolabs).* Príslušné fragmenty boli vyextrahované z gélu pomocou kitu *NucleoSpin® Gel and PCR Clean-up (Machery-Nagel)* a ligovalné T4 DNA ligázou *(New England Biolabs)*. Bunky E. coli XL1 Blue boli touto ligáciou transformované a selektovali sa na LB médiu s pridaním zeocínu (*Invitrogen*). Po narastení transformantov sme plazmidovú DNA izolovali cez *QIAprep Spin® Miniprep Kit (Qiagene)* a overili restrikčnou a sekvenačnou analýzou.

Výsledky a diskusia

Plazmid pMZ2 sa nám podarilo úspešne vytvoriť, čo sme overili restrikčnou aj sekvenačnou analýzou. Tento plazmid bude kľúčový pri vytváraní mutačnej knižnice. Pri vytváraní tohto plazmidu sme pridávali za gén *his3* jeho transkripčný terminátor (TT), pretože predošlými experimentami sme zistili, že je pre našu prácu nevyhnutný. Vďaka plazmidu pMZ2 nám bolo umožnené vytvorenie plazmidov pMZ11, pMZ12 a pMZ13. Plazmid pMZ13 má v promótore PGLC vykonané mutácie na miestach, ktoré boli určené *in silico* analýzou ako väzobné miesta pre Mig1 represorový proteín. V tomto plazmide sú mutované obe miesta, na ktoré sa môže Mig1 viazať. Plazmidy pMZ11 a pMZ12 majú mutované na rozdiel od pMZ13 vždy len jedno miesto.

Úspešne sme vytvorili aj plazmid pPA11, do ktorého sme taktiež pridávali transkripčný terminátor za *his3* gén. TT tu má rovnakú úlohu ako pri plazmide pMZ2. Tento plazmid bude neskoršie slúžiť na mutagenézu MAL aktivátora, pretože obsahuje gén pre MAL aktivátor. MAL aktivátor a rovnako aj MAL permeáza budú mutované v tom prípade, ak mutácie na promótore nebudú mať dostatočný impakt. Taktiež bude slúžiť ako vektor pri vytváraní plazmidu pPA21, ktorý obsahuje namiesto MAL aktivátora MAL permeázu. Jednou z ďalších rozdielnych vlastností v plazmidoch pPA11 a pPA21 od plazmidov pMZ2, pMZ11, pMZ12 a pMZ13 je to, že obsahujú rezistenciu na antibiotikum zeocín, ktorý je ohraničený *loxP* miestami. Tieto miesta nám neskoršie umožnia rezistenciu na zeocín odstrániť *cre* rekombinázou.

Tieto plazmidy nám pomôžu skonštruovať taký promótor, ktorý bude čo najmenej ovplyvňovaný katabolickou represiou a zároveň bude aj dostatočne silný.

Záver

Ciele, ktoré sme si stanovili v tejto práci sa nám podarilo úspešne splniť. Úspešne sme vytvorili plazmidy pMZ2, pMZ13 a pPA11. V ďalšej práci budeme vytvárať plazmid pPA21 pre mutagenézu MAL permeázy. Tieto plazmidy budeme transformovať do buniek *C. utilis*, kde budeme vidieť impakt mutácií na promótor – jeho ovplyvniteľnosť katabolickou represiou a jeho silu.

Poďakovanie
Tento projekt bol pripravený na základe projektu „Príprava biologicky aktívnych látok na báze rekombinantných proteínov“ (BIOREKPROT - ITMS: 26240220048) financovaný zo zdrojov ERDF a vďaka projektu APVV-17-0149.

Literatúra

[1] Buerth, C.; Heilmann, C.; Klis, F. M.; de Koster, C. G.; Ernst, J. F.; Tielker, D. Microbiol. **2011,** 157, 2493-2503.
[2] Kunigo, M.; Buerth, C.; Tielker, D.; Ernst, J. F. Appl. Microbiol. Biotechnol. **2013**, 97, 7357-7368
[3] Hong, S. H.; Marmur, J. Mol. Cell. Biol. **1987**, 7, 2477-2483
[4] Needelman, R. Mol. Microbiol. **1991**, 5, 2079-2084

REKOMBINANTNÁ PRÍPRAVA MYROZINÁZY

Rastislava Manduchová, Zuzana Rosenbergová, Martin Rebroš

Ústav biotechnológie FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

rasta.manduchova@gmail.com, martin.rebros@stuba.sk

Prevencia a liečba rakoviny predstavuje v súčasnosti jednu z najväčších výziev modernej medicíny. Izotiokyanáty sú látky s potenciálne protirakovinovými účinkami, ktoré vznikajú pri porušení rastlinného pletiva. Tento obranný mechanizmus je typický pre rastliny z čeľade *Brassicaceae,* ktorým slúži na ochranu pred bylinožravcami [1]. Zaraďujeme sem zlúčeniny ako sulforafan alebo erucín, ktoré sú inak známe ako horčičný olej [2][3]. Izotiokyanáty vznikajú reakciou, ktorá vyžaduje ako katalyzátor enzým myrozináza a glukozinolátový substrát, akým je napríklad sinigrín, glukorafanín alebo glukoerucín [4]. Myrozináza je jediná známa S-glykozidáza zo skupiny hydroláz, ktoré sú typické štiepením zložitých štruktúr za prítomnosti vody [5]. Aktivitu tohto enzýmu je možné mnohonásobne zvýšiť prídavkom kyseliny askorbovej do reakčnej zmesi [6]. Cieľom výskumov je nájsť spôsob, ako produkovať izotiokyanáty v dostatočne veľkom množstve a za prijateľnú cenu. Nakoľko sa však v prírode vyskytujú len v stopových množstvách, ich izolácia z rastlín je neefektívna. Z toho dôvodu sa ako vhodnejší spôsob javí ich príprava pomocou rekombinantne pripravenej myrozinázy, ktorý je potrebný pre produkciu izotiokyanátov. Na expresiu génu TGG1 z *Arabidopsis thaliana*, ktorý je zodpovedný za produkciu myrozinázy, je vhodným expresným systémom *Pichia pastoris*. Táto metylotrofná kvasinka je schopná mnohých posttranslačných modifikácii ako je správne skladanie proteínov, tvorba disulfidovej väzby alebo glykozylácie. Výhodou je tiež sekrécia proteínov do média, čo značne zjednodušuje proces izolácie [7].

Táto práca bola zameraná na rekombinantnú produkciu a charakterizáciu myrozinázy z *Arabidopsis thaliana*. Myrozináza bola rekombinantne produkovaná v *Pichia pastoris.* Boli určené optimálne reakčné podmienky pre rozklad substrátu sinigrínu a optimálna koncentrácia kyseliny askorbovej pre maximálnu aktiváciu myrozinázy. Bol sledovaný vplyv rôznych koncentrácii $ZnSO_4$ v kultivačnom médiu na aktivitu myrozinázy.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu APVV-16-0439.

Literatúra

[1] Gründemann, C.; Huber, R. Cancer Letters. **2018**, 414, 26-33.

[2] Melchini, A.; Costa, C.; Traka, M.; Miceli, N.; Mithen, R.; De Pasquale, R.; Trovato, A. Food and Chemical Toxicology, **2009**, 47(7), 1430-1436.

[3] Xu, T.; Ren, D.; Sun, X.; Yang, G. AntiCancer Agents in Medicinal Chemistry. **2012**, 12, 1132-1142.

[4] Rask, L.; Andréasson, E.; Ekbom, B.; Eriksson, S.; Pontoppidan, B.; Meijer, J. Plant Molecular Biology. **2000**, 42, 93–113.

[5] Nong, H.; Zhang, J.; Li, D.; Wang, M.; Sun, X.; Zhu, Y. J.; Meijer, J.; Wang, Q. Journal of Integrative Plant Biology. **2010**, 52 (10), 879–890.

[6] Burmeister, W. P.; Cottaz, S.; Rollini, P.; Vasella, A.; Henrissat, B. THE JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY. **2000**, 275, 39385–39393.

[7] Cregg, J. M.; Cereghino, J. L.; Shi, J.; Higgins, D. R. Molecular Biotechnology. **2000**, 16, 23-52.

ŠTÚDIUM ŠPECIFICITY DIACYLGLYCEROL ACYLTRANSFERÁZY 2 KVASINKY *YARROWIA LIPOLYTICA*

Mária Vicenová, Jaroslav Hambalko, Peter Gajdoš, Milan Čertík

Ústav biotechnológie FCHPT STU v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

mar.vicenova@gmail.com

Úvod

Yarrowia lipolytica je dimorfná, nepatogénna kvasinka, ktorá sa vyskytuje najmä v prostredí s hydrofóbnymi substrátmi, ako sú mliečne a olejnaté substráty [1]. Patrí medzi tukotvorné kvasinky, čo znamená, že si dokáže akumulovať lipidy až na úroveň 50% jej suchej váhy [2]. Vďaka týmto vlastnostiam má široké využitie vo farmaceutickom, potravinárskom a biotechnologickom priemysle. *Y. lipolytica* má štyri acyltransferázy (LRO1, ARE1, DGA1 a DGA2), ktoré sú zapojené do formovania triacylglycerolov alebo esterov sterolov [3]. Syntéza triacylglycerolov sa uskutočňuje tzv. Kennedyho dráhou, ktorá je označovaná aj ako G3P dráha, keďže východzím substrátom je glycerol-3-fosfát [4]. Ten je premieňaní na diacylglycerol, ktorý môže ďalej pokračovať v acyl-CoA závislej reakcii alebo v acyl-CoA nezávislej reakcii za vzniku triacylglycerolu. Vzniknuté triacylglyceroly sú transportované do špeciálnych organel bunky tzv. lipidických partikúl a slúžia najmä na uskladnenie molekúl mastných kyselín pre energetické využitie. Jedným z katalyzátorov acyl-CoA závislej reakcie je diacylglycerol acyltransferáza 2, kódovaná génom *DGA2*. Táto acyltransferáza vykazuje výraznú acyltransferázovú aktivitu, ale nevykazuje žiadnu sterol esterifikačnú aktivitu. *DGA2* patrí do DGAT1 rodiny génov, ktorá tvorí oddelenú vetvu od ACAT príbuzných enzýmov so sterol acyltransferázovou aktivitou [5]. *Y. lipolytica* má dve diacylglycerol acyltransferázy (DGA1, DGA2), ktoré vykonávajú rovnaký krok v syntéze triacylglycerolov. Doposiaľ nebol zistený dôvod prítomnosti dvoch diacylglycerol acyltransferáz s rovnakou funkciou v tejto kvasinke, ale je pravdepodobné, že zabezpečujú začleňovanie iných typov mastných kyselín do diacylglycerolového reťazca. Preto cieľom tejto práce bolo overiť substrátovú špecificitu proteínu (Dga2p) kódovaného *DGA2* génom.

Experimentálna časť

Prvá časť práce bola zameraná na konštrukciu kmeňa, ktorý by bol vhodný na analýzu špecificity tohto enzýmu. V tejto práci sme úspešne skonštruovali prototrofný kmeň s označením YL39, ktorý bol odvodený od kmeňa Q4 (Δ*dga1*, Δ*dga2*, Δ*lro1*, Δ*are1*) s vloženou jednou kópiou génu *DGA2* ako jedinou funkčnou acyltransferázou pod kontrolou *TEF* promótora a deléciou génu *MFE1*, čím sme zabránili degradácii mastných kyselín pomocou β – oxidácie. Tento kmeň sme kultivovali v médiách s prídavkom rôznych mastných kyselín a následne analyzovali zastúpenie mastných kyselín v jednotlivých lipidických štruktúrach.

Výsledky a diskusia

Z výsledkov analýzy sme zistili, že Dga2p vykazuje výraznú špecificitu voči kyseline olejovej, ktorá mala veľké zastúpenie v triacylglyceroloch a navyše zostávala len v malom

množstve vo forme voľnej mastnej kyseliny. Dga2p takisto vykazoval preferenciu voči kyseline palmitolejovej, ktorá sa v bunkách nachádzala len vo forme triacylglycerolov. Obsah nasýtených foriem týchto mastných kyselín bol síce v triacylglyceroloch vysoký, ale kyselina stearová a palmitová ostávala hlavne vo svojej voľnej forme. Mastné kyseliny s počtom uhlíkov 20 a 22 boli Dga2p inkorporované do triacylglycerolov minimálne. V tejto práci sa nám podarilo zistiť, že Dga2p vykazuje substrátovú špecificitu voči mastným kyselinám s dĺžkou reťazca 16 a 18 uhlíkov, hlavne ich mononenasýteným formám. Naopak mastné kyseliny s počtom uhlíkov 20 a 22 do triacylglycerolov inkorporovať nedokáže, alebo je táto inkorporácia minimálna.

Záver

Y. lipolylitica spolu s ostatnými tukotvornými kvasinkami má veľký potenciál v produkcii mikrobiálnych olejov, ktorých hlavnou zložkou sú triacylglyceroly (80 - 90%) [6]. Mikrobiálne oleje môžu ďalej slúžiť pre výrobu biopalív, ako je napríklad bionafta. Bionafty sú metylestery mastných kyselín pochádzajúce z obnoviteľných zdrojov lipidov. Tieto palivá sú dobrými alternatívami fosílnych palív, pretože sú obnoviteľné, biologicky odbúrateľné, netoxické a majú vynikajúci bod vzplanutia [7]. Zloženie mastných kyselín v triacylgyceroloch z hľadiska potenciálu pre výrobu bionafty vplýva na výsledné vlastnosti biopaliva a preto poznanie špecificity enzýmu dga2p zúčastňujúceho sa syntézy triacylglycerolov môže mať veľkú aplikáciu v priemysle.

Poďakovanie
Táto práca vznikla s podporou grantu APVV-17-0262.

Literatúra

1. Ledesma-Amaro R., Nicaud J. M. 2016. Progress in Lipid Research *Yarrowia lipolytica* as a biotechnological chassis to produce usual and unusual fatty acids. Progress in Lipid Research. 61, 40–50.
2. Kavšček M., Bhutada G., Madl T., Natter K. 2015. Optimization of lipid production with a genom e-scale model of Yarrowia lipolytica. BMC Systems Biology. 9(1), 1–13.
3. Gajdoš P., Ledesma-Amaro R., Nicaud J. M., Čertík M., Rossignol T. 2016. Overexpression of diacylglycerol acyltransferase in *Yarrowia lipolytica* affects lipid body size, number and distribution. FEMS Yeast Research. 16(6), 1–8.
4. Beopoulos A., Chardot T., Nicaud J. 2009. *Yarrowia lipolytica* : A model and a tool to understand the mechanisms implicated in lipid accumulation. Biochimie. 91(6), 692–696.
5. Beopoulos A., Haddouche R., Kabran P., Dulermo T., Chardot T., Nicaud J. 2012. Identification and characterization of DGA2, an acyltransferase of the DGAT1 acyl-CoA:diacylglycerol acyltransferase family in the oleaginous yeast *Yarrowia lipolytica*. New insights into the storage lipid metabolism of oleaginous yeasts. Applied Microbiology and Biotechnology. 93(4), 1523–1537.
6. Guerfali M., Ayadi I., Mohamed N., Ayadi W., Belghith H., Bronze M. R., Ribeiro M. H. L., Gargouri A., 2019. Triacylglycerols accumulation and glycolipids secretion by the oleaginous yeast *Rhodotorula babjevae* Y-SL7: Structural identification and biotechnological applications. Bioresource Technology. 273, 326–324.
7. Madani M., Enshaeieh M., Abdoli A., 2017. Single cell oil and its application for biodiesel production. Process safety and environmental protection. 111, 747–756.

KONŠTRUKCIA PLAZMIDU pTE10-pC194-P3Gfp A OPTIMALIZÁCIA TRANSFORMÁCIE GRAM POZITÍVNYCH BAKTÉRIÍ ZA ÚČELOM PRÍPRAVY REPORTÉROVÉHO KMEŇA *STAPHYLOCOCCUS EPIDERMIDIS* RP62A

A. MINICH[1], V. LÍŠKOVÁ[3], Ľ. KORMANOVÁ[1], V. VARGA[1], J. ŠARKANOVÁ[2], M. MIKULÁŠOVÁ[1], S. STUCHLÍK[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, Ilkovičova 8, 841 04 Bratislava, Slovenská republika
3 Biomedicínske centrum SAV, Ústav klinického a translačného výskumu, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, Slovenská republika

andrej.ado.minich@gmail.com

Úvod

Staphylococcus epidermidis patrí medzi najproblematickejšie patogény v nemocničných zariadeniach a patrí medzi hlavné príčiny chronických infekcií spojených s tvorbou biofilmu. Tvorba biofilmu ako aj produkcia toxínov je u stafylokokov pod kontrolou systému medzibunkovej komunikácie – Quorum senssing (QS) [1]. S rastúcim záujmom o štúdium fyziológie a patogenézy, mechanizmu QS, tvorby biofilmu a najmä ich potenciálnych inhibítorov a antimikrobiálnych látok, ktoré by mohli nahradiť antibiotiká u MRSA a MRSE kmeňov, je potreba vytvárania účinných reportérových nástrojov [2].

Zatiaľ existuje len pomerne málo prác využívajúcich reportérové kmene pripravené metódami molekulárnej biológie, obsahujúcich plazmidy pod kontrolou promótorov mechanizmu Agr QS, slúžiacich na monitoring mechanizmov maturácie a disperzie biofilmu [3].

Problémom je samotná transformácia stafylokokov, z dôvodu prítomnosti dvoch zo štyroch známych restrikčno-modifikačných (RM) systémov brániacich bunky stafylokokov transformovať plazmidovou DNA z *E.coli*. Okrem silných RM systémov je problémom aj samotná bunková stena kmeňa *Staphylococcus*. Bunková stena obsahuje hrubú vrstvu peptidoglykánu čo znemožňuje transformáciu kmeňov alebo izoláciu DNA či RNA [4].

Cieľom tohto projektu bola optimalizácia jednotlivých krokov potrebných pri transformácii grampozitívnych baktérií, optimalizácia izolácie plazmidovej DNA a konštrukcia plazmidu pTE10_pC194-P3Gfp, za účelom prípravy reportérového kmeňa *Staphylococcus epidermidis* RP62a. Takto vytvorený reportérový kmeň bude lacnou metódou pre ďalšie štúdium možných inhibítorov QS a tvorby biofilmu, ktoré by z časti mohli nahradiť drahé metódy ako HPLC, MALDI-TOF MS, Western blot, qRT-PCR a ďalšie.

Experimentálna časť

PCR amplifikáciou sme získali oblasť nami študovaného promótora agrP3 *S. epidermidis* 1557 a GFP reportérový gén z plazmidu pJK-100-GFP. Kazetu P3Gfp sme následne vkladali pomocou klonovania do nami vytvoreného shuttle plazmidu pTE10_pC194, ktorý obsahuje počiatok

replikácie pC194, vhodný pre replikáciu v G pozitívnych baktériách. Posledným krokom bola výmena erytromycínovej rezistencie klonovaním cez tupé konce za chloramfenikol, nakoľko cieľový kmeň *S. epidermidis* RP62a sa ukázal ako rezistetný na erytromycín. Všetky vložené inzerty sme overovali na elektroforéze, pomocou PCR, kontrolným štiepením a sekvenovaním. Vytvorili sme tak cieľový plazmid pTE10_pC194-P3Gfp, vhodný na transformáciu do kmeňa *S. epidermidis* RP62a. Pri optimalizácii transformácie sme postupovali podľa dostupných protokolov pre transformáciu Gram pozitívnych baktérií, pričom boli upravované jednotlivé parametre.

Výsledky a diskusia

Počiatok replikácie pre Gram negatívne baktérie nie je vhodný pre správnu replikáciu plazmidu v Gram pozitívnych baktériách, čo by sťažovalo následnú izoláciu rekombinantných plazmidov z kmeňov *S. epidermidis*. Pomocou navrhnutých primerov SacII-F a NotI-R so sekvenciami pre restrikčné miesta *Sac*II a *Not*I sme si pomocou PCR a optimalizovaného teplotného programu naamplifikovali stafylokokový počiatok replikácie plazmidu pC194. Vzniknutý fragment ori-pC194 sme klonovali cez restrikčné miesta do vektora pTE10 v kmeni *E. coli* DH5α.

Kmene stafylokokov s promótorom agrP3 v kombinácii s génom pre GFP alebo YFP sú vhodnými flurescenčnými reportérovými kmeňmi na hľadanie nových anti-QS inhibítorov. Na tvorbu reportérovej kazety sme si naamplifikovali samotný promótor P3 *agr* lokusu z klinického kmeňa *S. epidermidis* 1557 a GFP fragment sme získali amplifikáciou úseku plazmidu pJK100-GFP, ktorý sme použili ako templát. Následne sme oba fragmenty spojili pomocou fúznej PCR s optimalizovaným teplotným programom čím sme získali cieľovú reportérovú kazetu agrP3-GFP, ktorú sme klonovali do vytvoreného shuttle plazmidu pTE10_pC194. Plazmid sme transformovali do kmeňa *E. coli* DH5α pomocou elektroporácie.

V poslednej časti konštrukcie plazmidu sme vymenili pôvodný erytromycínový selekčný marker plazmidu pTE10 za chloramfenikolový. Gén pre rezistenciu sme vkladali pomocou klonovania na tupo a plazmid sme transformovali pomocou chemoporácie. Rekombinantné plazmidy boli selektované na príslušnom antibiotiku a overené pomocou PCR a kontrolného štiepenia.

V druhej časti projektu sme optimalizovali samotnú transformáciu Gram pozitívnych baktérií. Testovali sme dostupné protokoly pre Gram pozitívne baktérie a upravovali sme jednotlivé parametre, ako typ média pri transformácii, nastavenie elektroporačného prístroja, typ média vhodného na selekciu po transformácii a typ použitej kyvety. Pomocou optimalizácie sme dokázali zvýšiť účinnosť transformácie pri príprave reportérového kmeňa *S. epidermidis* RP62a.

Záver

V práci sme vytvorili shuttle plazmid pTE10_pC14 pre správnu replikáciu a izoláciu cieľových plazmidov obsahujúci skonštruovanú reportérovú kazetu agrP3-GFP na tvorbu reportérového kmeňa *S. epidermidis* RP62a. Rovnako sme optimalizovali transformačný protokol pre kmeň *Staphylococcus*, čo pomôže pri príprave reportérového kmeňa vhodného na lacnú a rýchlu analýzu potenciálnych inhibítorov QS a biofilmu.

Literatúra

[1] Pai, A.; Tanouchi, Y.; You, L. *Proc Natl Acad Sci USA* **2012**, 109: 19805 – 19810.

[2] Joo, C.; Balci, H.; Ishitsuka, Y.; Buranachai, C.; Ha T. *Annu Rev Biochem*. **2008**, 77: 51 - 76.

[3] Shojima, A.; Nakayama, J.*Microbial Biofilms: Methods and Protocols*, **2014**, ed. G. Donelli (New York: SpringerPress), 33 - 41.

[4] O'Neill, A.. *Lett Appl Microbiol.* **2010**, 51: 358 - 361.

SOLUBILIZÁCIA REKOMBINANTNÝCH PROTEÍNOV POMOCOU MALTÓZU VIAŽÚCEHO PROTEÍNU

Bc. Klaudia Žigová, Ing. Zuzana Hegyi, PhD., doc. Ing. Martin Rebroš, PhD.

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

klaudiazigova13@gmail.com, zuzana.hegyi@stuba.sk

Úvod

Využitie *E. coli* na produkciu rekombinantných proteínov je známe najmä pre svoje výhody nízkej ceny, krátkeho generačného času a najmä pre vysoké výťažky proteínov. Problémom pri produkcii rekombinantných proteínov v *E. coli* však môže byť rozpustnosť, pretože niektoré proteíny sú nerozpustné a agregujú v inklúznych telieskach. Proteíny produkované v inklúznych telieskach sú väčšinou biologicky neaktívne. Niekedy je možné previesť agregovaný materiál na natívny, biologicky aktívny proteín, tento proces je však časovo náročný, nákladný a má neistý výsledok [1].

V súčasnosti sa využíva niekoľko možností ako obísť tvorbu inklúznych teliesok. Prvý prístup je zmena kultivačných podmienok a to najmä zníženie teploty a zníženie koncentrácie induktora, čím dochádza k spomaleniu translácie a podpore žiadaného skladania. Ďalším možným prístupom je využiť vrodenú schopnosť určitých proteínov napr. maltóza viažuceho proteínu (MBP) zvýšiť rozpustnosť ich fúznych partnerov náchylných na agregáciu [2].

Cieľom práce bolo skúmanie vplyvu MBP na rozpustnosť proteínu produkovaného v *E.coli* v porovnaní s intaktnou formou bez MBP. Ako model boli použité proteíny, o ktorých bolo známe, že sú v intaktnej forme nerozpustné.

Experimentálna časť

Na produkciu rekombinantných proteínov boli použité bunky *E. coli* BL21 (DE3) s plazmidom pET28b s vklonovaným génom pre študovaný protein a s plazmidom pET28b s vklonovaným génom pre študovaný proteín zfúzovaný s MBP. Získané bunky boli následne mechanicky disrupované. Z cytosolických extraktov obsahujúcich proteíny s MBP boli gravitačnou afinitnou chromatografiou uskutočnenej na matrici s amylózou získané fúzne formy proteínov. Metódou Nanodrop bola stanovená koncentrácia proteínov. Fúzne proteíny boli štiepené TEV proteázou v hmotnostných pomeroch 20:1, 50:1 a 100:1 cez noc 16 hodín pri 4°C. Proteín-MBP bol zároveň purifikovaný afinitnou chromatografiou na matrici obsahujúcej nikelnaté ióny, kde bola zároveň odštiepená histidínová kotva. Následne boli porovnávané aktivity enzýmu s 6xhis, enzým-MBP, enzým-MBP/TEV a enzým bez 6xhis, ktorá bola meraná spektrofotometricky na UV-VIS spektrofotometri meraním priebehu reakcie.

Výsledky a diskusia:

Z nameraných hodnôt OD_{600} odberov v jednotlivých časoch počas kultivácie boli zostrojené rastové krivky. Z rastových kriviek *E. coli* produkujúcich intaktné a fúzne proteíny vyplýva, že bunky produkujúce fúzne proteíny rástli do mierne vyšších optických hustôt, pravdepodobne z dôvodu prídavku glukózy do LB média. Množstvo naprodukovaných proteínov na konci indukcie nebol výrazne vyšší u fúznych proteínov s MBP ako u intaktných proteínov.

Z výsledkov vplyvu MBP na rozpustnosť proteínov vyplýva, že MBP má výrazný vplyv na rozpustnosť. V prípade všetkých študovaných proteínov sa potvrdilo, že fúzny proteín bol rozpustnejší ako jeho intaktná forma.

Modelové fúzne proteíny obsahovali v sebe štiepiace miesto pre TEV proteázu. Z výsledkov práce vyplýva, že optimálny štiepny pomer je individuálny pre každý skúmaný proteín.

Následne bol skúmaný vplyv MBP na aktivitu enzýmu. Najvyššiu aktivitu však vykazuje intaktný proteín. Každým procesovaním proteínu došlo k poklesu jeho aktivity. Experimentom bolo zistené, že MBP proteín nebráni aktivite, ale dosahuje nižšiu aktivitu ako intaktná forma proteínu.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV- 18-0254.

Literatúra

[1] LILIE, H. Et al. 1998. Advantages in refolding of proteins produced in *E. coli.* In *E. coli* Curr. Opin. Biotechnology vol. 9, p. 497-501.

[2] KURUSSI, S. R. et al. 2012. The Ability of Enhance the Solubility of Its Fusion Partner Is an Intrinsic Prroperty of Maltose-Binding Protein but Their Folding Is Either Spontaneous or Chaperone-Mediated. In journal *PloS ONEI.*ISSN 19326203, 2012, vol. 9, p. 1-10.

[3] GRIVALSKÁ, K. 2017. Príprava prekurzorov organickej syntézy pomocou rekombinantných biokatalyzátorov. Bakalárska práca, 2017, p. 62.

VIBRIO NATRIEGENS AKO ALTERNATÍVNA HOSTITEĽSKÁ PLATFORMA PRE PRODUKCIU REKOMBINANTNÝCH PROTEÍNOV

Ľubica Kormanová, Viktor Varga, Silvia Rybecká, Andrej Minich, Júlia Šarkanová, Zdenko Levarski, Stanislav Stuchlík

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

lubica.kormanova@gmail.com

Úvod

Vibrio natriegens je rýchlo rastúca, nepatogénna gram-negatívna baktéria, zaujímavá predovšetkým vďaka extrémne krátkej generačnej dobe (<10 min) [1]. *V. natriegens* má ambíciu stať sa novou hostiteľskou platformou, ktorá bude zaujímavá predovšetkým z pohľadu extrémne rýchleho prírastku biomasy a silného proteosyntetikého aparátu, čo je výhodné práve z pohľadu efektívnej produkcie rôznych rekombinantných proteínov [2].

Vysoká úroveň proteosyntézy však v niektorých prípadoch môže byť kontraproduktívna, predovšetkým z pohľadu tvorby nesolubilného produktu. Práve z tohto pohľadu sme sa rozhodli zamerať okrem intracelulárnej produkcie aj na alternatívu v podobe produkcie rekombinantných proteínov u *V. natriegens* do rastového média. Tento prístup poskytuje viaceré výhody ako neprítomnosť intracelulárnych proteáz, vhodnejšie podmienky pre správne poskladanie proteínu, zjednodušenie down-stream procesov a s tým spojené zníženie celkových nákladov pri purifikácii.

V uvedenej práci sme sa venovali intracelulárnej a rovnako extracelulárnej produkcii ľudského rastového hormónu (hGH) do rastového média s využitím aktívneho transportu na báze signálnej sekvencie špecifickej pre enzým sacharázu (lev) u *V. natriegens*. V ďalšej časti sme sa zamerali na vylepšenie pasívneho trasportu, ktorý eventuálne zabezpečí lepšie uvoľňovanie po prvom kroku translokácie cieľového proteínu.

Experimantálna časť

Prvým krokom práce bola konštrukcia plazmidových vektrov na báze plazmidu pJK100, na ktorom sa nachádza gén pre hGH. Konštrukt pre intracelulárnu produkciu hGH (vo fúzii s tioredoxínom) neobsahoval žiadnu signálnu sekvenciu. Konštrukty pre extracelulárnu produkciu obsahovali natívnu signálnu sekvenciu (lev), respektíve modifikované sekvencie lev. Pri pasívnom transporte sme pripravili plazmidové konštrukty na báze plazmidu pRRSFDuet, kde sme

naklonovali gény pre špecifické enzýmy (D-alanyl-alanín karboxypeptidázy), ktoré sa zúšastňujú pri maturácii a stabilizácii peptidoglykánu a bunkovej steny. Nadexpresiou jednotlivých konštruktov v kmeni *V. natriegens* Vmax sme získali vzorky proteínu (hGH) z extracelulárnej aj intracelulárnej frakcie, ktoré sme následne analyzovali na SDS-PAGE a Western blote.

Výsledky a diskusia

Výsledkom intracelulárnej produkcie v alternatívnom hostiteľovi *V. natriegens* bol výťažok 198,48 mg/l Trx-hGH s čistotou 76,6 %, resp. 37,91 mg/l hGH s čistotou 94,0 %. Každopádne počas purifikačného procesu došlo ku významným stratám v konečnom výťažku hGH. Straty boli spôsobené v dôsledku viacerých faktorov ako neúplné odštiepenie Trx (71%) alebo viaceré zaradené kroky purifikácie na dosiahnutie čo najvyššej čistoty proteínu. Navyše značná časť exprimované proteínu aj napriek optimalizačným krokom zostala v nesobubilnej frakcii. Z pohľadu prvotných analýz sa ako jedna z alternatívnych možností ukazuje extracelulárna produkcia do média. Signálna sekvencia Lev (odvodená zo signálnej sekvencie enzýmu sacharázy vyskytujúceho sa u *V. natriegens*) je zaujímavý kandidát pre nasmerovanie proteínu do extracelulárneho priestoru bunky (SecB dráha). Druhý prístup navýšenia pasívneho transportu oslabením bunkovej steny sa ukázal pri prvotných experimentoch ako sľubný pre ďalšie analýzy.

Záver

V práci sme úspešne implementovali *V. natriegens* ako alternatívnu hostiteľskú platformu pre intracelulárnu produkciu hGH. Rovnako sme vyskúšali alternatívny prístup extracelulárnej produkcie (aktívny aj pasívny transport), ktorý by mohol odstrániť spomenuté problémy pri klasickom produkčnom prístupe.

Poďakovanie

Tento príspevok je výsledkom realizácie GUK (173/2019) a (ITMS 26240220048) podporeného OPVaV financovaného ERDF.

Literatúra

[1] Payne, W. J. Antonie Van Leeuwenhoek **1961**, 27, 121-1.
[2] Weinstock, M. T., Hesek, E. D., Wilson, C. M., Gibson, D. G. Nat. Methods **2016**, 13, 849–851.

Ekonomické vedy a manažment

PRAKTICKÉ VYUŽITIE BEHAVIORÁLNEJ EKONOMÓNIE NA SLOVENSKU

Jana Borošová

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

xborosovaj@stuba.sk

Behaviorálna ekonómia v sebe spája poznatky z psychológie,sociológie a ekonómie a odpovedá nám na otázky týkajúce sa ľudského správania, ktoré pred jej vznikom nevedeli byť zodpovedané, pretože bežná ekonómia vychádza z predpokladu, že človek koná racionálne. Podstatou behaviorálnej ekonómie je pravý opak a to, že človek sa v určitých situáciach rozhoduje a koná iracionálne. Všetci občas robíme nelogické rozhodnutia, ale čaro behaviorálnej ekonómie tkvie v tom, že vďaka nej vieme predpovedať toto iracionálne správanie a využiť ho vo svoj prospech.

Jedným z popredných odborníkov na aplikáciu modernej behaviorálnej ekonómie je psychológ Dan Ariely, ktorý zhrnul svoje dlhoročné pozorovania a výskumy v knihách *Aké drahé je zadarmo* a *Ako klameme ostatných aj sami seba*, kde popísal viacero princípov, podľa ktorých sa správame iracionálne v každodenom živote.

Uplatnenie behaviorálnej ekonómie môžeme nájsť vo viacerých oblastiach od byrokracie až po marketingové kampane, kde môže byť obrovským prínosom, ale aj zneužitá v neprospech obyvateľstva.

Jedným z príkladov ako sa dajú princípy behaviorálnej ekonómie využiť v praxi je prípad z Veľkej Británie, kde mali problém s platením účtov za odvoz smetí. Jednotlivé úrady sa rozhodli využiť behaviorálnu ekonómiu nato, aby znížili počet ľudí, ktorí platí účty za odvoz s oneskorením. Využili nato princíp sociálneho potvrdenia a to tak, že na účty za odvoz pridali vetu s približným znením „*80% obyvateľov Veľkej Británie platí účty na čas.“*. Touto vetou uplatnili princíp sociálneho potvrdenia, ktorý hovorí o tom, že chceme patriť medzi väčšinu ľudí takzvane nevybočovať z davu a podarilo sa im znížiť počet oneskorených neplatičov [1].

Na Slovensku sa behaviorálnej ekonómií začína venovať čoraz väčšia pozornosť a jej praktické aplikácie začínajú byť postupne viditeľné. Prvá spoločnosť, ktorá na Slovensku začala poskytovať poradenstvo v tejto oblasti je Mindworx. S.r.o.. V priebehu roka 2017 počas dňa narcisov pomohli Lige proti rakovine vyzbierať o 55 % viac peňazí darovaných pomocou SMS správy v porovnaní s predošlými rokmi len tým, že zmenili znenie SMS správy, ktorá je každoročne rozposielaná v tento deň. V tomto prípade, bol aplikovaný princíp „reciprocity“, ktorý je opisovaný aj v knihe *Aké drahé je zadarmo* od Dana Arielyho. Základom tohto princípu je predpoklad, že keď človek spraví niečo pre toho druhého, druhý človek bude mať v budúcnosti tendenciu mu to opätovať. Spoločnosť Mindworx šikovne aplikovala tento princíp do znenia SMS správy a to tým, že namiesto predošlého znenia „*Prispejte na ligu proti rakovine*...“ preformulovala znenie správy na „*Ak by ste boli v núdzi – pomohli by sme aj Vám. Vy môžete pomôcť už dnes*...“, kde prvotne ukázali, že sú ochotní spraviť niečo pre druhého človeka a až potom požiadať o niečo naspäť [2].

Tieto príklady aplikácie behaviorálne ekonómie, či už na Slovensku alebo v zahraničí sú dobrým dôkazom toho, ako behaviorálna ekonómia môže byť využitá na dobré účely a byť nástrojom, ktorý môže pomôcť. Niekedy len malá zmena slovosledu môže urobiť veľký rozdiel.

Myslím si, že využitie behaviorálnej ekonómie na Slovensku začína byť čo raz viac viditeľným hlavne v súkromnom sektore a marketingu a vidím tu veľký potenciál aj zo strany štátu a jeho inštitúcií využiť ju tiež vo svoj prospech a v prospech jeho obyvateľov.

Literatúra

[1] ARIELY, Dan. *Predictably irrational*. Harper Audio, 2008.

[2] ŠUCHA, Matej. *Ako sme malou zmenou zvýšili efektivitu SMS kampane o 55%,* Mindworx s.r.o. 2017. Dostupné na : https://mindworx.net/sk/ako-sme-malou-zmenou-zvysili-efektivitu-sms-kampane-o-55 ku 17.10.2019

Problém „odlivu mozgov" zo Slovenska

Martina Ostrihoňová, Lukáš Hospodár

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

xostrihonovam@stuba.sk, xhospodar@stuba.sk

Úvod

Slovensko čelí popri demografickej kríze aj veľkému úniku mozgov. Podľa registra zdravotných poisťovní klesol počet ľudí žijúcich na Slovensku za posledných 15 rokov o 300 tisíc, čo predstavuje približne 5 % obyvateľstva. Podľa údajov za rovnaké obdobie má viac ako polovica odchádzajúcich menej ako 30 rokov.. Z končiacich vysokoškolských študentov odchádza do zahraničia približne každý desiaty, čo predstavuje odchod investície štátu do vzdelania vo výške 44,8 mil. eur. Existuje mnoho faktorov pôsobiacich na mobilitu pracovnej sily v rámci regiónu, v ktorom jednotlivci alebo skupina migruje. Už koncom 19. storočia Ernst Ravenstein rozdelil tieto faktory na ťahové a tlakové a na ich základe rozvíjal teóriu predikcie migračných procesov. Predstava existencie tlakových a ťahových faktorov je platná dodnes. Každodenne si mnoho Európanov kladie otázku migračného charakteru. Čo ale spôsobuje tieto myšlienky? Prečo Európania nie sú spokojní s prostredím, v ktorom vychovávajú svoje deti a kde budujú svoju kariéru? Všetky tieto úvahy bezpochyby súvisiaca s preferenčným usporiadaním miest, kde títo jednotlivci pôsobia. Samotný proces migrácie obnáša aj veľa iných nákladov. Preto je tento proces zložitou interakciou širokého spektra faktorov.

Experimentálna časť

Slovensko sa spolu s Maďarskom a Poľskom v dnešnej dobe radí ku krajinám, ktorých emigračné toky sú vzhľadom na počet obyvateľstva najsilnejšie. Slováci emigrujú hlavne do susednej Českej republiky, s ktorou mala Slovenská republika uzatvorené bilaterálne dohody o možnosti prístupu slovenských občanov na český pracovný trh už pred rozšírením Európskej únie. V máji roku 2005 pracovalo na území Česka 60 000 občanov slovenskej národnosti, v Maďarsku to bolo okolo 20 000 občanov. Koncom roku 2005 sa počet Slovákov pracujúcich v členských krajinách Európskej únie vyšplhal na 150 000. Najviac ľudí, ktorí cestujú za prácou je v ekonomicky slabších regiónoch. Aby nedošlo v dôsledku pracovnej migrácie ku kríze slovenského trhu je dôležité zvýšiť záujem o predmetnú problematiku ako aj zlepšiť informovanosť na všetkých úrovniach spoločenského života. Trvalá migrácia nespôsobuje len nedostatok kvalifikovaných pracovníkov v Slovenskej republike, zároveň prispieva tiež k poklesu demografických ukazovateľov. Znepokojujúcejšou časťou je však pesimizmus budúcich absolventov, z ktorých si sotva necelá štvrtina myslí, že sa v najbližšej budúcnosti dokáže uplatniť na trhu práce v Slovenskej republike. Práve preto by sa malo hľadieť pri tvorbe spoluprác s investormi a nových pracovných pozícií i na to, aké pracovné miesta sú obyvateľom vlastne ponúkané a nakoľko štruktúra domáceho trhu práce zodpovedá vzdelanostnej, či vekovej štruktúre domáceho obyvateľstva. Mal by byť zabezpečený

dostatok pracovných miest pre absolventov v širšom spektre oblastí a pozícií, t.j. aby bolo, laicky povedané, zastúpených čo najviac sfér a aby našlo uplatnenie čo najviac rozličných študijných odborov.

Výsledky a diskusia

Pohľad na migráciu vysokoškolských študentov ako na „únik mozgov" je v diskusií o odchode a návrate prítomný aj v mediálnom diskurze. Korupciu, klientelizmus, kvalitu vzdelania a životnú úroveň uvádzajú ako hlavné dôvody, pre ktoré Slováci odchádzajú študovať a žiť do zahraničia. Do prieskumu organizácie LEAF, z ktorého tieto tvrdenia vychádzajú sa v roku 2016 zapojilo 5 665 Slovákov žijúcich v 86 krajinách sveta. Podľa tohto prieskumu sú vysokoškoláci návratu naklonení viac ako tí, ktorí sú už zamestnaní alebo podnikajú. Na migráciu študentov zo Slovenska za vysokoškolským štúdiom do zahraničia je z pohľadu Slovenska nazerané najčastejšie perspektívou úniku mozgov. Tento postup nepočíta s návratom, odchod študentov vidí ako čistú stratu. Relevantnosť tohto prístupu ukazuje aj výskum Brain Drain 2014, podľa ktorého sa do dvoch rokov po ukončení svojho zahraničného štúdia domov vrátilo len približne 39% študentov. Opodstatnenosť tohto pohľadu potvrdzuje aj vysoký profit Českej Republiky zo slovenských študentov vypočítaný vo výskume z ČR. Súčasne sa dosť veľká časť študentov zo zahraničia vracia späť na Slovensko a preto je relevantný aj druhý prístup. Druhý prístup interpretuje migráciu za štúdiom ako stratégiu stredných a vyšších tried. V situácii rozširujúcej sa dostupnosti vysokoškolského vzdelania rodiny s vysokým kultúrnym kapitálom vysielajú svoje deti za štúdiom do zahraničia, aby si ich potomkovia aj naďalej udržali symbolické odlíšenie na trhu práce v podobe vzdelania z prestížnejšej zahraničnej školy.

Záver

Zahraničnej migrácii by sa dalo vyhnúť, ak by sa zvýšila šanca, že ľudia budú môcť vykonávať prácu, na ktorú sú kvalifikovaní za mzdu porovnateľnú s okolitými štátmi na danej pozícii. Snáď ďalšou veľkou motiváciou pre obyvateľov SR by bola v tomto smere vyššia mzdová vysokoškolská prémia oproti pracovníkom so stredoškolským vzdelaním. Tým by sa prispelo k budovaniu vzdelanej spoločnosti, ktorá by raz azda mohla dostihnúť ekonomicky vyspelejšie štáty, namiesto toho, aby pre ne bola len príťažlivým zdrojom lacnej pracovnej sily. Predchádzali by tomu vyššie nároky na vysokoškolských študentov, aby bolo ich neskoršie finančné ohodnotenie adekvátne ich schopnostiam a vedomostiam.

Literatúra

Ministerstvo financií, Odliv mozgov po slovensky (Január 2017)

UNIVERZITA MATEJA BELA V BANSKEJ BYSTRICI FILOZOFICKÁ FAKULTA Michal Šmigeľ, Pavol Tišliar a kol. MIGRAČNÉ PROCESY SLOVENSKA (1918 – 1948)

Univerzita Karlova v Praze Fakulta sociálních ved Inštitút ekonomických studií BAKALÁŘSKÁ práce Voľný pohyb pracovných síl v členských štátoch EU ,Martin Lôrinčík PhDr. Jana Marková 2005/2

Vysoká škola Karla Engliše, a.s. v Brně MIGRÁCIA PRACOVNEJ SILY A JEJ DOPAD NA ZAMESTNANOSŤ V SLOVENSKEJ REPUBLIKE Bakalárska práca Vedúci bakalárskej práce: doc. Ing. Štefan Bugri, MPH., PhD. Brno 2017 Filip Koldan,

Working Papelrs in Sociology 1 / 2018 ISSN 2453-6970 Tri konceptualizácie medzinárodnej migrácie študentov: Prípad Slovensko Mária Bystrianska

EFEKTIVIZÁCIA VYBRANÝCH PRVKOV MARKETINGOVÉHO MIXU PRE VYBRANÝ PODNIK

Sofiia Vishtak

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Radlinského 9, Bratislava, 912 37

vishtak777@gmail.com

Úvod

Na presadzovanie strategických marketingových zámerov sa využívalo a využíva mnoho rôznych činností, postupov, metód a podobne. V polovici minulého storočia ich kanaďan Jerome McCarty zoskupil do štyroch relatívne oddelených skupín, ktoré prezentoval ako nástroje marketingu. Nazval ich „4 P" – podľa anglických slov Product, Price, Place, Promotion. Nástroj Product (výrobok alebo služba) možno chápať ako súbor činností spojených s navrhovaním, vývojom, produkciou, spracovaním, vyhotovením, označením výrobkov, služieb a iných náležitostí ponúkaných na trh. Price (cena) je súbor činností zameraných na určovanie a prispôsobovanie cien produktov, služieb atď. Place (miesto, umiestnenie produktu) je súbor činností spojených s distribúciou tovaru (produktov, služieb atď.) od výrobcu či poskytovateľa služieb k zákazníkovi. A posledný nástroj Promotion je súborom činností zameraných na propagačnú podporu produktov, služieb. Tieto štyri nástroje sa považujú za základnú kostru marketingu.

Experimentálna časť

Pri práci na projekte som sa dozvedela, že marketingový mix skladá zo štyroch zložiek **(**4P**)**:

- **Product** (produkt) - produkt a jeho vlastnosti z hľadiska zákazníka - kvalita, spoľahlivosť, značka, dizajn, záruka, servis a ďalšie služby apod.
- **Price** (cena) - cena tovaru a celková cenová politika podniku.
- **Place** (distribučné cesty) - spôsoby distribúcie produktu od jeho výrobcu ku konečnému zákazníkovi.
- **Promotion** (propagácia) - spôsoby propagácie produktu.

Účelom tohto príspevku bolo naštudovať marketingový mix a realizovať ho na príklade pre vybraný podnik spoločnosti, konkrétne spoločnosť Volvo Cars. Porovnali sme spoločnosť s inými rovnako slávnymi značkami automobilov. Počas práce som sa dozvedela, ako zamestnanci riadia bezpečnosť vozidiel Volvo, čo určuje cenovú politiku na trhu a samozrejme, aký druh reklamy používajú na taký rýchly rast, pretože v posledných rokoch sa ich predaj niekoľkokrát zvýšil.

Záver

Dnes je Volvo jednou z najznámejších a najuznávanejších automobilových značiek na svete. Volvo Cars **(Product)** predáva svoje autá v približne 100 krajinách.

Pri porovnávaní automobilov Volvo s automobilmi iných nemenej známych značiek sa švédska spoločnosť javí ako pomerne dostupná aj z hľadiska ceny (**Price).**

Ústredie spoločnosti Volvo, vývoj produktov, marketing a administratívne funkcie sú sústredené v Göteborgu. Sídlo spoločnosti Volvo Cars v Číne sa nachádza v Šanghaji (**Place)**.

Stratégia „Volvo Way to Market“ ponúka úplne nový prístup k využívaniu nástrojov na propagáciu vozidiel Volvo zameraných na koncového používateľa **(Promotion)**.

Marketingový mix 4P je jedným z najdôležitejších základov marketingové stratégie organizácie v rámci konania marketingu a predaja. V praxi parametre mixu 4P sa nastavujú vždy až po vykonaní segmentácie, targetingu a positioningu.

Literatúra

[1] Zatrochová, M. - Janáková, H. - Kuperová, M. - Špirko, D.: Strategický marketing a manažment a ich inovácie. Bratislava: STU v Bratislave, Spektrum STU, 2018. 122 s. ISBN 978-80-227-4868-1.

[2] Marketingový mix (Marketing Mix 4P). [online]. [citované 2019-10-03]. Dostupné na: https://managementmania.com/sk/marketingovy-mix-4p-marketing-mix-4p

[3] Volvo Cars. [online]. [citované 2019-10-14]. Dostupné na: https://www.volvocars.com/ru

FINANČNÉ KRÍZY (na príklade finančnej krízy v roku 2008)

Patrik Neštrák a Tomáš Sedláček

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU

pnestrak@gmail.com, tomino99@gmail.com

Ekonomická sféra rozoznáva dva základné myšlienkové smery zaoberajúce sa spôsobom, akým sa správajú finančné trhy. Prvý spôsob tvrdí, že ľudia majú tendenciu presúvať sa zo štádia chamtivosti a späť a že trhy sa v extrémnych prípadoch môžu správať úplne tvrdohlavo, či iracionálne. Výsledkom je, že ľudstvo sa nikdy nepoučí a stále bude prechádzať z jednej bubliny do druhej. Prakticky sa tak jedná o teóriu úverových cyklov.

V časoch, keď sa darí, sú peniaze "lacné" a je ich dostatok, no z času na čas tieto obdobia naruší úverová kríza, či finančná kríza. V tomto bode prestanú banky požičiavať, čo následne úplne ochromí bežný hospodársky život.

Druhý smer zas razí cestu úplne opačného názoru. Na základe teórie druhého smeru sú trhy postupom času čoraz schopnejšie samy sa opravovať, ich efektivita sa postupne zvyšuje a pravdepodobnosť, že sa úplne zbláznia, je čoraz nižšia. Z toho vyplýva, že hospodárske poklesy a úverové krízy by sa mali stať vecou minulosti. Táto teória stavia na predpoklade, že v dlhodobom horizonte je ľudstvo schopné sa zdokonaľovať. [1]

Ako uvádza dokument vyšetrovacej komisie pre finančné krízy USA [2], finančnej kríze v roku 2008 sa dalo zabrániť. Kríza bola totižto výsledkom ľudského konania a nešlo o prirodzený vývoj trhu. V dôsledku chybných konaní ľudského faktoru sme mohli pozorovať štádia vzniku a prasknutia bubliny, ktorými sú presun, návrat, eufória, realizácia zisku a panika, ktoré viedli až do Minského momentu.

Impulzom finančnej krízy v roku 2008 bola kríza realitného trhu v USA, ktorá vznikla v dôsledku poskytovania rizikových hypoték skupine obyvateľstva s nižším životným štandardom. Banky ich získavali ponúkaním pôžičiek s nízkym úrokom. V procese schvaľovania hypoték rizikovej klientele však zlyhali nielen banky, ale hlavne ratingové agentúry. Ich úlohou je posudzovať platobnú schopnosť budúcich dlžníkov. Ako však minulosť ukázala, hodnotenia agentúr boli ľahko zmanipulovateľné, čo spôsobilo, že v priebehu 1 – 2 rokov začali úroky rásť, no väčšina dlžníkov nebola schopná dané úvery splácať. [2]

Čo sa situácie v Slovenskej republike týka, globálna hospodárska kríza vypukla v čase, keď sa ekonomika SR nachádzala na vrchole hospodárskeho cyklu, čo malo hlavný dopad na rast HDP. Stabilitu vtedy vykazoval aj domáci bankový sektor. Viditeľnou skutočnosťou bol fakt, že napriek prebiehajúcej finančnej a hospodárskej kríze zisk bankového sektora SR nezaznamenal výraznejší pokles s výnimkou v roku 2009. [3]

Pri pohľade čisto na finančnú krízu, respektíve stav bankového sektoru počas krízy v roku 2008/2009, môžeme stav na trhu v USA a na Slovensku označiť za výrazne odlišný. Bankový

sektor v USA bol zasiahnutý ako prvý a bol spúšťačom celosvetovej krízy. Na druhú stranu, slovenský bankový sektor finančnou krízou nijak výrazne zasiahnutý nebol, teda pokiaľ nepočítame mierny pokles v roku 2009.

Literatúra

[1] Conway, Edmund, 2013. Ekonómia, 50 myšlienok, ktoré by ste mali poznať, Slovart, Bratislava, 208 s., ISBN 978-80-556-1085-6

[2] The Financial Crisis - INQUIRY Report, n/d. Dostupné na: https://www.govinfo.gov/content/pkg/GPO-FCIC/pdf/GPO-FCIC.pdf

[3] Euractiv.net, n/d. Finančná kríza. Dostupné na: https://euractiv.sk/section/ekonomika-a-euro/linksdossier/financna-kriza-000227/

[4] Laurová, Magdalena, n/d. Dopady hospodárskej krízy na vývoj ekonomiky v SR. Dostupné na: http://www.slpk.sk/eldo/2012/zborniky/025-12/9.pdf

MODELI EKONOMICKÉHO ROZVOJA KRAJINY

Olivér Mészáros

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

xmeszaroso@stuba.sk

Ekonomický model je teoretický konštrukt predstavujúci ekonomické procesy, vzťahy a javy pomocou množiny premenných a množiny logických alebo kvantitatívnych väzieb medzi premennými, zjednodušená teoretická reprezentácia nejakého komplexnejšieho vzťahu či javu. Kľúčovým slovom je "zjednodušenie", nakoľko ekonomické vzťahy sú komplexné a zahŕňajú ľudské správanie sa, ktoré je nelineárne a veľmi ťažké modelizovať.[2]

Presne definovať termín švédsky model je náročný úloha, pretože tento pojem je definovaný rôzne. Významy, ktoré zo švédskeho modelu používajú, možno zhrnúť zhruba do 5 skupín.

Po prvé, v úzkom zmysle tento termín zvyčajne znamená systém špecifických pracovnoprávnych vzťahov charakterizovaný pokojným súčinným a centralizovaným mzdovým vyjednávaním medzi zamestnávateľmi a zamestnancami, ktorého pôvodom je Saltsjöbadenská dohoda z roku 1938. Po druhé je tento termín tiež používaný v súvislosti so švédskou sociálnou politikou, poskytujúce štedré a univerzálne sociálne služby pre občanov a financovanú vysokým progresívnym zdanením. Po tretie, na švédsky model možno pozerať ako na ekonomický systém kombinujúci trhové ekonomiku s prvkami ekonomického plánovania. Za štvrté, švédsky model býva často spájaný s RehnMeinderovým modelom, ktorý predstavuje makroekonomickú teóriu vyvinutou a z veľkej časti aplikovanú vo Švédsku v prvých desaťročiach po druhej svetovej vojne. Za piate, v širšom zmysle odkazuje na trochu zložitý systém politík, zvlášť na poli sociálnom, trhu práce a fiškálnej politiky, kde ústredným problémom je dosiahnutie vysokej a rovnomerné životnej úrovne, plnej zamestnanosti, ekonomickej efektívnosti a vysokého ekonomického rastu.

V tejto štúdii je termín švédsky model používaný v posledným, teda piatom popísanom zmysle, ktorý do určitej miery zahŕňa všetky štyri predchádzajúce body. Vznik švédskeho modelu spadá vo väčšine jeho aspektov do 30. rokov 20. storočia. V roku 1932 začala švédska sociálnodemokratická strana mimoriadnu 44 ročný éru svojho vládnutia. Nová sociálnodemokratická vláda položila základy budúceho švédskeho modelu implementáciou na vtedajšiu dobu inovatívnych výdavkových politík, ktoré mali dostať krajinu z Veľkej hospodárskej krízy prostredníctvom nástrojov fiškálnej politiky a rozpočtového deficitu. Ďalej sociálnodemokratickej vlády predstavili sériu sociálnych reforiem, ktoré znamenali počiatok budovanie švédskeho sociálneho štátu.

Model sa potom vyvíjal a rozvíjal v tesne povojnovom obdobie a v rokoch 1950-1970. Švédsko zažívalo najvyšší ekonomický rast a najväčší spoločenskú premenu vo svojej histórii. Švédsko bolo považované za krajinu, ktorá si vybrala strednú cestu medzi socializmom a kapitalizmom a bola úspešná v kombinovaní vysokého ekonomického rastu a plnej zamestnanosti s komplexnou sociálnou politikou smerujúce k vyrovnaniu životnej úrovne. Avšak keď sa ku koncu 60. rokov objavili prvé štrukturálnej nerovnováhy, bolo zrejmé, že model nie je bez vád. Následná 70. roky boli dobou recesiou, stagnácia a vysokej inflácie. Politický konsenzus predchádzajúcich desaťročia zmizol a v roku 1976 sociálnodemokratická strana prehrala voľby. Zdalo sa, že Švédsky model je v kríze.

Proces industrializácie začal vo Švédsku pomerne neskoro. Ešte v roku 1870 viac ako 70 percent ekonomicky aktívnej populácie pracovalo v primárnom sektora, a to predovšetkým v poľnohospodárstve a lesníctve. Ak industrializácia bola založená prevažne na drevu a železu, odohrávala sa skôr na vidieku než vo veľkých mestách (Korpi, 1978).

Už v začiatkoch činnosti odborov a sociálnídemokracie existovala medzi nimi úzka spolupráca. Organizácia sponzorujúcu založenia strany v roku 1889 boli z dvoch tretín tvorené miestnymi odborovými zväzy a strana sa ihneď po vzniku aktívne zapojila od ich organizovanie a zakladanie.

Strana si získala vplyv tiež v niektorých skôr nepolitických alebo liberálnych remeselníckych spolkoch. V roku 1898 vznikla Konfederácia odborových zväzov (Landsorganisationen, LO) a do jej čela bol zvolený sociálny demokrat. Vzhľadom k neskorej industrializácii vyrastali noví robotníci v čase, keď už odbory boli so sociálnou demokraciou úzko previazané. Jednou z hlavných úloh národných odborových zväzov bolo rozšíriť členskú základňu medzi priemyselnými robotníkmi, čo zároveň znamenalo rozvoj voličskej základne sociálnodemokratickej strany.

Od začiatku nového storočia sa výrazne zvýšil podiel odborovo organizovaných zamestnancov. V roku 1930 bolo odborovo organizované 36 percent námezdne pracujúcich a v roku 1980 to už bolo 92%, čím sa Švédsko stalo odborovo najorganizovanejšou krajín v celom vtedajšom kapitalistickom svete. Ďalším dôsledkom silne organizovaného robotníckeho hnutia vo Švédsku s tým, ako rástla jeho sila a objavovalo sa viac konfliktov, bola potreba zamestnávateľov vytvoriť si rovnako silnú organizáciu. V roku 1902 teda vznikla Švédska konfederácie zväzov zamestnávateľov (Svenska Arbetgivarföreningen, SAF). Korpi (1978) uvádza niekoľko vysvetlení rozvoja silného a dobre organizovaného robotníckeho hnutia vo Švédsku. Jedným z nich môže byť etnická a náboženská homogenita švédskej robotníckej triedy. Argumentuje skúseností iných krajín, kde väčšia etnická a náboženská rôznorodosť viedla k mnohým sporom a stretom medzi jednotlivými etnikami a skupinami (ako v USA alebo Nemecku a Holandsku) a jednotnú akciu výrazne komplikovala.[1]

Rýchly rast Čínskej ľudovej republiky ako regionálnej politickej a ekonomickej mocnosti s globálnymi ašpiráciami je jedným z kľúčových prvkov rozvoja východnej Ázie. Ide o región, ktorý sa v priebehu minulého štvrťstoročia značne zmenil. Svet víta vzostup mierovej a prosperujúcej Číny, ktorá sa stáva konštruktívnym členom medzinárodnej komunity. Ale vidíme, že Čína stojí na strategickej križovatke. Nezodpovedané zostávajú otázky stratégie budúceho rozvoja a orientácie, ktoré si bude musieť čínska vláda položiť, keď moc a vplyv Číny vzrastie.

V príspevku analyzujeme, ako sa rýchly ekonomický rozvoj Číny prejavuje v jej vplyve na ďalšie krajiny a regióny. Špeciálne si všímame ekonomické a geopolitické zmeny vyplývajúce zo schopnosti Číny vytvárať cielené ekonomické koalície na všetkých úrovniach svojho ekonomicko-administratívneho systému – na úrovni štátu, provincií či podnikov. Táto situácia Číne a jej partnerom prináša rad príležitostí, ale súčasne aj množstvo výziev a rizík. K nim patrí napríklad narušenie rovnováhy obchodnej bilancie u jej obchodných partnerov, snaha získať značné energetické a surovinové zdroje či problémy s emisiami.

Slovenská republika ako krajina, ktorá obchoduje s Čínou a súčasne sa zapája, alebo bude zapájať do iniciatív EÚ vo vzťahu k nej, bude musieť urobiť rad rozhodnutí súvisiacich s politikou voči tejto krajine. Veľkosť Číny, dynamika jej ekonomickej expanzie a potrieb naznačujú, že spolupráca i konkurencia s ňou môžu 2 Ekonomický rozvoj Číny a jej meniace sa priority: implikácie pre krajiny EÚ pre našu krajinu mať významné ekonomické a možno aj bezpečnostné dôsledky (v oblasti tzv. mäkkej bezpečnosti). Navyše výzvy, príležitosti a ohrozenia a ich relatívna váha v celkovom portfóliu možností súvisia aj s úspechmi EÚ pri vyjednávaní s touto krajinou.

Cieľom tejto práce je porovnanie švédsky a čínsky model ekonomického rozvoja.

Dozvedeli sme o históriu rozvoju švédskeho a čínskeho ekonomického modelu. Obe dve sú zložité a majú vlastný charakteristický model.[3]

Literatúra

[1] L. Tajovský, P. Tomíček, P. Chalupecký, 2009. *Švédsky model a jeho vývojové fáze*. Ekonomická revue - Stredoeurópsky prehľad ekonomických záležitostí, 12. 9. 2009 Dostupné na: https://www.ekf.vsb.cz/export/sites/ekf/cerei/cs/Papers/VOL12NUM01PAP04.pdf

[2] Ekonomické modely a R2 12.09.2017 | Roman Kanala. Dostupné na: https://blog.etrend.sk/listy-z-zenevy/ekonomicke-modely-a-r2.html

[3] Ekonomický rozvoj Číny a jej meniace sa priority: implikácie pre krajiny EÚ Autor: Daneš Brzica. Dostupné na:

EKONOMICKÝ RAST A EKOLOGICKÉ PROBLÉMY

Teodor Noga, Řežuchová Monika

Odbor Automatizácia, informatizácia a manažment v chémii a potravinarstve, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

monika.rezuchova99@gmail.com

Cieľom práce je poskytuje stručný prehľad o súčasných pohľadoch na vzťah ekonomiky a enviromentu.

Práca mapuje progres ľudského chápania dopadu ekonomiky na rovnováhu prírody. Ďalej porovnáva teórie ekonómov a ekológov, ako sa vyhnúť globálnej ekologickej kríze, ktorá by spôsobila problémy, nie len ekonomické, ale aj sociálne, politické a kultúrne. Dané teórie sa taktiež snažia vytvoriť správnu optimistickú víziu o možnom budúcom spolunažívaní s prírodou.

Kľúčové body teda budú: vzťah ekonomiky a životného prostredia, hospodársky rast, Vymedzenie životného prostredia v ekonomike a 3 prognózy o hospodárskom raste na Zemi a problémy s tým spojené: Ekologická teória rastu, Ekonomická teória rastu a Trvalo udržateľný rozvoj.

Hospodársky rast, v širšom zmysle znamená akákoľvek zmena (vzostup) životnej úrovne štátu (či vymedzeného územia) v čase a je zároveň hlavnou príčinou sústavne meniaceho sa stavu životného prostredia

Vymedzenie životného prostredia v ekonomike: Životné prostredie vnímame ako určitý zdroj. Skladá sa z prírodných zložiek, ktoré sú človekom ovplyvnené.

Ekologická teória rastu, vznikla v 70. rokoch minulého storočia, keď sa pozorovatelia globálneho životného prostredia začínajú znepokojovať možným vyčerpaním prírodných zdrojov. Skupina rímskych ekonómov vytvorila isté simulácie svetovej ekonomiky a jej rastu za predpokladu populačného rastu podľa Malthusovej prognózy. Prognózy tzn. Rímskeho klubu mali varovný charakter. Diagnóza a prognózy autorov tejto teórie boli nemilosrdné a týkali sa našej civilizácie ako celku. Ich zjednodušeným centrálnym posolstvom, bolo poukázať na logický fakt, že nekonečný materiálny rast akéhokoľvek druhu jednoducho nie je možný v prostredí konečných zdrojov, ktoré predstavuje planéta Zem a ak ľudstvo nezačne akceptovať túto elementárnu skutočnosť, je len otázkou času, kedy narazí na medze či limity svojho rozvoja i svojej ďalšej existencie. Vďaka tejto ostrej, a často nepochopenej kritike boli tvorcovia teórie často kritizovaní.

Dnes už vieme, že Malthusova prognóza nie úplne platí. Preto vznikla aj druhá teória, konkrétne, Ekonomická teória rastu, ktorá má viacerých autorov. Štúdie vychádzajú najmä z predpokladu nepretržitej evolúcie technického pokroku, ktorý zväčšuje prirodzené hranice a možnosti človeka, a teda tvrdí, že vďaka evolúcii a ľudskej vynaliezavosti sa dosiahne

postupne rovnováha medzi kapacitou prírodných zdrojov na jednej strane a rastúcou populáciou na druhej strane.

Trvalo udržateľný rozvoj: táto koncepcia bola vyvolaná hlavne potrebou riešiť naliehavé globálne ekologické problémy v 80-tych rokoch minulého storočia. Táto teória sa snaží rozoberať otázku vzťahu medzi životným prostredím a ekonomikou čo najširšie a čo najvšeobecnejšie. Snaží sa nájsť akýsi kompromis. Zameriava sa na výsledky ekonomiky s ohľadom na jej environmentálny dopad.

S touto teóriou sa zaoberá práve Kjótsky protokol, dojednaný v roku 1997. Je to medzinárodná zmluva v rámci OSN, ktorá však zlyhala.

Na Kjótský protokol nadväzuje Parížska dohoda, ktorá má obmedziť emisie skleníkových plynou po roku 2020. Dohoda vstúpila do platnosti v roku 2016. Jej cieľom je udržať nárast priemernej globálnej teploty pod 2°C. Prvé komplikácie narušujúce tento cieľ vznikli po Trumpovom rozhodnutí odstúpiť od dohody. Tvrdí, že Parížska dohoda je nefér voči USA, taktiež poukazuje na to, že pozitívny prínos dohody by mohol byť minimálny. Ide o to, že i keby sa všetky krajiny plne zapoja do plnenia tohto dokumentu, výsledné obmedzenie emisii by viedli k poklesu teploty v roku 2100 iba o 0,2°C

Neustále sa meniace teórie teda poukazujú na to, že vzťah ľudstva k životnému prostrediu je pomerne zložitý, a že stále máme čo objavovať.

Literatúra:

[1] Michal Sedlačko, Branislav Žúdel, Životné prostredie a udržateľný rozvoj v ekonomickej teórii.
Dostupné na: http://147.213.211.222/sites/default/files/2007_4_184_187_sedlacko.pdf
[2] Stanislav Mihulka ,Tam kde selhal Kjótský protokol, může uspět Pařížská dohoda
Dostupné na:
https://vtm.zive.cz/clanky/tam-kde-selhal-kjotsky-protokol-muze-uspet-parizska-dohoda/sc-870-a-191862/default.aspx
[3] Mikuláš Huba, DISKUSKNÝ SEMINÁR:RÍMSKY KLUB, SVET A MY 50 ROKOV PO
Dostupné na: http://www.gmb.sk/sk/news/view/211
[4] General Secretariat of the Council, Council Conclusions on Climate Diplomacy - Council Conclusions (26 February 2018)
Dostupné na: https://www.consilium.europa.eu/media/32953/st06125-en18.pdf
[5] Jozef Čech Ekonomický rast a znehodnocovanie životného prostredia
Dostupné na:
http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.139.8139&rep=rep1&type=pdf

Elektroanalytická chémia

STUDIUM VOLTAMETRICKÉHO CHOVÁNÍ A VÝVOJ METODY STANOVENÍ FUNGICIDU TEBUKONAZOLU

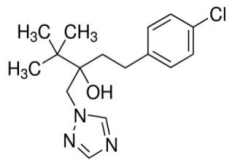
Kateřina Krejčová, Renáta Šelešovská

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

st52693@student.upce.cz

Úvod

Tebuconazol (TBC, Obr. 1) je jedním z nejpoužívanějších fungicidních přípravků v zemědělství. Používá se k ochraně ovoce, zeleniny a obilovin a je součástí lepidel a prostředků na ochranu dřeva, textilií a kůže. Mechanismus účinku TBC a všech triazolových fungicidů spočívá v inhibici syntézy sterolů, konkrétně zabraňují tvorbě ergosterolu, který je potřebný k tvorbě buněčných membrán. TBC je vysoce toxický pro vodní organismy. Způsobuje u ryb oxidativní stres, ovlivňuje metabolismus tuků, uhlohydrátů a účinek některých enzymů. Je také podezřelý z karcinogenity pro člověka [1, 2]. Oxidační chování TBC doposud nebylo zkoumáno.



Obr. 1 Strukturní vzorec Tebuconazolu

Experimentální část

Pro voltametrické měření byl použit Eco-Tribo Polarograph s tříelektrodovým zapojením, kdy pracovní elektrodou byla BDDE (Windsor Scientific, Velká Británie), jako srovnávací elektroda byla použita nasycená argentchloridová a jako pomocná elektroda sloužil platinový drátek (obě Monokrystaly, Turnov). Pro aktivaci BDDE bylo změřeno 20 cyklických voltamogramů v rozsahu potenciálů −1000 až +2200 mV v 0,1mol L^{-1} HNO_3. Při studiu voltametrického chování TBC byla využita metoda cyklické voltametrie (CV) a pro jeho stanovení metoda diferenčně pulzní voltametrie (DPV). Jako základní elektrolyt byl použit Brittonův-Robinsonův pufr (BRB, pH 2-5), který byl připraven z roztoku 0,4mol L^{-1} CH_3COOH, H_3PO_4, H_3BO_3 a roztoku 0,2mol L^{-1} NaOH. Roztok 0,1mol L^{-1} HNO_3 byl ředěn z 65% kyseliny (Ing. Petr Švec – PENTA s.r.o., Praha). Standardní roztok TBC (Sigma-Aldrich) o koncentraci 1×10^{-3} mol L^{-1} byl připraven rozpuštěním vypočtené navážky v acetonitrilu. Vyvinutá metoda byla aplikována při analýze říční vody a pesticidního přípravku Horizon (AgroBio Opava).

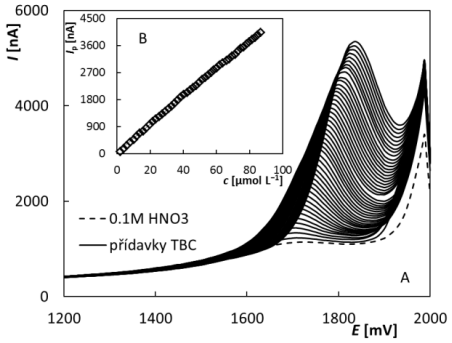
Výsledky a diskuze

S využitím CV bylo na počátku zjištěno, že TBC poskytuje 1 oxidační signál kolem potenciálu +1700 mV. Na katodické křivce nebyl pozorován žádný odpovídající redukční pík a jedná se tedy o ireverzibilní reakci. Byl zkoumán vliv pH na polohu (E_p), výšku (I_p) a tvar píku. Ukázalo se, že

nejvhodnějším je kyselé prostředí 0,1 mol L^{-1} HNO_3. S rostoucím pH docházelo k poklesu signálu a zhoršení vyhodnotitelnosti v důsledku zužování využitelného potenciálového rozsahu. Ze závislostí výšky píku na rychlosti polarizace vyplynulo, že elektrodová reakce je řízena difuzí. Následoval vývoj metody stanovení TBC. Byla provedena optimalizace parametrů DPV a navržen postup předúpravy BDDE. Na Obr. 2 je uveden příklad změřené koncentrační závislosti, z níž byl vypočten limit detekce $1{,}4\times10^{-7}$ mol L^{-1}. Navržená metoda byla ověřena opakovaným stanovením TBC v modelových roztocích, říční vodě i komerčně dostupném pesticidním přípravku Horizon. Z Tab. 1 vyplývá, že nová metoda umožňuje získání správných, přesných a dobře opakovatelných výsledků.

Tab. 1 Opakované stanovení TBC v modelových roztocích, říční vodě a pesticidním přípravku

	Dáno [mol L^{-1}]	Stanoveno [mol L^{-1}]	Výtěžnost [%]	*RSD*(5) [%]
modelový roztok	$5{,}0\times10^{-6}$	$(4{,}960\pm0{,}061)\times10^{-6}$	98-102	1,84
	$1{,}0\times10^{-5}$	$(1{,}016\pm0{,}017)\times10^{-5}$	97-103	2,53
říční voda	$5{,}0\times10^{-6}$	$(4{,}956\pm0{,}052)\times10^{-6}$	96-101	1,57
	Deklarováno [g L^{-1}]	Stanoveno [g L^{-1}]	Výtěžnost [%]	*RSD*(5) [%]
Horizon 250 EW	250	(247,9±8,3)	95-106	5,00



Obr. 2 DP voltamogramy TBC v závislosti na koncentraci zaznamenané na BDDE v prostředí 0,1mol L^{-1} HNO_3 (A) a koncentrační závislost I_p na c (B); $E_{poč}$ = −1000 mV, E_{kon} = +2000 mV, v = 50 mV s^{-1}, *výška pulzu* = +60 mV, *šířka pulzu* = 20 ms, c_{TBC} = $2{,}0\times10^{-6}$-$8{,}65\times10^{-5}$ mol L^{-1}.

Závěr

Studie prokázala, že TBC poskytuje 1 oxidační signál okolo potenciálu +1700 mV, který je využitelný pro analytické účely. Byla vyvinuta metoda stanovení fungicidu, která byla úspěšně aplikována při analýze modelových roztoků, říční vody i pesticidního přípravku.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl s podporou Univerzity Pardubice (projekt č. SGSFChT_2019_001).

Literatura

[1] Macirella, R.; Tripepi, M.; Brunelli, E., Zebrafish **2019**, 16, 65-76.
[2] Mazur, C. S.; Kenneke, J. F., Environ. Sci. Technol. **2008**, 42, 947-954.

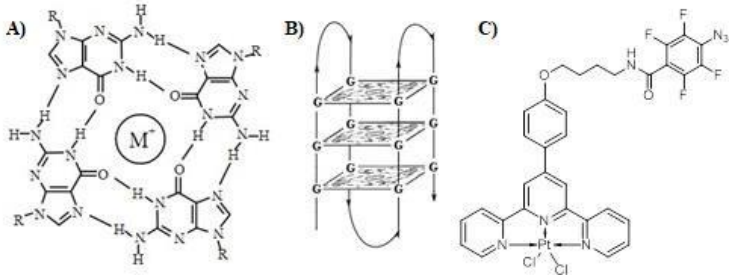
Elektrochemické studium interakce vybraného platinového komplexu s kvadruplexovou strukturou DNA a jeho vliv na viabilitu lidských buněčných linií

Petra Mikušová, Alessio Cantara, Aleš Daňhel

Biofyzikální ústav AVČR, v.v.i., Královopolská 2590/135, 612 00 Brno, Česká republika

435897@mail.muni.cz

Deoxyribonukleová kyselina (DNA) je nositelkou genetické informace a ve většině případů má podobu pravotočivé šroubovice (B-DNA). Existují však i alternativní struktury DNA, které mohou být specifické pro určité části genomu a mohou v něm zastávat konkrétní funkce. Takovým příkladem alternativních struktur jsou i guaninové kvadruplexy (G4). Tyto struktury vznikají v sekvencích bohatých na guanin, který zde tvoří pomocí Hoogsteenovského párování planární tetrády (Obr. 1A). Několik těchto tetrád stabilizovaných monovalentním kationtem kovu (často K^+) tvoří G4 (Obr. 1B). [1] Mezi alternativní formy DNA patří také i- motivy, které vznikají v DNA sekvencích bohatých na cytosin. [2] Repliky G4 a i-motivů se vyskytují například v promotorových oblastech genů či v telomerických sekvencích DNA, které se s dělením buňky postupně zkracují a ovlivňují tak stárnutí buňky. [3] Existují různé metody detekce G4, avšak je nutné hledat postupy nové, které zajistí rychlou detekci i z velmi malého množství vzorku. [4] Tyto požadavky splňují elektrochemické metody, jež se, zejména v kombinaci se rtuťovou elektrodou, osvědčily pro citlivou detekci DNA, změn v její struktuře, při studiu jejího poškození či interakcí s jinými molekulami. [5]



Obr. 1 A) Hoogsteenovské párování guaninů v planární tetrádě G4 stabilizovaná monovalentním kationtem kovu (M^+); B) intramolekulární komplex G4 (převzato a upraveno z Ref. [6]) a C) chemická struktura studovaného ligandu Pt-ttPyN$_3$.

Existuje množství látek (ligandů), které selektivně interagují s konkrétními strukturními motivy DNA. [7] Takovým specifickým ligandem G4by měl být i v této práci studovaný komplex platiny (Pt-ttPyN$_3$), jež obsahuje elektrochemicky redukovatelnou azido skupinu a platinový komplex (Obr. 1C) schopný katalytického vývoje vodíku na rtuťové elektrodě. Tato nově syntetizovaná látka by vedle specifické interakce s G4 měla být i potenciálním cytostatikem. Z předchozích studií je zřejmé, že Pt-ttPyN$_3$ interaguje s G4 pomocí: 1) π-stackingu planárního kladně nabitého komplexu platiny s vrcholem G4, anebo 2) kovalentní („crosslink“) reakcí vyvolanou fotoaktivací tetrafluorofenyl azidové částí ligandu UVA-Vis světlem v oblasti (330–365 nm). Tím je zvýšena specifita dané interakce a také síla vzniklé vazby. [8]

Cílem této práce bylo elektrochemické studium chování nové látky Pt-ttPyN$_3$ na visící rtuťové kapkové elektrodě, optimalizace podmínek pro studium jeho interakce s oligonukleotidy a vývoj postupu elektrochemické detekce G4. V neposlední řadě byl studován potenciální cytostatický efekt ligandu pomocí testu viability na zvolených buněčných liniích.

Elektrochemické studium Pt-ttPyN$_3$ bylo provedeno pomocí přenosové rozpouštěcí techniky v kombinaci s cyklickou voltametrií (TSCV), v prostředí Brittonova – Robinsonova pufru (BR pufr) pH 2 až 12. Při pH 2 sledujeme 2 zřetelné signály, odpovídající dvoustupňové redukci azidové skupiny. V případě vyšších hodnot pH (4 až 12) je patrný pouze jeden výrazný signál odpovídající redukci azidové skupiny jehož potenciál (Ep) je přímo úměrný hodnotě pH (Ep = −0,635−0,069pH, R^2 = 0,9990 pro pH 2-12) a několik malých signálů, které pravděpodobně odpovídají postupné redukci F–C vazeb, vzniku dimerů a následným redukcím vzniklých produktů. [9] Studium a podrobný popis mechanismu redukce Pt-ttPyN$_3$ nebyl náplní této práce, ale bude mu v budoucnu věnována pozornost.

Pro elektrochemické studium interakce Pt-ttPyN$_3$ s oligonukleotidy bylo zvoleno pro elektroanalýzu DNA osvědčené prostředí 0,3M mravenčanu amonného a 0,05 M fosfátového pufru pH 6,9. Kvůli absenci redoxního píku ligandu po předchozí adsorpci oligonukleotidů na povrch elektrody bylo využito jeho schopnosti katalytického vývoje vodíku. Tento proces je možné sledovat mj. pomocí square wave voltametrie a specifického anodického píku, který se objevuje při potenciálu -1,3 V během anodického skenu po přechozí redukci při vhodně zvoleném negativním potenciálu (E_{strip}). V tomto anodickém skenu je také možno registrovat pro DNA typický pík G [5], který se na voltamogramu objevuje díky anodické oxidaci redukčních produktů guaninů přítomných v adsorbovaném oligonukleotidu. Pro tyto účely byl optimalizován čas i potenciál (E_{strip}) a tímto postupem byly studovány vybrané sekvence oligonukleotidů v (ne)přítomnosti Pt-ttPyN$_3$. Tento postup umožňuje rozeznat sekvence tvořící G4 od sekvencí, které G4 netvoří. Změny výšek píku G a píku ligandu lze připsat změnám vestruktuře adsorbovaného oligonukleotidu po jeho předchozí redukci vložením E_{strip} a zpřístupněním volného povrchu rtuti studovanému ligandu.

V druhé části výzkumu byla testována viabilita lidských buněčných linií, včetně nádorových (MCF7, HEK293FT a HTC116) v přítomnosti studovaného komplexu. Jednotlivé buněčné linie byly vystaveny 24 a 48 hod působení ligandu Pt-ttPyN$_3$ o koncentraci 100 µmol/l a následně analyzovány pomocí sulforhodaminového testu cytotoxicity. Avšak nebyl prokázán výrazný cytotoxický účinek Pt- ttPyN$_3$. Naopak u některých linií došlo k lehkému nárůstu proliferace. Pomocí konfokální mikroskopie bylo zjištěno, že příčinou může být akumulace Pt-ttPyN$_3$ v cytoplasmě buňky. Jaderná membrána jej nepropustila do buněčného jádr,a čímž byl zamezen jeho přístup k DNA.

Literatura

[1] Huppert, J. L. *FEBS J.* **2010**, 277, 3452–3458.
[2] Bochman, M. L.; Paeschke, K.; Zakian, V. A. *Nat. Rev. Genet.* **2012**, 13, 770–780.
[3] Day, H. A.; Pavlou, P.; Waller, Z. A. E. *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, *22*, 4407–4418.
[4] Di Antonio, M.; Rodriguez, R.; Balasubramanian, S. *Methods* **2012**, 57, 84–92.
[5] Paleček, E.; Bartošík, M. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 3427–3481.
[6] Capra, J. A.; Paeschke, K.; Singh, M.; Zakian, V. A. Shi, H.; Clarkson, G. J.; Sadler, P. J. *PLOS Comput. Biol.* **2010**, *6*.
[7] Shi, H.; Clarkson, G. J.; Sadler, P. J. *Inorganica Chim. Acta* **2019**, 489, 230-235.
[8] Morel, E.; Poyer, F.; Vaslin, L.; Bombard, S.; Teulade-Fichou, M. P.; *Inorganica Chim. Acta* **2016**, 452, 152–158.
[9] Andrieux, C.P.; Batlle, A.; Espin, M.; Gallardo, I.; Jiang, Y.; Marquet, J.; *Tetrahedron* **1994**, 50, 6913–6920.

STANOVENIE ORTUTI ROZPÚŠŤACOU CHRONOPOTENCIOMETRIOU

Barbora Jánska, František Čacho

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

barbora.janska@zoznam.sk

Úvod

Ortuť zaraďujeme medzi ťažké kovy. Fyzikálne vlastnosti ktorými vystupuje z radu, umožňujú jej praktické využitie napriek jej otravným účinkom. Signifikantná je najmä jej vysoká hustota (13,59g/cm^3), vysoká tepelná rozťažnosť, stabilita v širokom intervale teplôt [1]. Medzi nezanedbateľné škodlivé vplyvy pôsobiace na ľudí patrí aj vystavenie nepriaznivému pôsobeniu ťažkých kovov na ľudský organizmus, pričom ortuť predstavuje jeden z najrizikovejších prvkov, ktorému môžeme byť vystavení. Bežne sa vyskytuje v úsporných žiarivkách, batériách, dentálnych amalgámoch, a niektorých elektrotechnických zariadeniach. Používa sa ako pracovné médium teplomerov, alebo iných meracích prístrojov. Ide o neurotoxín, ktorého kumulácia v tele človeka sa prejavuje najmä narušením vegetatívnej a centrálnej nervovej sústavy a predstavuje veľmi veľké riziko pre tehotné ženy [2].

Elektroanalytické metódy sa často využívajú v praktických aplikáciách. Ich výhodou oproti spektrálnym a iným fyzikálno - chemickým metódam analýzy je, že ide o metódy pri ktorých inštrumentácia nevyžaduje tak vysoké vstupné náklady a nákladné zariadenie, sú dobre použiteľné v teréne. V praxi sa na stanovenie nízkych koncentrácií ortuti výhodne využíva prietoková rozpúšťacia chronopotenciometria. Principiálne je táto metóda založená na technike nahromadenia (pri tomto kroku sa na pracovnej elektróde nahromadí analyt) a následného rozpustenia vhodným spôsobom. V kroku rozpúšťania sa získa analytický signál. Následne vzniká chronopotenciometrický záznam-chronopotenciogram kde sa vďaka transformácii pôvodnej potenciálovej závislosti objavia namiesto rozpúšťacích vĺn píky[3].

Práca je zameraná na vypracovanie a realizáciu postupu metódy prietokovej rozpúšťacej chronopotenciometrie vhodného na stanovenie nízkych koncentrácií ortuti vo vzorkách odpadových vôd.

Experimentálna časť

Experimentálna časť práce bola realizovaná na prístroji EcaFlow GLP 150 (Istran, s.r.o., Bratislava). Na analýzu sa používala meracia cela s trojelektródovým zapojením, kde sa ako pracovná elektróda využívala zlatá drôtiková elektróda. Ako základný elektrolyt slúžila pri meraniach zriedená kyselina chlorovodíková s koncentráciou 0,1 mol/L. Pred analýzou bolo potrebné upraviť vzorky filtráciou, aby sme ich zbavili mechanických nečistôt, ktoré by mohli spôsobiť zanesenie prietokového systému. Následne boli analyzované vzorky odpadových vôd priemyselného pôvodu a tabakových výrobkov.

Výsledky a diskusia

Analýzy vzoriek odpadových vôd boli vyhodnocované metódou kalibračnej krivky.Vzhľadom na výsledky jednotlivých meraní pre vzorky odpadových vôd overené aj metódou prídavku štandardu a účinnosti dosahované pri meraniach, môžeme označiť navrhnutý postup metódy analýzy ortuti v nízkych koncentráciách za vhodný. Spoľahlivosť metódy sme overili aj výpočtom výťažnosti metódy. Hodnoty výťažnosti použitej metódy sa pohybovali medzi 99,7 – 100,5 %. Okrem týchto vzoriek sme sa pokúšali realizovať aj analýzu vzoriek tabakových výrobkov. Ako vzorky sme použili cigarety. Vzorky sme upravovali prevedením cigaretového dymu do roztoku, pričom sme použili 2 sorpčné roztoky. Prvý roztok pozostával z 0,01 M HNO_3 a 0,0001 M $KMnO_4$ a druhý roztok bol 0,1 M HCl.

Záver

Metóda prietokovej rozpúšťacej chronopotenciometrie sa ukázala ako vhodná a dostatočne presná na analýzu vzoriek odpadových vôd s nízkymi koncentráciami ortuti. Analýzou vzoriek tabakových výrobkov sme dosiali neuspokojivé výsledky. Koncentrácia ortuti v týchto vzorkách buď nebola dostatočne vysoká (keďže sme zistili jej hodnoty pod detekčným limitom), alebo sme nedokázali vzorky vhodne upraviť, čiže sa ortuť z dymu nezachytila v sorpčnom roztoku. Pravdepodobná je aj možnosť, že spomínané tabakové výrobky neobsahovali ortuť vo významnejšom množstve.

Poďakovanie

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

Literatúra

[1] Chemistry Explained: Foundations and Applocations. *Mercury.*[cit.2019.04.19.]. Dostupné na internete: <http://www.chemistryexplained.com/elements/L-P/Mercury.html>.

[2] Úrad verejného zdravotníctva SR. *Ortuť a jej riziká.* [cit.2019.04.19]. Dostupné na internete: <http://www.uvzsr.sk/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=103&Itemid=106>.

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

VOLTAMPÉROMETRICKÉ STANOVENIE LIEČIVA PIROXICAM

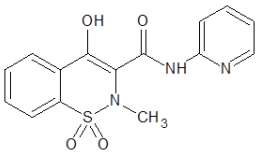
Martina Mandincová, Renáta Šelešovská

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

st51390@student.upce.cz

Úvod

Piroxicam (PRX, Obr. 1) je liečivo patriace medzi nesteroidné antiflogistiká (NSAID). Okrem protizápalového má aj analgetický a antipyretický účinok. Používa sa v liečbe artritídy [1], bolestí kostí a svalov, popôrodných bolestí či športových zranení [2], predpokladajú sa aj protirakovinné účinky [1]. Mechanizmom účinku je inhibícia cyklooxygenázy a enzýmov podieľajúcich sa na biosyntéze prostaglandínov [1]. Vedľajším účinkom je nepriaznivé pôsobenie na gastrointestinálny trakt [2]. K stanoveniu PRX sa najčastejšie využívajú chromatografické alebo spektrofotometrické metódy. Voltampérometrické stanovenie bolo popísané na rôznych elektródach [3], avšak doposiaľ sa žiadna literatúra nezaoberala použitím bórom dopovanej diamantovej elektródy (BDDE) [4], ktorá je v súčasnosti využívaná vďaka svojím atraktívnym elektrochemickým vlastnostiam, ako je nízky a stabilný prúd pozadia alebo široké využiteľné potenciálové okno. Predmetom tejto práce bolo štúdium voltampérometrického správania PRX na BDDE a vývoj metódy jeho stanovenia.



Obr. 1 Štruktúrny vzorec piroxicamu

Experimentálna časť

Rozpustením navážky PRX (Sigma-Aldrich) v methanole bol pripravený roztok (1×10^{-3} M). Elektrolytom bol Brittonov-Robinsonov pufor (BRB, pH 2-12), ktorého kyslá zložka bola tvorená 0,4M CH_3COOH, H_3PO_4, H_3BO_3 a alkalická 0,2M NaOH. 0,1M HNO_3 bola pripravená z 65% kyseliny (Ing. Petr Švec – PENTA s.r.o., Praha). K voltampérometrickým meraniam bol použitý Eco-Tribo Polarograph (Polaro-Sensor, Praha) v trojelektródovom usporiadaní. Bola použitá BDDE (Windsor Scientific, Veľká Británia) ako pracovná elektróda, argentchloridová referenčná elektróda a platinový drôtik (obe Monokrystaly, Turnov) ako pomocná elektróda. Cyklická voltampérometria (CV) v rozsahu potenciálov −1000 mV až +2200 mV v 0,1M HNO_3 slúžila k aktivácií BDDE. Z voltampérometrických metód boli použité CV a diferenčná pulzná voltampérometria (DPV). Praktickou vzorkou bol prípravok Flamexin (20 mg, Chiesi Farmaceutici S.p.A., Taliansko).

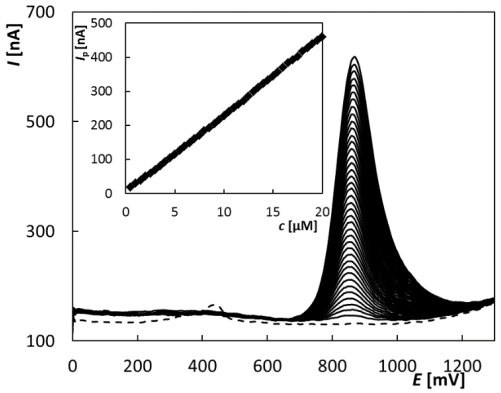
Výsledky a diskusia

Na úvod bola použitá CV a bolo zistené, že PRX poskytuje jeden oxidačný signál v blízkosti potenciálu + 900 mV. Zo závislostí na pH bolo zistené, že optimálnym prostredím pre jeho

stanovenie je BRB o pH 3. Zo zmeraných závislostí výšky píku na rýchlosti polarizácie bolo určené, že sledovaná reakcia je významne ovplyvnená difúziou aj kinetikou. Následne boli optimalizované parametre DPV a postup predúpravy BDDE pre stanovenie PRX. S využitím navrhnutej metódy boli merané rôzne koncentračné závislosti (Obr. 2) a stanovené základné štatistické parametre ako limit detekcie (*LOD*) a využiteľný koncentračný rozsah (*LDR*). Bola vypracovaná interferenčná štúdia a na záver práce bola nová metóda úspešne použitá pre stanovenie PRX v modelových roztokoch aj komerčne dostupnom farmaceutickom prípravku Flamexin.

Tab. 1 Základné štatistické parametre navrhnutej metódy stanovenia PRX

LOD [M]	LOQ [M]	LDR [M]	RSD_{11} [%]
$4{,}1\times10^{-8}$	$1{,}4\times10^{-8}$	$1{,}0\times10^{-8}$-$6{,}0\times10^{-5}$	0,33



Obr. 2 DP voltampérogramy PRX zaznamenané na BDDE v závislosti na koncentrácii; metóda – DPV, elektrolyt – BRB (pH 3), $E_{poč}$ = 0 mV, E_{kon} = +2000 mV, v = 30 mV/s, *výška pulzu* = 50 mV, *šírka pulzu* = 20 ms, c_{PRX} = $5{,}0\times10^{-7}$-$2{,}0\times10^{-5}$ M.

Záver

V rámci predloženej práce bola vyvinutá metóda pre stanovenie liečiva PRX s využitím DPV v spojení s BDDE. Získaná metóda bola úspešne aplikovaná pri analýze komerčne dostupného farmaceutického prípravku.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou Grantovej agentúry Českej republiky (projekt č. 17-03868S) a Univerzity Pardubice (projekt č. SGSFChT_2019_001).

Literatúra

[1] Gholivand, M. B.; Karimian, N., Mater. Sci. Eng. Carbon. **2011**, 31, 1844.

[2] Torriero, A. A. J.; Tonn, C. E.; Sereno, L.; Raba, J., J. Electroanal. Chem. **2006**, 588, 218–225.

[3] Babaei, A.; Afrasiabi, M., Ionics. **2015**, 21, 1731–1740.

[4] Rochaa, R. G.; Silva, W. P.; Sousa, R. M. F.; Junior, M. C.; Santana, M. H. P.; Munoza, R. A. A.; Richter, E. M., Talanta. **2020**, 207, 120-319.

CHARAKTERIZÁCIA TOXICITY ZnO NANOČASTÍC V PRÍTOMNOSTI UV ŽIARENIA POMOCOU SENZORA NA BÁZE DNA

Bc. Nicolette Viktoryová, RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

nika.viktoryova@gmail.com

Úvod

Nanotechnológia je veľmi populárna a rýchlo sa rozvíjajúca vedná disciplína, využívaná v rôznych oblastiach výskumu, napr. na poli medicíny, kozmetiky či poľnohospodárstva. Využíva viacero typov nanomateriálov (nanovlákna, nanodrôty, nanočastice, nanorúrky a iné), ktoré majú minimálne jeden vonkajší rozmer v rozsahu nanometrov (nm). Nanočastice (NPs z ang. nanoparticles) sú častice veľkosti do 100 nm. Sú unikátne vďaka svojim jedinečným vlastnostiam, ako napríklad malý rozmer, vysoký pomer povrchu a objemu, vynikajúca reaktivita [1].

Oxid zinočnatý ZnO je funkčný, strategický a všestranný anorganický materiál. Je to polovodič, a má unikátne optické, snímacie, a vodivostné vlastnosti. Syntéza ZnO v nanorozmeroch viedla ku skúmaniu jeho použitia ako nového antibakteriálneho činidla. Okrem antibakteriálnych a fungicídnych vlastností majú ZnO NPs katalytické a fotochemické vlastnosti. ZnO má vysokú optickú absorpciu v oblastiach UV žiarenia [2].

NPs oxidu zinočnatého (ZnO NPs) a NPs iných oxidov kovov sú súčasťou bežných výrobkov pre domácnosť, vrátane kozmetiky, opaľovacích krémov, zubných pást a liekov. Používajú sa v biomedicínskom a kozmetickom priemysle aj v poľnohospodárstve. ZnO sa typicky používa ako antibakteriálne nátery, v pleťových krémoch, parfumoch a ako UV-ochrana v opaľovacích krémoch [2]. Zistilo sa, že nanočastice oxidu zinočnatého ZnO NPs sú schopné lokalizovať viaceré typy rakovinových buniek a inhibovať proliferáciu rakoviny [3]. Napriek mnohým užitočným vlastnostiam, environmentálne riziko NPs nie je ešte dostatočne preskúmané a ich výroba a používanie nie je regulované, a to najmä v rozvojových krajinách.

Cieľom tejto práce bolo štúdium interakcie ZnO NPs s DNA a skúmanie zmien ich vlastností a potenciálnej toxicity vplyvom vonkajšieho žiarenia.

Experiment

Na analýzu bola použitá diferenčná pulzová voltampérometria (DPV) a cyklická voltampérometria (CV). Pracovalo sa na prístroji potenciostat Autolab M101 v programe Nova 1.10 (MetrohmAutolab, Holandsko). Merania prebiehali v trojelektródovom zapojení, pracovná elektróda bola zo sklovitého uhlíka (GCE, L-CHEM, Česká republika), referenčná elektróda bola argentochloridová (Ag/AgCl, L-CHEM, Česká republika) a pomocná elektróda bola z platiny (Pt).

Na experimenty bola použitá ultračistá voda s vodivosťou 18 $M\Omega \cdot cm^{-1}$, 0,1 $mol \cdot L^{-1}$, fosfátový tlmivý roztok s pH = 7,4 a roztok redoxného indikátora $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ s koncentráciou 1 $mmol \cdot L^{-1}$. ZnO NPs boli pripravené v našom laboratóriu z vodného roztoku reakciou octanu zinočnatého a hydroxidu sodného. Charakterizácia ZnO NPs z hľadiska ich štruktúry a veľkosti prebehla na FEI STU pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM). Ako biologická vzorka bola použitá dvojvláknová DNA z lososích spermií (dsDNA, Sigma, Nemecko). Ožarovanie roztokov prebiehalo v Petriho miske umiestnenej pod zdrojom UV-C žiarenia, ktorého vlnová dĺžka bola λ = 253,5 nm (Gajdoš, Slovenská republika).

Výsledky

V prvom kroku bolo potrebné zistiť, či nedochádza k pasivácii povrchu pracovnej elektródy v prítomnosti ZnO NPs v neprítomnosti dsDNA. Pre hodnotenie sa použil CV signál redoxného indikátora. Na povrch GCE sa aplikovalo 5 µL roztoku ZnO NPs rôznych koncentrácií (0,5 až 30 $\mu g \cdot mL^{-1}$) a počkalo sa počas 5 min., následne sa GCE opláchla ultračitou vodou a zaznamenal sa cyklický voltampérogram. Zistila sa len mierna pasivácia elektródového povrchu adsorpciou ZnO NPs a pre ďalšie experimenty sa zvolila koncentrácia ZnO NPs 30 $\mu g \cdot mL^{-1}$. V druhom kroku vyšetrenia pasivácie povrchu elektródy sa sledoval vplyv času inkubácie GCE v roztoku ZnO NPs (5 až 30 min.) metódami CV a DPV. Experimenty časovej závislosti boli sledované aj v roztoku (senzing), pričom sa nezistil významný vplyv času inkubácie.

Na sledovanie poškodenia štruktúry dsDNA sa využívala metóda biosenzing v roztoku. Interakcia dsDNA s ZnO NPs ako aj vplyv UV-C žiarenia na štruktúru dsDNA bez a v prítomnosti ZnO NPs sa sledovali pomocou dvoch voltamperometrických metód pri čase kontaktu GCE elektródy s roztokom 5 až 30 min.

Detekcia sa zakladala na hodnotení CV reverzibility (zachovania rozdielu potenciálov píku a protipíku) a prúdu píku redoxného systému indikátora. Pokles CV signálu redoxného indikátora bez aplikácie UV žiarenia bol väčší po interakcii dsDNA s ZnO NPs ako v prítomnosti samotnej dsDNA bez ZnO NPs čo indikuje adsorpciu oboch látok na povrch GCE počas konania experimentu.

Ďalej sa sledovala hodnota anodických DPV signálov purínových báz dsDNA. Bez aplikácie UV-C žiarenia sa zistil postupný pokles signálov nukleobáz v čase 5 až 30 min., pričom v prítomnosti ZnO NPs došlo k počiatočnému nárastu DPV píkov oboch nukleobáz (v čase 5 až 10 min.) s následným poklesom signálov do väčšej miery než bez ZnO NPs.

Pri pôsobení UV-C žiarenia rovnako išlo o pokles DPV píkov nukleobáz a to o hodnotu 31 % pri guanozíne a 40 % pri adenozíne bez ZnO NPs a o 42 % pri oboch nukleobázach v prítomnosti ZnO NPs bez počiatočného nárastu signálov báz opísanému vyššie.

Záver

Týmto štúdiom sa zistil kombinovaný vplyv dsDNA a ZnO NPs na veľkosť CV signálu redoxného indikátora získaného na GCE elektróde evidentne vplyvom adsorpcie. DPV záznamy signálov nukleobáz svedčia o vzájomnej interakcii dsDNA a ZnO NPs (počiatočný nárast a následný pokles píkov) a tiež o istom pozitívnom vplyve prítomnosti ZnO NPs na UV-C degradáciu dsDNA.

Poďakovanie

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

Literatúra

[1] Vijayan, S.R.; Santhiyagu, P.; Ramasamy, R.; Arivalagan, P.; Kumar, G.; Ethiraj, K.; et al. Enzyme Microb. Technol. **2016,** 95, 45–57.

[2] Sirelkhatim, A.; Mahmud, S.; Seeni, A.; Kaus, N.H.M.; Ann, L.-Ch.; Bakhori, S.K.M.; Hasan, H.; Mohamad, D. Nano-Micro Letters **2015**, 7, 219–242.

[3] Liu, J.; Ma, X.; Jin S.; Xue, X.; Zhang, C.; Wei, T.; Guo, W.; Liang, X.-J. Mol. Pharm. **2016**, 13, 1723–1730.

VOLTAMETRICKÉ CHOVÁNÍ CHOLESTEROLU NA ELEKTRODĚ ZE SKELNÉHO UHLÍKU

Eva Bláhová, Lenka Benešová, Polina Yershova, Karolina Schwarzová

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

blahovaev@natur.cuni.cz

Úvod

Cholesterol je významnou látkou v tělech všech živočichů, rostlin i hub. Jedná se o amfipatickou molekulu obsahující polární hydroxylovou skupinu na uhlíku C_3 steroidního skeletu, zároveň obsahuje i nepolární část, kterou tvoří postranní řetězec na uhlíku C_{17}. Cholesterol hraje důležitou roli ve struktuře buněčných membrán, krevních lipoproteinů a v biosyntéze steroidních hormonů, vitaminu D a žlučových kyselin [1]. Cholesterol je přijímán jednak potravou, jednak je syntetizován *de novo* z acetyl-CoA mevalonátovou cestou následovanou polymerací izoprenových jednotek a cyklizací meziproduktu skvalenu. Tím vzniká meziprodukt zvaný lanosterol, ze kterého se cholesterol tvoří dvěma cestami, a to přes desmosterol, nebo 7-dehydrocholesterol [2].

Elektrody ze skelného uhlíku (GCE) mají mnoho výhodných vlastností, jako je například široké potenciálové okno v anodické oblasti, relativní chemická inertnost, elektrokatalytická aktivita pro řadu redoxních reakcí a nízká cena. Elektroda ze skelného uhlíku se vyrábí pomalým zahříváním různých polymerů, často polyakrylonitrilu, na vysoké teploty pod tlakem a v inertní atmosféře, obsahuje tedy pouze stopové množství plynných či jiných nečistot. Je použitelná ve všech běžných rozpouštědlech a je odolná vůči korozi kyselinami. Chování GCE záleží na použitém leštícím materiálu a proceduře. V průběhu měření je nutné obnovovat povrch GCE pomocí leštění na hladké leštící destičce, nejčastěji za použití aluminy [3,4].

Cílem práce je studium voltametrického chování cholesterolu na elektrodě ze skelného uhlíku v prostředí acetonitrilu a silné kyseliny. K elektrochemické oxidaci cholesterolu dochází po jeho aktivaci vlivem dehydratace v této silné kyselině. Tento přístup je publikován v práci o elektrochemické oxidaci žlučových kyselin, kde je jejich dehydratace uskutečněna pomocí kyseliny chloristé v acetonitrilu [5].

Experimentální část

Pro voltametrická měření byl připraven zásobní roztok cholesterolu o koncentraci 1.10^{-3} mol.l^{-1} (Sigma – Aldrich) v acetonitrilu. Bylo využito tříelektrodové uspořádání, kde pracovní elektrodou byla elektroda ze skelného uhlíku o průměru disku 2 mm (S = 3,14 mm^2) se skleněným tělem (Metrohm, Švýcarsko), jako pomocná elektroda byla použita platinová elektroda (Elektrochemické detektory, Turnov) a jako referentní elektroda byla použita tzv. nevodná Pleskovova elektroda, kterou je stříbrný drátek ponořený v roztoku 0,01 mol.l^{-1} $AgNO_3$ a 1 mol.l^{-1} $NaClO_4$ v acetonitrilu. Voltametrická měření byla prováděna pomocí přístroje Eko-Tribo se softwarem Polar.Pro 5.1 (Eco-Trend Plus, Praha).

Výsledky a diskuze

Při elektrochemické oxidaci cholesterolu na elektrodě ze skelného uhlíku poskytuje cholesterol v prostředí kyseliny chloristé v acetonitrilu ireverzibilní signál v anodické oblasti s potenciálem okolo +1400 mV vs. Ag/$AgNO_3$. Jak je uvedeno v literatuře [6], dochází pravděpodobně v prostředí

kyseliny k dehydratační reakci cholesterolu, jejíž produkty jsou elektrochemicky aktivní. Signál byl pozorován při použití kyseliny chloristé, dále byl zkoumán vliv dalších kyselin: kyseliny sírové, dusičné a fosforečné. V kyselině sírové byl také pozorován oxidační signál, jehož výška byla srovnatelná s odezvou při použití kyseliny chloristé. Při použití kyseliny dusičné a fosforečné cholesterol odezvu neposkytoval. Byl studován vliv rychlosti polarizace na výšku oxidačního signálu, na základě čehož bylo zjištěno, že pozorovaná elektrochemická reakce je řízena difuzí. V prostředí kyseliny chloristé byl též studován vliv vody na odezvu cholesterolu, kdy bylo zjištěno, že nejvýraznější pík poskytuje cholesterol v prostředí obsahujícím 40% vody, a pík klesá s klesajícím obsahem vody v prostředí. Tento trend je opačný než v případě oxidace cholesterolu na bórem dopované diamantové elektrodě, zřejmě kvůli odlišné adsorpci analytu na povrch elektrody. Bylo provedeno měření kalibrační závislosti v prostředích s obsahem vody 40 %, 30 % a minimálním možným obsahem pro 0,1 mol.l^{-1} $HClO_4$ v acetonitrilu, tedy 0,43 %. Pro všechna prostředí byl vypočten limit detekce, který je v rozmezí $4{,}83.10^{-6}$ – $24{,}4.10^{-6}$ mol.l^{-1}. Rozdíl v detekčních limitech je do značné míry dán opakovatelností odezvy, která roste s klesajícím obsahem vody v základním elektrolytu.

Závěr

Tato práce prokázala, že cholesterol lze detegovat voltametricky po jeho aktivaci vlivem dehydratace v prostředí silné kyseliny na elektrodě ze skelného uhlíku. Další optimalizace metody může vést k jejímu využití pro stanovení cholesterolu v reálných matricích, např. potravinářských produktech, krevní plasmě apod. Metoda také poskytuje východisko pro ampérometrickou detekci cholesterolu v průtokových metodách.

Poděkování

Tato práce byla vypracována v rámci specifického vysokoškolského výzkumu (SVV 260440) za finanční podpory Grantové agentury České republiky (projekt 18-01710S) a Grantové agentury Univerzity Karlovy (projekt GAUK 1440217).

Literatura

[1] Lubanda, H.; Vecka, M. Chem. Listy **2009**, 103, 40–51.
[2] Olkkonen, V. M.; Gylling, H.; Ikonen, E. Plant Sterols, J. Steroid Biochem. Mol. Biol. **2017**, 169, 4–9.
[3] McCreery, R. L. Chem. Rev. **2008**, 108, 2646–2687.
[4] Uslu, B.; Ozkan, S. Anal. Lett. **2007**, 40, 817–853.
[5] Klouda, J.; Barek, J.; Kočovský, P.; Herl, T.; Matysik, F.-M.; Nesměrák, K.; Schwarzová-Pecková, K. Electrochem. Commun. **2018**, 86, 99–103.
[6] Klouda, J.; Barek, J.; Nesměrák, K.; Schwarzová-Pecková, K. Crit. Rev. Anal. Chem. **2017**, 47, 384–404.

MODERNÉ ELEKTROANALYTICKÉ METÓDY V ANALÝZE VÝŽIVOVÝCH DOPLNKOV URČENÝCH PRE ŠPORTOVCOV

Marek Haššo, Olha Sarakhman, 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 zdokonaľujú metódy v oblasti charakterizácie chemických zlúčenín, rastie aj potreba vyvíjať a zdokonaľovať analytické metódy zamerané na 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. Použitie týchto metód však vo veľa prípadoch vyžaduje zdĺhavú predbežnú úpravu vzoriek, vysokú cenu prístrojového vybavenia, finančne náročnú údržbu a dlhý čas analýzy. Vhodnou alternatívou k vyššie spomenutým metódam sú moderné elektroanalytické metódy, ktoré na celkové 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 analytu.

Práca sa zaoberá vývojom pokročilej elektroanalytickej metódy na rýchle, jednoduché a spoľahlivé stanovenie synefrínu v doplnkoch výživy, ktoré športovci užívajú za účelom redukcie hmotnosti, využitím miniaturizovaného elektrochemického senzora na báze bórom dopovaného diamantu. Bórom dopované diamantové elektródy v súčasnosti nachádzajú uplatnenie v širokom spektre analýz (klinická a farmaceutická chémia, environmentalistika a potravinárstvo) [1-6]. Synefrín je kryštalická, bezfarebná tuhá látka, prirodzene sa vyskytujúca v horkých pomarančoch.

Cieľom práce bolo:

(a) štúdium elektrochemického správania synefrínu na bórom dopovanej diamantovej elektróde pomocou cyklickej voltampérometrie a optimalizovať podmienky experimentu (vplyv pH elektrolytu, posúdenie charakteru elektródového deja atď.),

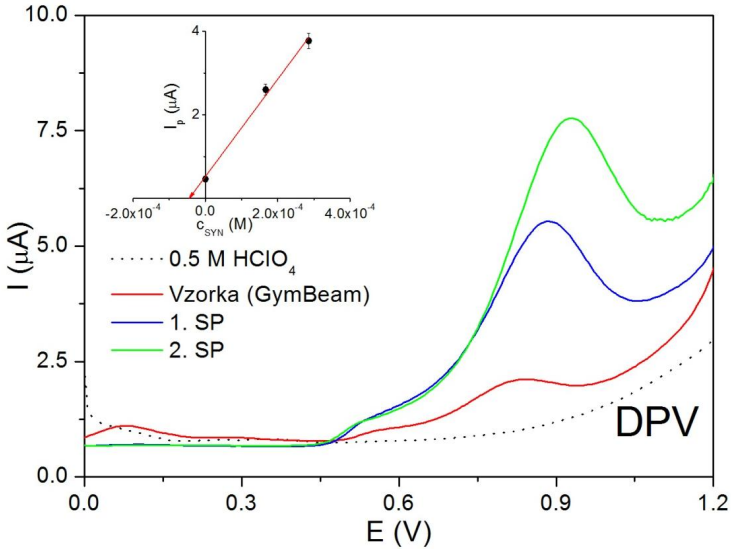
(b) využitím diferenčnej pulzovej voltampérometrie a voltampérometrie s pravouhlým pulzom zostrojiť kalibračné závislosti a určiť základné analytické (validačné) parametre,

(c) zhodnotiť vplyv potenciálnych interferentov (selektivita metódy),

(d) aplikovať metódu na analýzu reálnych vzoriek.

Výsledky naznačili, že elektrochemická oxidácia synefrínu sa v prostredí Brittonovho-Robinsonovho pufru s pH 2 je difúziou riadený a ireverzibilný elektródový dej. Z kalibračnej závislosti sa v prípade diferenčnej pulzovej voltampérometrie (DPV) získali nasledovné hodnoty základných analytických parametrov: lineárny koncentračný rozsah 19,6 – 1000 μM; detekčný limit 10,4 μM; relatívna smerodajná odchýlka 3,9% (opakovateľnosť pre 10 meraní pre 10 μM synefrín) a v prípade voltampérometrie s pravouhlým pulzom boli (SWV) dosiahnuté hodnoty analytických parametrov: lineárny koncentračný rozsah 9,9 – 1000 μM; detekčný limit 8,7 μM; relatívna smerodajná odchýlka 3,0%. Metóda bola aplikovaná pri analýze vzoriek doplnkov výživy. Pri technike DPV bola dosiahnutá výťažnosť na úrovni 97,5% a technike SWV 101,5 %. Predmet ďalšieho výskumu v tejto oblasti je zameraný na analýzu vzorky pomarančovníku horkého (pomarančová kôra, pomarančový kvet, pomarančový plod (nezrelý), pomarančový éterický olej).

Ako ilustratívny príklad, Obr. 1 znázorňuje voltampérometrickú analýzu komerčného doplnku výživy *Synephrine* (GymBeam) metódou prídavku štandardu (SP).



Obr. 1 – Diferenčné pulzové voltampérogramy pre analýzu vzorky *Synephrine* (Gymbeam) v 0,5 M $HClO_4$ na bórom dopovanej diamantovej elektróde.
Štandardné prídavky (SP) 1 mM synefrínu (SYN):
1. SP: 1,5 ml
2. SP: 3,0 ml
Vložený obrázok: Grafické zistenie koncentrácie synefrínu metódou prídavku štandardu.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0489/16, Programu na podporu mladých výskumníkov a Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov STU.

Literatúra

[1] Švorc, Ľ.; Haššo, M.; Kianičková, K.; 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.

POKROČILÉ ELEKTRÓDOVÉ MATERIÁLY V KLINICKEJ ANALÝZE

Alžbeta Benková, Olha Sarakhman, Marek Haššo, Ľubomír Švorc

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

alzbeta.benkova@yahoo.com

Neustále objavovanie a získavanie nových poznatkov v oblasti medicíny, biochémie a klinickej chémie si vyžaduje vyvíjať nové analytické metódy a postupy na identifikáciu a stanovenie novoobjavených látok či inovovať a hľadať vhodnejšie alternatívy k doposiaľ zaužívaným metódam na stanovenie známych látok. Požiadavky v praxi sú kladené predovšetkým na dosiahnutie rýchlych a spoľahlivých výsledkov pri čo možno najnižších finančných nákladoch. Moderné elektroanalytické metódy tieto požiadavky vo veľkej miere spĺňajú.

Príspevok sa zaoberá vývojom novej, dostatočne citlivej a rýchlej elektroanalytickej metódy na simultánne stanovenie kyseliny močovej a kofeínu s využitím pokročilého elektródového materiálu: miniaturizovanej bórom dopovanej diamantovej (BDD) elektróde. Okrem nenáročnej obsluhy minipotenciostatu patrí medzi výhody navrhovanej metódy aj možnosť jej aplikácie priamo na potrebnom mieste.

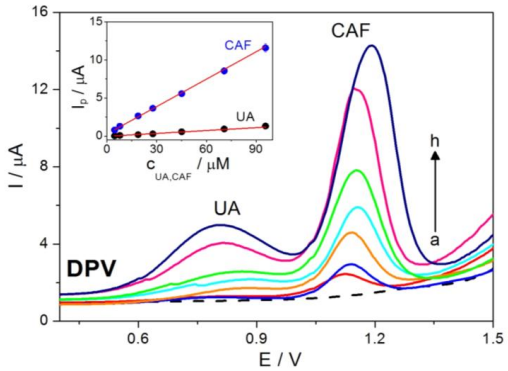
Puríny a purínové deriváty sú neodmysliteľnou súčasťou živých organizmov a sú zahrnuté v mnohých metabolických procesoch ako kofaktory. V ľudskom organizme je hlavným výsledkom metabolizmu purínov kyselina močová (skratka UA z anglického *uric acid*). Medzi purínové deriváty patrí aj kofeín (skratka CAF z anglického *caffeine*) [1-4], ktorý výrazným spôsobom ovplyvňuje koncentráciu UA v biologických vzorkách.

Cieľom predkladanej práce bolo:

1. vyvinúť a validovať novú a dostatočne citlivú metódu pre simultánne stanovenie UA a CAF,
2. sledovať a vyhodnotiť vplyv interferentov na stanovenie analytov,
3. aplikovať metódu na simultánne stanovenie UA a CAF v reálnej vzorke (ľudský moč).

Vďaka najvyšším prúdovým odozvám a dobre odlíšiteľným oxidačným píkom oboch analytov sa ako základný elektrolyt vybral Brittonov-Robinsonov (B-R) pufor s pH 3. Z dosiahnutých výsledkov sa zistilo, že pri nízkych polarizačných rýchlostiach je elektródový dej pri simultánnom stanovení riadený výlučne difúziou, avšak pri vyšších už môže na povrchu BDD elektródy čiastočne dochádzať aj k adsorpcii produktov príslušných elektródových reakcií. Kalibračné závislosti (I_p = f (c)) boli zostrojené pre tri módy merania. Pri prvom móde narastala koncentrácia UA a koncentrácia CAF zostala konštantná, pri druhom móde sa menila koncentrácia CAF a koncentrácia UA sa nemenila a pri treťom móde narastali koncentrácie oboch analytov súčasne (Obr. 1). Citlivosť metódy je charakterizovaná hodnotou smernice príslušnej kalibračnej priamky. V našom prípade pri porovnaní hodnôt citlivostí dosiahnutých pri prvom meracom móde možno tvrdiť, že pri DPV technike (0,0327 μA/μM) je približne 3-krát nižšia v porovnaní so SWV (0,0928 μA/μM). Pre druhý mód sa vzhľadom na hodnotu dosiahnutej smernice (0,3050 μA/μM) ukázala SWV približne 2-krát citlivejšia ako DPV (0,1882 μA/μM). Pri treťom meracom móde sa

DPV technikou dosiahli o čosi nižšie hodnoty citlivostí pre UA (0,0141 µA/µM) aj pre CAF (0,1126 µA/µM) ako v prípade SWV (0,0207 a 0,1793 µA/µM pre UA a CAF). LOD pri všetkých meracích módoch bola nižšia pre DPV. Pre tretí mód v prípade SWV techniky bola dosiahnutá LOD pre UA 6,0 µM a pre CAF 4,6 µM, zatiaľ čo pri DPV sa dosiahli hodnoty LOD 3,9 µM pre UA a 2,1 µM pre CAF. Podobne aj hodnoty relatívnych smerodajných odchýlok (RSD) boli nižšie pre DPV techniku. Obe techniky však poskytujú dostatočne citlivé a opakovateľné výsledky meraní s hodnotami RSD nižšími ako 5%, vďaka čomu je umožnená ich aplikácia pri meraní reálnych vzoriek. V danej práci predstavoval reálnu vzorku ľudský moč. UA sa v moči zdravého človeka nachádza prirodzene, čo umožňovalo jej analýzu priamo zo vzorky moču. Roztok CAF o známej koncentrácii bol do vzorky pridaný. V ďalšom kroku sa sledovali vplyvy kyseliny askorbovej, glukózy, dopamínu a pyridoxínu na stanovenie UA a CAF. Ako interferenty boli použité látky, ktoré môžu byť prítomné v ľudskom moči a ovplyvňovať tak výsledky analýzy biologickej vzorky. Danú metódu je možné považovať v budúcnosti za perspektívnu z pohľadu aplikácie v klinickej analýze.



Obr. 1 DP voltampérogramy pre tretí merací mód na miniaturizovanej BDD elektróde pre koncentrácie UA a CAF (a → h): (a) 0 µM; (b) 4,63 µM; (c) 7,76 µM; (d) 18,8 µM; (e) 27,7 µM; (f) 45,1 µM; (g) 70,8 µM; (h) 95,7 µM v B-R pufri (pH 3).
Vložený obrázok: kalibračné závislosti I_p = f (c_{UA}) a I_p = f (c_{CAF}).

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV (projekt č. 1/0489/16), Programu na podporu mladých výskumníkov a Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov STU.

Literatúra
[1] Benková, A. Bakalárska práca **2019**
[2] Mele, C. Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases **2018**, 28, 1029-1035.
[3] Kumari, A. Sweet biochemistry. 1st Edition, **2018**, 89-91.
[4] Kianičková, K. Bakalárska práca **2017,** 28-35.

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 7-DEHYDROCHOLESTEROLU JAKO BIOMARKERU SMITHOVA-LEMLIHO-OPITZOVA SYNDROMU

Adéla Zárybnická, Jan Klouda, Karolina Schwarzová

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

adela.zarybnicka@natur.cuni.cz

Úvod

Smithův-Lemliho-Opitzův syndrom (dále SLOS) je autosomálně recesivní onemocnění, zapříčiněné deficitem 7-dehydrocholestolreduktázy, která je zodpovědná za finální krok endogenní syntézy cholesterolu [1]. V séru a tkáních se metabolická porucha projeví nízkou koncentrací cholesterolu a obvykle několinásobně vyšší koncentrací 7-dehydrocholesterolu. Právě z tohoto důvodu se 7-dehydrocholesterol používá jako biomarker SLOS syndromu, kdy jeho koncentrace v séru se pohybuje v rozmezí 179−335 μmol.l^{-1} a v plodové vodě 12−15 μmol.l^{-1} [2].Cholesterol je pro lidské tělo nepostradatelnou látkou, jelikož tvoří základ buněčných membrán, je prekurzorem pro mnoho dalších steroidních molekul, jakými jsou například žlučové kyseliny a pohlavní (steroidní) hormony [3]. Poruchy jeho biosyntézy mají tudíž závažné následky při vývoji lidského těla. Lidé se SLOS syndromem mohou mít podle závažnosti onemocnění prenatální a postnatální retardaci růstu, mnohonásobné malformace a různé stupně mentálního postižení [4]. Pro stanovení koncentrace 7-dehydrocholesterolu v krevní plazmě a séru se nejvíce využívají chromatografické metody – GC, HPLC s hmotnostní detekcí [5-7]. Elektrochemické metody se používají pouze okrajově [8], jelikož steroidní jádro neobsahující dvojné vazby je elektrochemicky neaktivní. Možnosti oxidace a redukce jsou tedy určeny počtem dvojných vazeb ve steroidním skeletu, případně na připojených funkčních skupinách.

Cílem této práce je vývoj metody voltametrického stanovení 7-dehydrocholesterolu v biologických matricích (krevní sérum, plodová voda) pro prenatální screening SLOS syndromu, za použití bórem dopované diamantové (BDD) elektrody. Tyto elektrody se používají především kvůli širokému potenciálovému oknu, dosahujícímu až 3,5 V i ve vodných prostředích, nízkému nabíjecímu proudu, omezené adsorpci látek z analyzovaného prostředí a analytů a biokompatibilitě [9].

Experimentální část

Studovaná látka 7-dehydrocholesterol byla zakoupena od firmy Sigma-Aldrich. Umělé sérum bylo připraveno navážením glukosy, močoviny, albuminu, chloridu draselného, vápenatého a sodného. Pracovní elektrodou byla bórem dopovaná diamantová elektroda, o průměru 3 mm (S = 7,1 mm^2) od výrobce Windsor Scientific (Slough, Velká Británie). Před zaznamenáním každé voltametrické křivky byla elektroda leštěna pomocí suspenze aluminy v destilované vodě, pokud není uvedeno jinak. Pracovní prostor, ve kterém byla ponořena pracovní elektroda s pomocnou (platinový drátek), byl od referenční elektrody oddělen meziprostorem, naplněným 0,5 mol.l^{-1} chloristanem sodným v acetonitrilu. Referenční elektroda se skládala ze stříbrného drátku ponořeného do roztoku 0,01 mol.l^{-1} dusičnanu

stříbrného spolu s 1 mol.l^{-1} chloristanem sodným v acetonitrilu (Pleskovova referenční elektroda). Měření metodou cyklické a diferenční pulzní voltametrie (DPV) probíhala na přístojích: Eko-Tribo Polarograf (EkoTrend Plus, Praha), PalmSens (PalmSens BV, Nizozemsko) a Autolab (Metrohm, Nizozemsko).

Výsledky a diskuze

Elektrochemická oxidace 7-dehydrocholesterolu byla studována v prostředí acetonitrilu s využitím kyseliny chloristé nebo chloristanu jako základního elektrolytu. V přítomnosti 0,1 mol.l^{-1} kyseliny chloristé (obsah vody 0,43 %) dochází zřejmě k dehydratační reakci a ireverzibilní oxidaci při potenciálech +825 mV a +975 mV. Zatímco první signál klesá, druhý signál od doby přípravy měřeného roztoku roste a přísluší tedy zřejmě oxidaci některého produktu dehydratace. Průběh dehydratace byl sledován spektrofotometricky jako doplňkovou metodou. Stabilizace odezvy nastává zhruba 40 min po přípravě roztoků. V nevodném prostředí acetonitrilu s chloristanem sodným jako základním elektrolytem je 7-dehydrocholesterol přímo oxidován při potenciálu +795 mV. S rostoucím obsahem vody se potenciál píku posouvá mírně k méně pozitivním hodnotám a klesá, pro 70% obsah vody už nebyl pík rozpoznatelný od šumu. Pro kalibrační závislost 7-dehydrocholesterolu měřenou metodou DPV byl určen limit detekce 0,19 μmol.l^{-1} (obsah vody 0,43 %) a 0,24 μmol.l^{-1} (obsah vody 5 %). Jelikož tento signál je stabilní, byla dále studována možnost jeho využití pro detekci 7-dehydrocholesterolu v umělém séru a plodové vodě. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem séra a plodové vody v acetonitrilu došlo k rozšíření potenciálového okna, zřejmě kvůli adsorpčním jevům. Kalibrační závislost měřená metodou DPV pro poměr sérum:acetonitril 5:95 má experimentální detekční limit 20 μmol.l^{-1}. Tento detekční limit je poměrně vysoký a odpovídá koncentraci 400 μmol.l^{-1} v séru, proto bude další práce zaměřena na snížení detekčního limitu úpravou vzorku (např. testování jiných poměrů acetonitril-matrice, vysrážení proteinů, jiná předúprava elektrodového materiálu, aplikace průtokové analýzy).

Závěr

Tato práce ukázala, že voltametrická studie 7-dehydrocholesterolu jako biomarkeru SLOSu je perspektivní metodou pro detekci. Předmětem dalšího studia bude mechanismus oxidace a další optimalizace metody pro stanovení 7-dehydrocholesterolu v modelových vzorcích séra a plodové vody.

Poděkování

Tento výzkum byl proveden v rámci specifického vysokoškolského výzkumu (SVV 260440). Autoři děkují za finanční podporu Grantové agentuře Univerzity Karlovy (projekt GAUK 1440217) a Grantové agentuře České republiky (projekt 19-11268S).

Literatura

[1] Griffiths, W. J.; Crick, P.J, J. Steroid Biochem. Mol. Biol. **2017**, 169,77-87.
[2] Rossiter, J.P; Hofman, K.J., Am. J. Med. Genet. **1995**, 56, 272-275.
[3] Yang Y.; Yassan L., Clin. Chim. Acta. **2018**, 479, 208-211.
[4] Nowaczyk M. J.; Irons M. B., Am. J. Med. Genet. **2012**, 262, 250-262.
[5] Matysik S.; Klunemann H. H., Clin. Chem. **2012,** 58, 1557-1564.
[6] Rizzo C.; Dionisi-Vici C., Clin. Chim. Acta. **2000**, 291, 97-102.
[7] Paik M. J.; Yu J., Clin. Chim. Acta. **2008**, 396, 62-65.
[8] Klouda J.; Barek J., Crit. Rev. Anal. Chem. **2017**, 47, 384-404.
[9] Baluchová S.; Daňhel A., Anal. Chim. Acta. **2019**, 1077, 30-66.

Environmentálne inžinierstvo

DEFINOVANIE ZÁKLADNÝCH PARAMETROV SUŠIARNE ČISTIARENSKÝCH KALOV

Katarína Čegiňová, Igor Bodík

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

katka.ceginova@gmail.com

Úvod

V súčasnej pokročilej spoločnosti plnej výdobytkov techniky a priemyslu, žijeme plnohodnotný život, aký bol snom našich predkov pred rokmi. Pokrok vedy a medicíny zabránil mnohým predčasným úmrtiam, technické zariadenia nám každý deň uľahčujú život. Neexistuje však činnosť, pri ktorej by nedochádzalo k produkcii nežiadúceho odpadu, ktorého množstvo neustále narastá. Postupne sa prejavuje ohrozená biodiverzita, vizuálne pozorujeme zníženie kvality riek a pôd. [1]

Spoločnosť pri každodennej spotrebe produkuje odpadové vody, ktoré sa následne spracúvajú v čistiarňach odpadových vôd. Pri čistení vôd dochádza k vzniku biologicky rozložiteľného odpadu - kalu, ktorý sa v mnohých prípadoch mixuje na kompost využívaný v poľnohospodárstve. V zahraničí je bežnou praxou využívať sušiarne kalov čistiarní odpadových vôd, v ktorých sa kal odvodní a vysuší. Následne sa kal spáli za účelom energetického zisku. Takýmto spôsobom sa čistiareň odpadových vôd stáva menej závislou od dodávateľa energií a predajom kompostu dokáže zvýšiť svoje zisky. Práca sa zaoberá výhodami spojenými s pridaním sušiarne kalu ako technologického zariadenia do čistiarne a s tým spojenou energetickou náročnosťou jej prevádzkovania.

Výpočtová časť

Na Slovensku máme v súčasnosti viac ako 600 ČOV, avšak z ekonomického hľadiska nemá význam uvažovať o sušení kalu pre malé lokality. Ekonomicky sa začína vyplácať sušiareň kalu až od krajských miest, kde je počet pripojených obyvateľov 100 000 a viac. Z tohto dôvodu sme sa rozhodli vymedziť prácu pre krajské mesto Prešov.

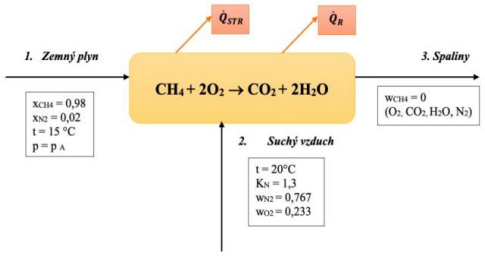
Na ČOV Prešov je v súčasnosti napojených 154 983 obyvateľov z mesta Prešov a okolitých obcí, ktorí ročne vyprodukujú 1609,8 ton sušiny s podielom sušiny 2,35%. Po odvodnení percento sušiny narastie na 21,1%. ČOV disponuje bioplynovým hospodárstvom s denným množstvom vyrobeného bioplynu 3086 m^3, t.j. 1 126 415 m^3/deň s obsahom metánu 64,2%.

Tab.1 Zadefinovanie reálnych množstiev produkovaných kalov.

Počet obyvateľov pripojených na ČOV	154 983	obyvateľov
Produkcia sušiny v kale na 1 obyvateľa	28,457	g/deň
Produkcia sušiny v kale pripojených obyvateľov	4,41	g/deň
	1609,8	t/rok

Výsledky a diskusia

Na základe chemicko-inžinierskych výpočtov sme potvrdili predpoklad, že množstvo voľnej energie obsiahnutej v bioplyne nie je rentabilným zdrojom energie, preto uvažujeme alternatívu spaľovania zemného plynu, pričom teplo následne využijeme na sušenie.



Obr. 1 Schéma pre odvodenie materiálovej a entalpickej bilancie.

Zostavením rovníc a využitím iteračného výpočtu sa dopracujeme k výslednej teplote spalín na výstupe 1460°C. Keďže kal vstupuje do procesu sušenia pri teplote 38°C, musíme kalu dodať tepelnú energiu na to, aby sa ohrial na 100°C a následne došlo k vypareniu vody, t.j. zmena skupenského stavu z kvapaliny na plyn.

Tab.2 Definovanie množstva zemného plynu na proces sušenia.

Teplo potrebné na odparenie požadovaného množstva vody	1 678 237	kJ/h
Výhrevnosť metánu	35 930	kJ/m3
Objemový tok metánu	46,71	m3/h
Objemový tok zemného plynu	47,66	m3/h

Záver

V zahraničí sa stáva sušenie kalu stále populárnejšou súčasťou kalového hospodárstva, ktoré súvisí nielen so zníženými nárokmi na skladovanie a prepravu ale aj so zdravotnou nezávadnosťou a možnosťou energetického zisku. V práci boli zostavené základné bilancie, ktoré poukazujú na rôzne alternatívy využitia bioplynu a zemného plynu v procese sušenia. Poukazuje na možnosti zaradenia procesu sušenia ako technologického kroku pri spracovaní kalu z čistenia odpadových vôd. Vďaka poznatkom o technologickom vybavení ČOV Prešov a použitím známych základných reálnych parametrov čistiarne sa zistilo, že na dosiahnutie požadovaného percenta sušiny potrebujeme denne odpariť 16 ton vody. So znalosťami z odbornej literatúry sme dospeli k záveru, že na odparenie vody potrebujeme energiu 12 801 kWh denne. Pre naše úvahy sa zdrojom tepla stal kotol spaľujúci zemný plyn so suchým vzduchom, pričom sme uvažovali základné zjednodušenia. Prepočtom bol určený objemový tok zemného plynu na úrovni 47,66 m3/hodinu.

Literatúra

1. Tchobanoglous.G, Burton F., Stensel H.: Wastewater Engineering – Treatment and Reuse, vydavateľstvo Metcalf & Eddy, Inc. 2002, ISBN 978-0071122504

ZHODNOTENIE ČINNOSTI KALOVÉHO HOSPODÁRSTVA ČOV NOVÉ MESTO NAD VÁHOM A NÁVRH NA JEJ ZLEPŠENIE

Martin Vavro, Miroslav Hutňan, Nikolas Gróf, Kristína Hencelová

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

martin.vavro.wow@gmail.com

Úvod:

ČOV Nové Mesto nad Váhom je vybudovaná ako mechanicko – biologická s anaeróbnou stabilizáciou kalu a plynovým hospodárstvom. V rámci intenzifikácie a rekonštrukcie ČOV bola realizovaná jej modernizácia a výstavba nových objektov, ktoré majú zabezpečiť čistenie odpadových vôd regiónu v súlade s požiadavkami NV SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. Pôvodná ČOV Nové Mesto n/V bola zastaraná a uvažovala iba s odstraňovaním organických a nerozpustených látok, pričom nebola schopná odstraňovať nutrienty (dusík, fosfor) podľa požiadaviek súčasne platnej legislatívy. ČOV produkuje pomerne malé množstvo bioplynu a prevádzkovateľ potrebuje vedieť, či sú v kalovom hospodárstve rezervy v spracovaní kalu resp. v produkcii bioplynu. Cieľom práce bolo zhodnotenie kalového hospodárstva a optimalizovanie prevádzky kalového hospodárstva na ČOV Nové Mesto n/V. Okrem toho boli uskutočnené orientačné flokulačné testy a test dostabilizácie kalu.

Experimentálna časť

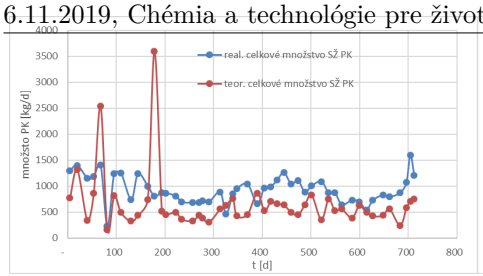
V rámci praktickej časti boli spracované prevádzkové údaje s cieľom analyzovať činnosť kalového hospodárstva ČOV. Navyše sme so vzorkami kalu z tejto ČOV vykonali niektoré laboratórne testy na overenie účinnost používaného flokulantu a hĺbky stabilizácie kalu. Stabilizovaný kal z ČOV sme podrobili CST testom. Výsledky CST (Capillary Suction Time) testu sú mierou odvodniteľnosti kalu a jeho princíp je opísaný napr. v práci Bodíka a kol. [1], Kal sme museli trikrát zriediť, nakoľko bol veľmi koncentrovaný. Po zriedení sme uskutočnili CST testy s dávkovaním od 2 g/kg sušiny do 14 g/kg sušiny, kde 1 ml flokulantu predstavoval dávku 2 g/kg sušiny. Toto dávkovanie sme uskutočnili s flokulantami Praestol 853 BC, Praestol 859 BC a Praestol 658 BC. Kal sme podrobili tiež týždňovej dostabilizácii pri teplote 37°C, kde sme sledovali aj dodatočnú produkciu bioplynu. Po dostabilizácii sme testy zopakovali s rovnakým flokulantami.

Teoretické množstvá kalu boli vypočítané podľa práce [2].

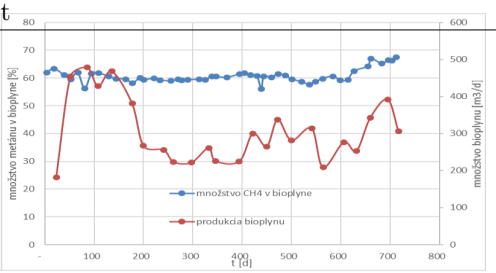
Výsledky a diskusia:

Teoretické a reálne množstvá PK sú znázornené na obr. 1, kde môžeme vidieť, že reálne hodnoty množstva straty žíhaním (SŽ) PK v priemere sú 933,5 kg/d a priemerné hodnoty pre teoretický výpočet sú 763,5 kg/d. Celková priemerná hmotnosť PK je 1370,78 kg/d s podielom SŽ 68,1 %.

Priemerná denná produkcia bioplynu podľa prevádzkových záznamov bola 305,5 m^3/d s priemerným podielom metánu 60,8 %. Priebeh produkcie bioplynu a obsah metánu je uvedený na vyššie uvedenom grafe. Špecifická produkcia bioplynu bola 0,327 m^3/kg SŽ. Táto hodnota je vyššia, ako sú hodnoty, uvádzané pre prebytočný kal v literatúre (0,2 – 0,25 m^3/kg SŽ [2].

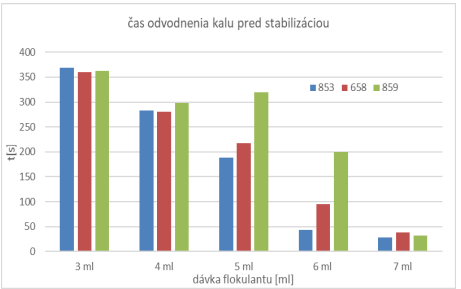


Obr. 1 Teoretické a reálne množstvá PK

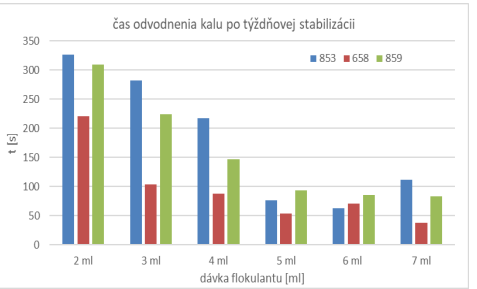


Obr. 2 Priemerná denná produkcia bioplynu

Z obr. 3 nám vyplýva, že pred stabilizáciou najlepšie výsledky poskytol flokulant Praestol 853 avšak pri pomerne vysokej dávke 12 g/kg sušiny. Po týždňovej dostabilizácii sme dosiahli najlepšie výsledky s flokulantom Praestol 658 akomôžeme vidieť na obr. 4. Pri dostabilizácii bolo vyprodukovaných ďalších 10 % bioplynu.



Obr. 3 Odvodnitelnosť kalu pred stabilizaciou



Obr. 4 Odvodnitelnosť kalu po stabilizácii

Záver:

Množstvo prebytočného kalu je vyššie ako množstvo vypočítané na základe kvality a množstva odpadových vôd privádzaných na ČOV. Reálne množstvo sušiny prebytočného kalu na základe prevádzkových údajov je 1370,78 kg/d s podielom SŽ 68,1 %, čo predstavuje 933,5 kg/d SŽ. Bez intenzifikácie procesu anaeróbnej stabilizácie nie je možné očakávať zvýšenie produkcie bioplynu, avšak aj v súčasnosti je vzhľadom na množstvo prebytočného kalu pomerne vysoká. Zvýšiť produkciu bioplynu by bolo možné úpravou technologických podmienok (napr. intenzifikáciou miešania) alebo dezintegráciou prebytočného kalu. Boli navrhnuté aj ďalšie testy flokulácie s inými flokulantami, s cieľom optimalizáce druhu a dávky flokulačného činidla.

Literatúra

[1] Bodík, I a kol.: Laboratórium odboru II environmentálne technológie, Vydavateľstvo SCHK FCHPT STU, Bratislava (2016), ISBN-978-80-89597-47-5

[2] Drtil, M., Hutňan, M.: Technologický projekt, Vydavateľstvo SCHK FCHPT STU, Bratislava (2013), ISBN: 978-80-89088-57-7

ADSORPCIA BENZOFENÓNU Z VODNÉHO ROZTOKU NA AKTÍVNOM UHLÍ V PRÍTOMNOSTI NÁHRADNÝCH PRÍRODNÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

Darko Babjak, Ivana Ivančev-Tumbas

Prírodovedno-matematická fakulta Univerzity v Novom Sade, Trg Dositeja Obradovića 3

darkoluiz@gmail.com

Úvod

Prírodné organické látky sú prítomné vo všetkých typoch povrchových a podzemných vôd. Vo vode majú viacero úloh a jedna z dôležitejších je, že vplývajú na transport a odstraňovanie znečisťujúcich látok. Okrem prírodných organických látok, ako dôsledok antropogénnych aktivít, nekontrolovaného vypúšťania rôznych typov odpadových vôd do životného prostredia, vo vode sú často prítomné aj znečisťujúce organické látky. Okrem iných sem zaradzujeme aj farmaceutika a hygienické prostriedky. Látky ktoré sú súčasťou týchto výrobkov, kvôli ich častému použitiu sa ľahko dostávajú do vodných ekosystémov. Ohľadom, že niektoré z nich nie sú degradabilné, je nutné preskúmať možnosti ich odstraňovania. V procesoch čistenia odpadových vôd na odstraňovanie organických znečisťujúcich látok sa často používa adsorpcia. Najčastejšie používané adsorpčné činidlo je aktívne uhlie. Prírodné organické látky môžu mať rušiacu úlohu v procese adsorpcie, pretože prichádza ku kompetícii s molekulami znečisťujúcich látok.

Experimentálna časť

Skúmaná je adsorpcia benzofenónu na práškovom aktívnom uhlí v rôznych typoch vodných matríc. Experiment bol vykonaný bez a v prítomnosti náhradných prírodných organických látok vysokej a nízkej molekulovej hmotnosti. Huminová kyselina je používaná ako náhradná látka veľkej molekulovej hmotnosti a ako malé molekuly používané sú L-serín, L-leucín a rezorcinol. V prípade experimentu s huminovou kyselinou skúmané sú efekty odstraňovania benzofenónu v prítomnosti H_2O_2 pri menšej (1 mg/l) a väčšej (10 mg/l) koncentrácii. Všetky pokusy sú robené dvakrát.

Výsledky a diskusia

Na základe vyhodnotených výsledkov môžeme prísť k záveru, že na účinnosť odstraňovania benzofenónu vplýva pridanie roztoku huminovej kyseliny (HA). Roztok HA zmenšuje účinnosť 12-14% v porovnaní s matricou bez HA. Pridanie H_2O_2 pri koncentrácii 1 mg/l nemá veľký vplyv na účinnosť, ale pri väčšej koncentrácii H_2O_2 (10 mg/l) účinnosť odstraňovania je o 5-6% väčšia ako pre matricu s HA bez roztoku H_2O_2. Nie je preskúmané či je príčina tomu oxidácia benzofenónu alebo prírodných organických látok.

Pridanie náhradných organických látok nízkych molekulových hmotností v prítomnosti náhradných organických látok vysokých molekulových hmotností nemá významný vplyv na účinnosť odstraňovania benzofenónu procesom adsorpcie, v porovnaní s matricou v ktorej sú iba molekuly huminovej kyseliny. Z druhej strany, keď sú v deionizovanej vode prítomné len malé

molekuly organickej látky, istej koncentrácii ako aj molekuly vysokej molekulovej hmotnosti, dochádza k miernemu zlepšeniu procesu adsorpcie benzofenónu (účinnosť sa zväčšila o cca 5% a dosahuje najvyššiu hodnotu 92%, v porovnaní s čistou matricou).

Záver

Cieľom práce bolo skúmanie vplyvu rôznych náhradných prírodných organických látok na adsorpciu benzofenónu na aktívnom uhlí. Ako model prírodných organických látok vysokej molekulovej hmotnosti používala sa huminová kyselina (HA), kým L-serín, L-leucín a rezorcinol boli modeli prírodných organických molekúl nízkych molekulových hmotností. V prípade huminovej kyseliny skúmaná je adsorpcia bez a v prítomnosti peroxidu vodíka, ktorý sa často používa ako oxidačné činidlo pri upravovaní vôd.

Vyhodnotenie výsledkov vplyvu náhradných organických látok na adsorpciu benzofenónu na práškovom aktívnom uhlí hovorí, že huminová kyselina zmenšuje účinnosť adsorpcie, kým molekuly nízkych molekulových hmotností nemajú taký vplyv.

V prípade pridania H_2O_2 pozorujeme, že nižšia koncentrácia (1 mg/l) nevplýva na účinnosť, ale pri koncentrácii 10 mg/l tohoto oxidačného činidla účinnosť adsorpcie benzofenónu sa zväčšila o 5-6% v prítomnosti prírodných organických látok. Nie je preskúmané či je príčina tomu oxidácia benzofenónu alebo prírodných organických látok.

V matriciach v ktorých sú okrem HA aj organické molekuly nízkych molekulových hmotností nie je prítomná významná zmena účinnosti odstraňovania benzofenónu vzhľadom na matricu v ktorej sa nachádza iba huminová kyselina. Na rozdiel od toho, keď sú v matrici iba malé organické molekuly, účinnosť adsorpcie benzofenónu na aktívnom uhlí je väčšia o 5%.

Môžeme tvrdiť, že v prítomnosti huminovej kyseliny došlo k procesu kompetície pri adsorpcii benzofenónu. Mechanizmus je pravdepodobne upchatie pórov práškového aktívneho uhlia, pretože v prítomnosti malých molekúl do kompetícii nedošlo ani pri menšej koncentrácii DOC (0,08 mg/l) a ani pri väčšej koncentrácii (3 mg/l), ktorá je ekvivalentná koncentrácii huminovej kyseliny.

Literatúra

[1] Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Derome C., Buleté A., Vulliet E., Bressy A., Varrault G., Chebbo G., Rocher V. Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, 4, 1102-1109.
[2] Matilainen A., Silanpää M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere* **2010** ,80, 351-365.
[3] Pelekani C., Snoeyink V. L. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size, *Water Research* **1999** ,33, 1209-1219.
[4] Yang Y., Ok Y. S., Kim K-H., Kwon E. E., Tsang Y. F. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, *Science of the Total Environment* **2017**, 596-597, 303-320.
[5] Ivančev-Tumbas I. The fate and importance of organics in drinking water treatment: a review, *Environmental Science and Pollution Research* **2014**, 21, 11749-11810.

OPTIMALIZÁCIA SORPČNEJ SEPARÁCIE ERYTROZÍNU B PYROLÝZNYM UHLÍM

Eva Klára Krajčíková, Martin Pipíška

Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave, Priemyselná 4, P.O.BOX 9 Trnava 918 43, Slovenská republika

eva.klara.krajcikova@tvu.sk

Úvod

Farbivá predstavujú významnú skupinu syntetických organických látok bežne používaných v rôznych priemyselných odvetviach. V celosvetovom meradle sa ročne vyprodukuje asi 10^5 ton farbív, z ktorých sa takmer 50% v dôsledku strát v procese výroby a pri priemyselnom využití uvoľňuje vo forme odpadových vôd [1]. Z pomedzi dostupných metód čistenia kvapalných odpadov obsahujúcich syntetické farbivá sa adsorpcia považuje za lacnú a efektívnu technológiu. V literatúre možno nájsť množstvo prác zaoberajúcich sa odstraňovaním syntetických farbív využitím adsorbentov organického i anorganického pôvodu [2], pričom prevažujú štúdie zamerané na adsorpciu textilných farbív. Iba zriedkavo sa objavujú práce zamerané na adsorpciu potravinárskych farbív bežne využívaných na farbenie potravín, ale aj v kozmetickom a farmaceutickom priemysle [3]. Kvôli svojmu nízkemu stupňu fixácie, je veľké množstvo nielen potravinárskych farbív vypúšťaných do vôd, kde často spôsobujú toxické účinky na vodný ekosystém už pri nízkych koncentráciách.

Cieľom práce bolo získať experimentálne dáta kvantifikujúce sorpčnú separáciu erytrozínu B pyrolýznym uhlím (biouhlím) pripraveným z drevnej štiepky (WC) a kukuričných oklaskov (CC) a optimalizovať proces sorpcie využitím metódy Response surface (RSM). Aniónové farbivo erytrozín B patrí do kategórie xanténových farbív a je veľmi často používané najmä v potravinárskom priemysle.

Experimentálna časť

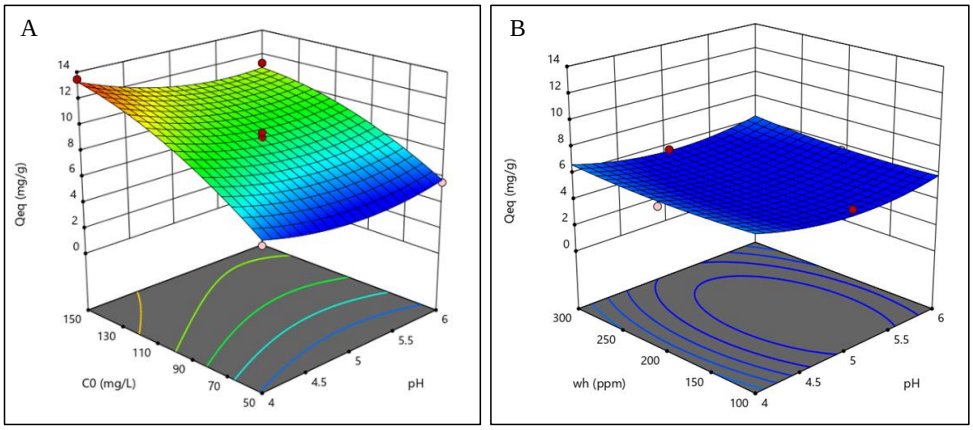
Biouhlie sa pripravilo v rámci spolupráce s Rakúskym technologickým inštitútom v Tullne (AIT, Rakúsko) procesom pomalej pyrolýzy pri 500°C a dobou zdržania 120 min. Na zabezpečenie anoxických podmienok sa využil N_2. V experimentoch (kinetika, sorpčná rovnováha) sa použila frakcia 0,5 – 1,0 mm. Experimentálne dáta boli charakterizované modelom vnútro-časticovej difúzie a modelmi Langmuirovej a Freundlichovej izotermy. Na určenie optimálnych podmienok sorpcie erytrozínu B pyrolýznym uhlím bola použitá metóda odozvy povrchov (Response surface methodology, RSM) s využitím Box-Behnken dizajnu. Uskutočnili sme trojfaktorový trojúrovňový experiment, pričom sme sledovali 3 parametre: počiatočnú koncentrácia erytrozínu B v roztoku (mg/L), hodnotu pH v sorpčnom systéme a tvrdosť vody (ppm).

Výsledky a diskusia

V experimentoch sa zistila pomerne vysoká afinita biouhlia WC k aniónovému farbivu EB v porovnaní s biouhlím z kukuričných oklaskov (CC). Kinetika sorpcie bola interpretovaná z mechanistického hľadiska využitím modelu vnútro-časticovej difúzie, pričom pozorovaná multi-linearita naznačuje že proces sorpcie EB je kontrolovaný viacerými krokmi (difúzia EB cez hraničnú

vrstvu, difúzia cez makro a mezopóry a difúzia v mikropóroch). Rovnováha sorpcie EB biouhlím WC je dobre opísateľná modelom Freundlichovej izotermy (R^2 = 0,995), ktorá je vhodná na opis neideálnej sorpcie resp. sorpcie na heterogénnom povrchu. Pri najvyššej počiatočnej koncentrácii EB (191 mg/L) bola zistená aj maximálna sorpčná kapacita erytrozínu B (12,9 ± 1,0 mg/g WC). Sorpčné experimenty potvrdili významný vplyv pH ovplyvňujúci sorpciu erytrozínu B, pričom sorpcia EB stúpa s klesajúcou hodnotou pH a najvyššie hodnoty dosahovala v rozmedzí pH 3,3 - 4,0.

Na určenie korelácie medzi špecifickou sorpciou Q_{eq} (mg/g) erytrozínu B pyrolýznym uhlím WC a sledovanými nezávislými premennými (pH, tvrdosť vody, počiatočná koncentrácia erytrozínu B) sme využili viacnásobnú regresnú analýzu v programe Design Expert 11. Proces sorpcie EB pyrolýznym uhlím WC je ovplyvňovaný hodnotou pH roztoku a počiatočnou koncentráciou EB v roztoku. Naopak, tvrdosť vody nemala takmer žiadny vplyv na sorpciu EB (Obr. 1). Optimálne hodnoty pre adsorpciu EB pyrolýznym uhlím z drevnej štiepky určené pomocou RSM boli C_0 = 148 mg/L, pH 4,0 a tvrdosť vody 200 ppm s maximálnou špecifickou sorpciou Q_{eq} = 13,22 mg/g.



Obr. 1 Kombinovaný účinok počiatočnej koncentrácie EB (mg/L) a pH (A) a tvrdosti vody a pH (B) na sorpciu EB pyrolýznym uhlím z drevnej štiepky.

Záver

Parametrická optimalizácia potvrdila, že proces sorpcie EB pyrolýznym uhlím WC je ovplyvňovaný hodnotou pH roztoku a počiatočnou koncentráciou EB v roztoku. Naopak, tvrdosť vody nemá takmer žiadny vplyv na sorpciu EB. Uvedené výsledky naznačujú, že pyrolýzne uhlie z drevnej štiepky je vhodným sorbentom na odstraňovanie aniónových farbív z kontaminovaných vôd.

Literatúra

[1] Zhou, Z.; Lin, S.; Yue, T.; Lee, T. Ch. J. Food Eng. **2014**, 126, 133-141.
[2] Pipíška, M.; Valica, M.; Partelová, D.; Horník, M.; Lesný J.; Hostin, S. Environments. **2018**, 5, 10.
[3] Al-Degs, S.Y.; Abu-El-Halawa, R.; Abu-Alrub, S.S. Chem. Eng. J. **2012**, 191, 185-194.

INVESTIGATING A NOVEL MAGNESIUM RECOVERY MEMBRANE PROCESS

D. Hoppej[1], J. Fehér[2], M. Variny[1]

[1] *Institute of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic*
[2] *MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Czech Republic*

dominik.hoppej@gmail.com

INTRODUCTION

Most of the desalination plants worldwide are based on the reverse osmosis process, which produces drinking water and a concentrated solution of various salts. Disposal of this brine solution, similarly to disposal of landfill leachate, mining waters and others highly concentrated solutions in general, is linked with environmental difficulties, as they are in many cases simply released into the surroundings. If extraction of minerals dissolved in these solutions in valuable form was possible, not only environmental cost for their disposal could decrease, it could bring some new economic aspects to this, or even become a profitable part of the process [1].

One of the options how to achieve this is membrane crystallization. This emerging technology is funded on Donnan dialysis process [2] coupled with reactive crystallization/precipitation process. It has a lot of advantages in comparison with reactive crystallization, as it gives better control over the crystallization process, selected mass transfer, improved hydrodynamics and others, which, in the end, allow us to obtain crystals of high purity and narrower size distribution [3].

Membrane crystallization was already applied for magnesium recovery, by experiments with flat-sheet homogenous membranes [4]. Problems of this approach are low productivity (formation density) and significant scaling of the product in the membrane module, which is considered the most significant drawback of the process. According to the results of our experiments, conversion and formation density of product in hollow fibres membrane module highly exceeded possibilities of flat-sheet ion-exchange membranes.

MATERIALS AND METHODS

In this study, such a promising process was applied in experiments to obtain $Mg(OH)_2$ from solutions of $MgCl_2$ and NaOH, flowing on the opposite sides of the anion-exchange hollow-fibres. Hollow-fibre membrane modules with various number of fibres were used with $MgCl_2$ solution flowing on the lumen side and NaOH solution flowing on the shell side of hollow-fibres.

RESULTS AND DISCUSSION

Mentioned advantages of membrane crystallization have been confirmed, as by modulations of concentration of used solutions and their flow rates we were able to cause increase or decrease of ion transfer – this is, in accordance with our observation, the most important characteristic of the process, as conversion and crystal size are dependent on the amount of transferred ions. Co-current and counter-current flow were compared as well, in favour of co-current flow – this type of mutual flow had a much higher conversion rate, exceeding the conversion rate of counter-current flow by 20%.

Apart from this, the hollow fibres membrane module has more feasible options for scaling reduction in comparison with flat-sheet membranes. In the experiments, glass beads were used as an abrasive, with partial success – the amount of $Mg(OH)_2$ in the solution was 2.5 times higher than in the experiments without the glass beads. Still, more than 90% of the product remained in the module, as scaled particles.

To evaluate the feasibility of this process in desalination plants, artificial brine solutions have been prepared and used as the source of Mg^{2+} – purity of crystals obtained from brine solutions were different, depending on the brine solution composition. Brine with a low amount of Ca^{2+} proved to be more usable, with the purity of synthesised crystals above 98.6%, which confirms the high economic potential of process, as the price per ton of $Mg(OH)_2$ highly depends on its purity.

Usage of $Ca(OH)_2$ as a much cheaper source of $(OH)^-$ ions proved to be highly ineffective – despite the conversion of the process, calculated from Mg^{2+} concentrations, was above 30%, a significant part of the product remained inside of a module, in form of scaling.

Keywords: brine disposal, membrane crystallization, hollow-fibres, $Mg(OH)_2$

Acknowledgement
The work was carried out within the framework of the project No. LO1418 “Progressive development of Membrane Innovation Centre” supported by the program NPU I Ministry of Education Youth and Sports of the Czech Republic, using the infrastructure Membrane Innovation Centre.

REFERENCES

1. Loganathan, P., G. Naidu, and S. Vigneswaran 2017 Mining valuable minerals from seawater: a critical review, Env. Sc. Water R&T, 2016, 3(1): p. 37-53
2. Davis, T., A., Donnan dialysis, DESALINATION AND WATER RESOURCES Membrane Processes - Vol. II, Eolss Publishers. Co. Ltd., 2010
3. Chabanon, E., Mangin, D., Charcosset, C. 2016 Membranes and crystallization processes: State of the art and prospects, J. Membr. Scien., Vol. 509, p. 57-67

4. Cipollina A., G. Micale, A. Brucato, M. Bevacqua, G. Cerniglia and T.A., CRIEM REACTOR AND PROCEDURE TO PERFORM SELECTIVE REACTIONS, in knowledge-share.eu, N. Politecnico di Torino, UIBM MISE, Editor. 2015: Italy

MOŽNOSTI ZÍSKAVANIA DUSÍKA A FOSFORU Z ČISTIARENSKÝCH KALOV

Katarína Toporcerová, Lucia Ivanová, Igor Bodík

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

kat.toporcerova@gmail.com

Úvod

V súčasnosti sa čoraz viac rieši otázka recyklácie fosforu. Táto otázka vzniká aj z dôvodu, že dochádza k zmenšujúcim sa zásobám fosforu v dostupných horninách, a preto sa hľadá sekundárny zdroj fosforu. Jedným z možných zdrojov fosforu sa považujú čistiarenské kaly.

Jednou z možností ako získať a recyklovať fosfor je aplikácia čistiarenských kalov priamo na pôdu. Pri tejto aplikácii je problém, že kal má tendenciu koncentrovať polutanty z odpadových vôd a pri aplikácii kalov na pôdu dochádza ku kontaminácii životného prostredia.

V poslednej dobe sa niekoľko vedeckých skupín venovalo vplyvu pH na množstvo desorbovaných liečiv a drog. Zistili, že pri zmene pH na kyslú alebo zásaditú oblasť dochádza k zvýšenej desorpcii liečiv a drog. Táto skutočnosť by sa mohla využiť na zlepšenie kvality čistiarenského kalu [1].

V práci budeme testovať, či pri zmene pH dochádza k zvýšenej desorpcii dusíka a fosforu.

Experimentálna časť

Analyzoval sa čistiarenský kal, ktorý bol odobraný z komunálnej ČOV Vrakuňa – Bratislava. Vzorka kalu bola odobraná po anaeróbnej stabilizácii a následnom odvodnení kalu. Takýto anaeróbne stabilizovaný kal sa odoberal z kontajnerov pripravených na odvoz. Odber prebiehal počas troch dní a odoberal sa rovnaký objem kalu (asi 500 ml). Vzorky sa zmiešali a homogenizovali. V takto pripravenej vzorke sme gravimetricky stanovili koncentrácie celkových látok podľa Horákovej a kol. [2]. Ďalej sme vzorky podrobili desorpčným testom v kyslej (pH = 2, pH = 4), neutrálnej (pH = 7) a zásaditej oblasti (pH = 9, pH = 12). V ďalšom kroku boli roztoky kalu prefiltrované a následne bola zisťovaná koncentrácia dusíka a fosforu v kale a filtráte.

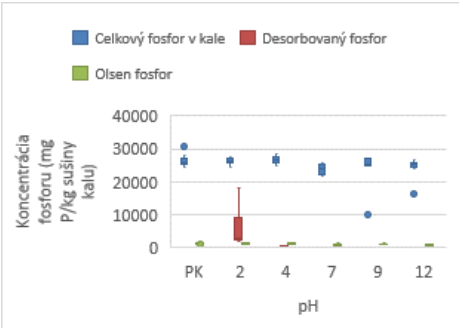
Fosfor- stanovovala sa koncentrácia desorbovaného fosforu vo filtráte a fosfor dostupný pre rastliny vo vysušenom kale po desorpcii podľa Murphy a Riley metódy [3]. Ďalej sa stanovovala koncentrácia celkového fosforu vo vysušenom kale po desorpcii podľa modifikovanej metódy Betholda, Zimmera a Schumanna [4].

Dusík- koncentráciu desorbovaného celkového dusíka a amoniakálneho dusíka vo filtráte sme stanovovali pomocou kyvetových setov. Pre desorbovaný celkový dusík sme použili kyvetový set LCK 338 (20 – 100 mg/l) a pre desorbovaný amoniakálny dusík sme použili kyvetový set LCK 304 (0,015 – 2,0 mg/l). Celkový dusík v kale sa stanovoval elementárnou analýzou na prístroji MACRO cube od firmy Elementar Analysensysteme.

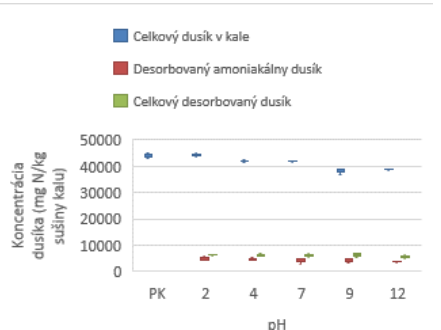
Výsledky a diskusia

Fosfor- za normálnych podmienok (pH = 7) nedochádzalo k významnej desorpcii fosforu, nameraná hodnota bola 251 mg P/kg sušiny kalu, čo predstavuje menej ako 1 % z celkového fosforu prítomného v kale. Podobné hodnoty ako pre pH = 7 boli namerané aj v zásaditej oblasti. Pre pH = 12 bola nameraná najnižšia koncentrácia desorbovaného fosforu a to 201 mg P/kg sušiny kalu. Najvyššie hodnoty boli namerané v kyslej oblasti, konkrétne u pH = 2 vidíme maximálnu hodnotu desorbovaného fosforu a to 2931 mg P/kg sušiny kalu. Síce je táto hodnota oproti ostatným

pomerne vysoká, stále nepredstavuje významné množstvo, pretože tvorí iba približne 11 % z celkového fosforu v kale.



Obr. 1 Porovnanie celkového fosforu, desorbovaného celkového fosforu a Olsenovho fosforu pre všetky sledované pH a porovnanie celkového fosforu a Olsenovho fosforu pre pôvodný kal (PK)



Obr. 2 Porovnanie celkového dusíka v kale, desorbovaného celkového a amoniakálneho dusíka vo filtráte pre všetky sledované pH a pre pôvodný kal (PK)

Dusík- rovnako ako pri fosfore aj pri dusíku pri neutrálnych podmienkach nedochádzalo k významnej desorpcii dusika. V zásaditej oblasti, konkrétne pre pH = 12 bola nameraná najnižšia koncentrácia pre celkový desorbovaný dusík (5666 mg N/kg sušiny kalu) a amoniakálny dusík (3882 mg N/kg sušiny kalu, čo predstavuje 8,8 % z celkového dusíka prítomného v kale). Za to naopak, najvyššie namerané hodnoty boli rovnako ako pri fosfore v kyslej oblasti, konkrétne u pH=2.

Záver

Cieľom práce bolo zistiť, či anaeróbne stabilizovaný kal, ktorý bol podrobený desorpčným testom v kyslej, neutrálnej a zásaditej oblasti, stále obsahuje významné množstvo dusíka a fosforu. Teoretická časť práce sa venuje informáciám a poznatkom, ktoré súvisia s touto problematikou. Experimentálna časť sa zaoberá desorpčnými testami a následnej analýze dusíka a fosforu.

Z výsledkov analýzy vyplýva, že úprava pH kalu nespôsobuje významnú desorpciu fosforu a dusíka. Avšak, najlepšie predpoklady pre úpravu čistiarenského kalu na poľnohospodárske účely sú viditeľné pre zásaditú oblasť (pH = 12), kedy desorpcia fosforu a dusíka bola najnižšia, a naopak, desorpcia liečiv a drog bola najvyššia v porovnaní s neutrálnymi a kyslými podmienkami.

Pri tejto metóde bude určite potrebné rátať aj s vyššími finančnými nákladmi a bude potrebné vymyslieť, ako sa bude ďalej nakladať s filtrátom, ktorý získame po desorpcii. Takýto filtrát bude obsahovať množstvo liečiv a drog a bude nutné ho ďalej spracovať, resp. zneškodniť.

Literatúra

[1] Ivanová, L. a kol. *Desorpcia liečiv zo stabilizovaného čistiarenského kalu a vplyv pH na množstvo desorbovaných liečiv*. In Zborník prednášok 10. bienálnej konferencie s medzinárodnou účasťou Odpadové vody 2018. 1. vyd. Bratislava: Asociácia čistiarenských expertov Slovenskej republiky, 2018, s. 143-148. ISBN 978-80-973196-0-1.

[2] Horáková a kol. *Analytika vody*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2007. ISBN 978-80-7080-520-6

[3] http://www.soil.ncsu.edu/sera17/publications/sera17-2/pm_cover.htm

[4] Berthold, M. et. al. *Rostocker Meeresbiologische Beiträge*, 2015. No. 25, s. 7-25

ODSTRAŇOVANIE VYSOKÝCH KONCENTRÁCIÍ DUSÍKA Z ODPADOVÝCH VÔD

Ines Karlovská, Stanislava Kecskésová, Miloslav Drtil

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

ineskarlovska3@gmail.com

Úvod

Ochrana vôd je v súčasnosti spojená so snahou znížiť výskyt eutrofizácie. Dôsledkom zvyšujúceho sa počtu obyvateľstva, prudkej industrializácie a intenzívneho poľnohospodárstva sa nutrienty začali vyskytovať vo vodách v neprirodzene vysokých koncentráciách. Jeden z prísne sledovaných nutrientov vo vodách je aj dusík (N). Jeho odstraňovanie sa na čistiarňach odpadových vôd už desaťročia vykonáva tzv. „štandardnými" procesmi nitrifikácie a denitrifikácie. Avšak vzhľadom na energetickú náročnosť týchto procesov je v súčasnosti pozornosť technológov venovaná skúmaniu aj nových, úspornejších alternatívnych procesov [1].

Jedným z nich je aj nitrifikácia 1. stupňa s inhibíciou nitrifikácie 2. stupňa (nitritácia). Tento skrátený proces, v ktorom sa oxidácia amoniakálneho dusíka N – (NH_3 + NH_4^+) zastaví na dusitanoch N – (HNO_2 + NO_2^-) je však v prírode neprirodzený a preto aj napriek jeho výhodám je jeho plnoprevádzkové uplatnenie stále obmedzené [2]. Na jeho úplné začlenenie do vodnej linky čistiarne odpadových vôd je potrebné vykonať ďalšie výskumy spojené s jeho experimentálnym overením. Práve takému výskumu sa venuje predkladaná práca, v ktorej sa overujú poznatky získané z predchádzajúcich výskumov, pričom namiesto syntetickej kalovej vody bola v experimente použitá reálna kalová voda.

Experimentálna časť:

Práca sa venovala nábehu nitritačného reaktora spojeného s adaptáciou inokula, ktorým bol aktivovaný kal získaný z mestskej ČOV so štandardným odstraňovaním nutrientov. Snahou bolo inhibovať NOB baktérie bez toho aby bola negatívne ovplyvnená činnosť AOB. Experiment trval 95 dní (teplota 18 – 25°C) a bol realizovaný v laboratórnom reaktore so semikontinuálnym prítokom a odtokom s objemom 3 litre a s objemovým zaťažením 0,16 $kg.m^{-3}.d^{-1}$. Ako substrát bola použitá reálna kalová voda, v ktorej boli koncentrácie (N – (NH_3 + NH_4^+)) na úrovni 500 $mg.l^{-1}$, CHSK (priemerná) 295 $mg.l^{-1}$, P – PO_4 (priemerný) 28 $mg.l^{-1}$, $KNK_{4,5}$ 42 $mmol.l^{-1}$, molárny pomer HCO_3^- : N – (NH_3 + NH_4^+) bol menený podľa aktuálnej hodnoty pH (1,2 – 2,2). Do reaktora sa substrát dávkoval trikrát denne, pričom počas víkendov bolo jeho dávkovanie pozastavené.

Vysledky a diskusia

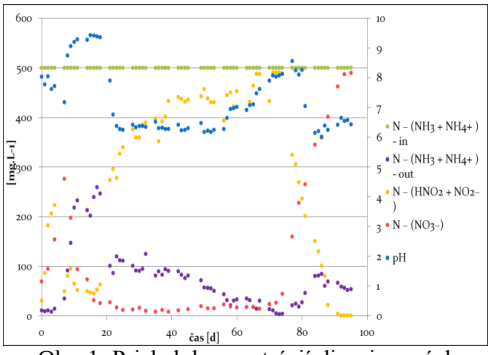
V tejto práci sme overovali získané výsledky z doterajších nábehov nitritačného reaktora, avšak s použitím reálnej kalovej vody z mestskej ČOV. V prípade reálnej kalovej vody sa náš experiment začal s neriedenou vodou, čo znamená, že koncentrácia N – (NH_3 + NH_4^+) už od samotného začiatku experimentu bola 500 $mg.l^{-1}$.

Počas 1. týždňa bola koncentrácia N – (NH_3 + NH_4^+) na odtoku maximálne 25 $mg.l^{-1}$, z čoho vyplýva, že sa odstránilo viac ako 95% z pritekajúceho N – (NH_3 + NH_4^+). Koncentrácia N – (HNO_2 + NO_2^-) bola v danom období 100 až 230 $mg.l^{-1}$ a N – (NO_3^-) 80 až 280 $mg.l^{-1}$, teda v reaktore boli aktívne AOB aj NOB baktérie. Počas nasledujúcich 2 týždňov došlo k zhoršeniu účinnosti nitrifikácie 1. stupňa, čo sa prejavilo postupným zvyšovaním koncentrácie N – (NH_3 + NH_4^+) na 260 $mg.l^{-1}$ a koncentrácia N – (NO_3^-) klesla z približne 270 na 20 $mg.l^{-1}$. Aktivita AOB a NOB baktérií bola v tomto období inhibovaná, čo bolo spôsobené prítomnosťou

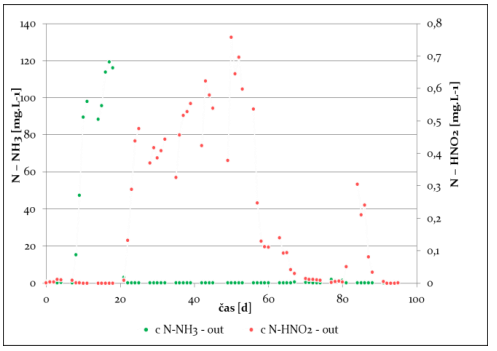
nedisociovaného amoniaku N – NH_3 (pri pH ca. 9 až 120 mg.l^{-1}). Pomer HCO_3^- : N – (NH_3 + NH_4^+) bol vzhľadom na vysoké pH znížený z hodnoty 1,7 na 1,2.

V 4. týždni začalo pH v reaktore výrazne klesať na úroveň hodnôt 6 až 6,5, čo indikovalo, že sa činnosť AOB baktérií obnovila (produkcia H^+ iónov). Koncentrácie N – (HNO_2 + NO_2^-) stúpli až nad 300 mg.l^{-1} a koncentrácie N – (NH_3 + NH_4^+) klesli na úroveň 100 mg.l^{-1}, čo značí o účinnosti nitrifikácie 1. stupňa okolo 80%. Nízke koncentrácie N – (NO_3^-) naznačujú, že NOB zostali naďalej inhibované a ich aktivita sa v podstate zastavila. Aby bola dosiahnutá účinnosť nitrifikácie 1. stupňa viac ako 90%, bolo potrebné zvýšiť HCO_3^- : N – (NH_3 + NH_4^+) na 1,7.

V nasledujúcich týždňoch pokračovala prevádzka vysokoúčinného nitritačného reaktora bez problémov. AOB dosiahli účinnosť vyššiu ako 90% za stabilnej inhibície NOB baktérií a teda nábeh sa podaril a reaktor bežal v ustálenom režime. Preto sme sa v 9. týždni rozhodli vykonať overovací experiment, kedy sme umelo navýšili pH zmenením pomeru HCO_3^- : N – (NH_3 + NH_4^+) na hodnotu 2,2. Hodnoty pH boli v rozmedzí od 7 do 8,5, čo viedlo k zvýšeniu aktivity NOB baktérií. Koncentrácie N – (HNO_2 + NO_2^-) postupne klesali až pod 250 mg.l^{-1}. Koncentrácie N – (NO_3^-) začali rásť a dosiahli hodnoty viac ako 200 mg.l^{-1}. Tieto výsledky potvrdili, že prítomnosť nedisociovanej N – (HNO_2) je nevyhnutná na stabilnú inhibíciou NOB. Od 12. týždňa sme molárny pomer HCO_3^- : N – (NH_3 + NH_4^+) z dôvodu snahy znížiť pH znížili. V tomto období síce došlo ku krátkodobému nárastu koncentrácie nedisociovanej N – (HNO_2), avšak NOB sa nám nepodarilo spätne inhibovať. Nitritačný reaktor sa zmenil na nitrifikačný a takým ostal až do ukončenia experimentu.



Obr. 1: Priebeh koncentrácií disociovaných foriem dusíka a pH od času experimentu



Obr. 2: Priebeh koncentrácií nedisociovaných foriem dusíka od času experimentu

Záver

Adaptácia AOB a NOB baktérií na prítokovú koncentráciu amoniakálneho dusíka (500 mg.l^{-1}) bola rýchla, úspešná a bezproblémová (hneď prvý týždeň sa dosiahla účinnosť viac ako 95%). V našom experimente sa nám podarilo potvrdiť výsledky z predchádzajúcich experimentov so syntetickou kalovou vodou, z čoho vyplýva, že amoniak je prvotným inhibítorom NOB baktérií a prítomnosť nedisociovanej kyseliny dusitej je žiadaná pre ďalšiu stabilnú inhibíciu NOB baktérií. Hodnoty pH v rozmedzí od 6 do 6,5 inhibovali dlhodobo NOB aj počas víkendových odstávok bez dávkovania substrátu, pričom činnosť AOB nebola ovplyvnená.

Literatúra

[1] Drtil, M., Hutňan, M.: *Technologický projekt*, Vydavateľstvo SCHK FCHPT STU, Bratislava (2013), ISBN: 978-80-89088-57-7

[2] Drtil, M., Imreová, Z., Vlčková, S.: *Alternatívne metódy odstraňovania dusíka,* Vodohospodársky spravodajca, 3-4 (2017)

Fyzikálna chémia

THE PHOTOINDUCED PROCESSES OF COMPOSITE g-C_3N_4/TiO_2 PHOTOCATALYSTS STUDIED BY cw-EPR

Kristína Czikhardtová, Dana Dvoranová

Institute of Physical Chemistry and Chemical Physics, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
xczikhardtova@stuba.sk

Introduction

In the last decade, release of many persistent organic compounds such as nitrogen oxides (NO_x) into the atmosphere has become one of the major environmental problems. NO_x are mostly emitted from human activities and are responsible for serious ecological and human health damages. The attempts to eliminate NO_x action result in the development of various technologies to reduce their concentration in the atmosphere. Photocatalytic oxidation of pollutants gained attention in recent years as a cost-effective air purification technology that mainly uses photocatalysts based on semiconducting metal oxides (e.g. TiO_2) and organic polymers like C_3N_4. The photocatalytic process is coupled with the generation of charge carriers (electrons e^- and holes h^+) under the UVA or visible light (VIS) irradiation, followed by the formation of free radicals, *e. g.* reactive oxygen species in the presence of water and molecular oxygen, which are able to degrade completely pollutants to CO_2, water and mineral substances (*e. g.* NO_3^- in the case of NO_x). Graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) represents promising photocatalyst for numerous applications due to its excellent thermal and chemical stability and energy band gap of 2.7 eV, which enables activation under VIS irradiation. Since the main problem of titanium oxide is absorption of UV radiation only and the valence-band-edge position of the g-C_3N_4 does not allow direct formation of hydroxyl radicals by reaction of water and photogenerated hole, the preparation of composite photocatalysts using both semiconductors bring new challenges [1,2]. Our contribution is oriented on the detailed EPR study of photoinduced processes of composite photocatalysts prepared by mixing the chemically exfoliated graphitic carbon nitride and TiO_2 P25 in various weight ratios *via* sonication in water and organic solvents.

Experimental Details

The composite photocatalysts *g*-C_3N_4:TiO_2 were prepared by research group of C. Trapalis in National Centre of Scientific Research "Demokritos" Athens, Greece. The X-band EPR spectra at room temperature and 100 K were measured to evidence the presence of paramagnetic species in *g*-C_3N_4 powders in dark and upon UVA and VIS exposure. The EPR spin-trapping and spin-scavenging techniques were used to test the photocatalytic activity of composite photocatalysts upon UVA (LED@365 nm) and VIS ($\lambda > 420$ nm) exposure in aqueous and dimethylsulfoxide (DMSO) suspensions. The detailed description of *in situ* EPR experiments is summarized in Ref. [3].

Results and Discussion

The EPR spectra of g-C_3N_4 powder prepared by annealing melamine measured at 100 K or room temperature confirmed the presence of a single line with $g = 2.0033$, which is characteristic for graphitic carbon nitrides. The additional signals superimposed on this isotropic singlet were found in the EPR spectra of chemically exfoliated g-C_3N_4, indicating the generation of other paramagnetic species during exfoliation process. Upon photoexcitation of g-C_3N_4 powders with UVA and VIS radiation an increase in the intensity of singlet at $g = 2.0033$ was observed, more

significant for the exfoliated sample. The drastic chemical treatment causing the g-C_3N_4 exfoliation leads to changes in g-C_3N_4 structure and chemical composition, resulting in the increased photoinduced formation of reactive paramagnetic species. The ability of studied photocatalysts to generate reactive radicals in aqueous and dimethylsulfoxide dispersions during UVA and visible-light irradiation was tested by EPR spin-trapping and the detected spin-adducts were assigned to the addition of HO$^{\bullet}$ and $O_2^{\bullet-}$/$^{\bullet}O_2H$ radicals to spin trap i.e. 5,5-dimethyl-1-pyrroline *N*-oxide (DMPO). The detected DMPO-adducts show that while $^{\bullet}$DMPO-OH dominated for photocatalysts with higher content of TiO_2 P25, $^{\bullet}$DMPO-O_2^{-}/O_2H prevailed for composites with higher amount of g-C_3N_4 (Fig. 1). The formation of superoxide radical anions in DMSO suspensions as corresponding $^{\bullet}$DMPO-O_2^{-} spin-adduct was confirmed upon UVA and VIS exposure in all tested photocatalytic systems indicating the effective transfer of photogenerated electron to molecular oxygen. The EPR spin-scavenging technique showed that the highest photoactivity upon UVA exposure of aqueous suspensions possesses the photocatalytic system based on composite with higher amount of P25.

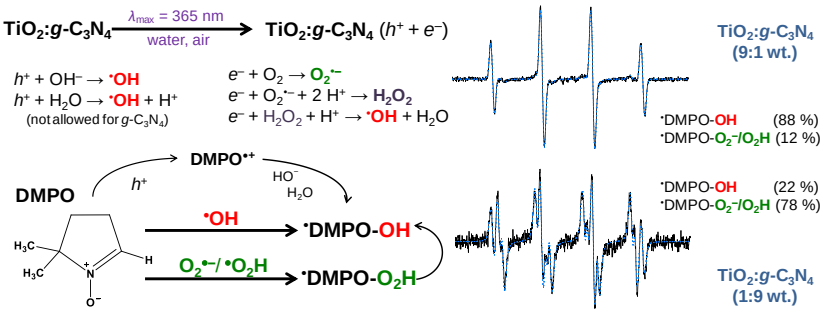


Figure 1. Alternative mechanisms of DMPO spin-adducts generation upon UVA exposure of TiO_2:g-C_3N_4composites in water.

Conclusions

The exfoliation process of g-C_3N_4 resulted in photocatalysts with the improved generation of photogenerated charge carriers and with the reduced recombination rate. The results of EPR experiments confirmed that the composites with the higher amount of titania are efficient in the systems where the hydroxyl radicals represent the main player responsible for the degradation of persistent organic compounds. On the other hand, photocatalysts with dominant *g*-C_3N_4 content are effective in the systems, where the superoxide radical anions play a key role (*e. g.* decomposition of NO_x).

Acknowledgements

Vlasta Brezová is heartfully acknowledged for fruit-full discussions. This work was supported by Scientific Grant Agency of the Slovak Republic (VEGA Project 1/0026/18).

References

[1] Nikokavoura, A., Trapalis, C. Graphene and g-C_3N_4 based photocatalysts for NO_x removal: A review. Applied Surface Science. 430 (2018) 18–52.
[2] Papailias, I., Todorova, N., Giannakopoulou, T., Ioannidis, N., Boukos, N., Athanasekou, C.P., Dimotikali, D., Trapalis, C. Chemical *vs.* thermal exfoliation of g-C_3N_4 for NO_x removal under visible light irradiation. Applied Catalysis B: Environmental. 239 (2018) 16–26
[3] Dvoranová, D., Barbieriková, Z., Brezová, V. Radical intermediates in photoinduced reactions on TiO_2 (An EPR spin trapping study). Molecules. 19 (2014) 17279–17304.

ŠTÚDIUM FYZIKÁLNYCH PROCESOV PREBIEHAJÚCICH V ZEOLITOCH

Bc. František Mihok

Katedra fyzikálnej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ

f.mihok.86@gmail.com

Zeolity patria v dnešnej dobe medzi aktívne študované materiály vďaka ich širokému využitiu najmä ako katalyzátory syntéz, filtre plynov alebo rôzne prímesi do stavebných hmôt. Aj napriek spomínanému širokému uplatneniu je zeolit vo väčšine lomov požadovaný za nežiadúci až odpadový materiál. V posledných rokoch sa začalo uvažovať o použití zeolitov ako nosičov v pomaly pôsobiacich hnojivách vďaka ich vysokej afinite k NH_4^+ počas iónovej výmeny. Hnojivá s pomalým pôsobením sú jedným z riešení, ktorým je možné znížiť zaťaženosť pôdy a udržať jej maximálnu výťažnosť. Pomaly pôsobiace hnojivá nevyžadujú žiadne výrazné zmeny v infraštruktúre a v potrebnej technike. Tým že znižujú počet cyklov počas sezóny, ktoré musia stroje vykonať roznášaním hnojiva taktiež znižujú náklady na pohonné hmoty. Pomaly pôsobiace hnojivo alebo hnojivo s kontrolovaným vypúšťaním, ako už názov napovedá, funguje na postupnom uvoľňovaní hnojivej zložky do pôdy na rozdiel od bežných hnojív, ktoré hnojivú zložku dodávajú nárazovo.

Na prípravu zeolitického pomaly pôsobiaceho hnojiva sa prírodný zeolit nehodí v dôsledku veľkého množstva nežiaducich katiónov kovov a iných nečistôt v jeho štruktúre. Výhodou prírodného zeolitu je ale vysoký obsah katiónov alkalických kovov a kovov alkalických zemí, najmä K^+, ktoré majú taktiež funkciu hnojiva. Príprava syntetických zeolitov na účely hnojiva doteraz známymi postupmi a technológiami je neekonomická preto je výhodnejšie nízko nákladovým procesom prírodný zeolit upraviť – aktivovať. Aktivácia zeolitu, na materiál vhodný do pomaly pôsobiaceho hnojiva, sa realizuje ošetrením roztokom soli s katiónom kovu s nízkou afinitou na zeolit potom ošetrením kyselinou a nakoniec sa takto aktivovaný zeolit obohacuje o hnojivú zložku.

Počas aktivácie vplýva na výsledný zeolit najmä ako efektívne dokáže zvolená kyselina odstrániť katióny zo štruktúry zeolitu. Počas obohacovania zeolitu vplýva na výsledné množstvo hnojivej zložky niekoľko faktorov: teplota, kontaktný čas, rýchlosť miešania, množstvo zeolitu, počiatočná koncentrácia NH_4^+ a pH roztoku. Vplyv týchto javov je možné sledovať pomocou adsorpčných izoteriem (Langmuirova, Freundlichova, Langmuir-Freundlichova, Redlich-Petersonova)[1,2], kinetických (pseudo-prvý kinetický poriadok, pseudo-druhý kinetický poriadok, Weber-Morrisov, Banghamov, Elovichov)[3–5] a difúznych modelov (model „vlastnej“ difúzie, Maxwell-Stefanov model)[6]. Na základe výsledkov týchto modelov je možné opísať správanie sa výsledného zeolitu v rôznych podmiekach počas prípravy aj užívania hnojiva. Zároveň je možné navrhnúť optimálnu metódu na prípravu pomaly pôsobiaceho hnojiva.

Keďže zeolit sa vo vodnom roztoku podieľa na vodivosti v oveľa nižšej miere ako v ňom naviazané hnojivé zložky v podobe NH_4^+ a prebytkových katiónov alkalických kovov a kovov alkalických zemí je možné vlastnosti pripraveného hnojiva študovať na základe jeho rozpustnosti vo vodnom stĺpci a s tým spojenej zvyšujúcej sa vodivosti vodného stĺpca. Nami pripravené pomaly pôsobiace hnojivo na báze zeolitu vykazovalo porovnateľné a v prípade použitia kombinovanej „membrány“ lepšie vlastnosti ako komerčne dostupné pomaly pôsobiace hnojivá.

(1) Lin, L.; Lei, Z.; Wang, L.; Liu, X.; Zhang, Y.; Wan, C.; Lee, D. J.; Tay, J. H. Adsorption Mechanisms of High-Levels of Ammonium onto Natural and NaCl-Modified Zeolites. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *103*, 15–20. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.005.

(2) Malekian, R.; Abedi-Koupai, J.; Eslamian, S. S.; Mousavi, S. F.; Abbaspour, K. C.; Afyuni, M. Ion-Exchange Process for Ammonium Removal and Release Using Natural Iranian Zeolite. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *51* (3), 323–329. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.020.

(3) Assabri, A. M.; Alshameri, A.; Wang, H.; Yan, C.; Lei, X.; Ibrahim, A. The Investigation into the Ammonium Removal Performance of Yemeni Natural Zeolite: Modification, Ion Exchange Mechanism, and Thermodynamics. *Powder Technol.* **2014**, *258*, 20–31. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.02.063.

(4) Alshameri, A.; Yan, C.; Al-Ani, Y.; Dawood, A. S.; Ibrahim, A.; Zhou, C.; Wang, H. An Investigation into the Adsorption Removal of Ammonium by Salt Activated Chinese (Hulaodu) Natural Zeolite: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, *45* (2), 554–564. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.008.

(5) Widiastuti, N.; Wu, H.; Ang, H. M.; Zhang, D. Removal of Ammonium from Greywater Using Natural Zeolite. *Desalination* **2011**, *277* (1–3), 15–23. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.030.

(6) Sánchez, a. G. Computational Study of Adsorption and Diffusion in Zeolites with Cations. *Upo.Es* **2011**, No. November, 1–196.

ELEKTROCHEMICKÁ DETEKCIA INZULÍNU NA ELEKTRÓDACH MODIFIKOVANÝCH NANOČASTICAMI

F. Chovancová, I. Šišoláková, R. Oriňaková, A. Oriňak

Katedra fyzikálnej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 040 01, Košice

frederika.chovancova1@gmail.com

Inzulín je anabolický hormón tvorený dvoma polypeptidovými reťazcami A a B, ktoré sú spojené disulfidickými mostíkmi [1]. Je produkovaný a vylučovaný β-bunkami Langerhansových ostrovčekov v pankrease a jeho hlavnou úlohou je udržiavať hladinu glukózy v krvi vo fyziologickom rozmedzí 4 mM až 8 mM (70 až 120 mg dL^{-1}), zabezpečovať absorpciu glukózy z krvi do buniek a podieľať sa na syntéze aminokyselín a tukov. V prípade poruchy pôsobenia inzulínu alebo sekrécie inzulínu dochádza k ochoreniu diabetes mellitus, ktoré predstavuje skupinu ochorení primárne charakterizovanú chronickou hyperglykémiou. Výskyt tohto ochorenia má celosvetovo rastúci charakter [2].

V súčasnosti sa na stanovenie hladiny inzulínu v krvi používajú imunologické a neimunologické metódy. Medzi imunologické metódy zaraďujeme enzýmovo viazané imunosorbentné testy (ELISA), rádio imunologické testy (RIA) a luminiscenčné imunotesty (LIA). Tieto metódy sú časovo a finančne náročné, preto nie sú vhodné pre klinickú aplikáciu. K neimunologickým metódam patria vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (HPLC), kapilárna elektroforéza (CPE) a elektrochemické metódy. Práve aplikácia elektrochemických metód na stanovenie inzulínu by mohla viesť k odstráneniu vyššie spomínaných nedostatkov, keďže sa jedná o rýchle, ekonomicky nenáročné a jednoduché merania, mohli by byť elektrochemické metódy na stanovenie inzulínu aplikované v klinickej praxi.

Na elektrochemické stanovenie inzulínu sa používajú rôzne typy elektród, primárne uhlíkové elektródy, ktoré sú modifikované nanočasticami pre zlepšenia analytických vlastností. Elektródy modifikované nanočasticami vykazujú vyššiu citlivosť, nízky limit detekcie, lepšiu reprodukovateľnosť a vyššiu stabilitu v porovnaní s nemodifikovanými elektródami. Medzi najčastejšie používané nanomateriály na modifikáciu elektród na elektrochemickú detekciu inzulínu patria uhlíkové nanotrubičky (CNTs), kovové nanočastice, (Ni, Zn, Cu, Co..), nanočastice oxidov kovov (NiO, ZnO), prípadne ich kombinácia.

Táto práca je zameraná na elektrochemické stanovenie inzulínu na uhlíkových tlačených elektródach (SPCE) modifikovaných CNTs, chitozánom a zinkovými nanočasticami (ZnNPs). Morfológia povrchu SPCEs modifikovaných pomocou nanočastíc bola študovaná pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) a množstvo vylúčeného Zn na povrchu elektródy bolo stanovené pomocou EDX analýzy. Na základe výsledkov bola potvrdená závislosť množstva vylúčeného Zn od času depozície. Najvhodnejší čas depozície bol 45 s a potenciál depozície ZnNPs (E = - 0,4 V) z roztoku $ZnCl_2$ bol stanovený na základe polarizačnej krivky.

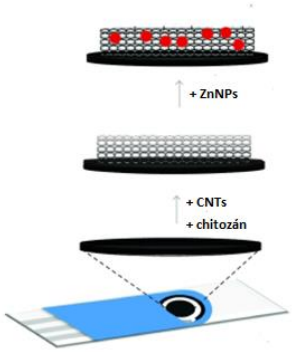
Na základe cyklického voltampérogramu 2 µM inzulínu v PBS bol preskúmaný mechanizmus oxidácie inzulínu na ZnNPs/chitozán-CNTs/SPCE, kedy boli pozorované dva oxidačné píky. Oxidačný pík pri potenciáli E = 0,3 V, prislúchal oxidácii vylúčeného Zn na ZnO. Analýzou

oxidačného píku pri potenciáli E = 0,75 V bolo dokázané, že tento oxidačný proces bol riadený adsorpciou, ktorá predstavuje adsorpciu inzulínu na elektróde.

Stanovenie inzulínu na ZnNPs/chitozán-CNTs/SPCE prebiehalo v rozsahu koncentrácii od 0,5 µM až 20 µM pri rýchlosti polarizácie 100 mV/s, metódou cyklickej votlampérometrie. Na základe vykonaných meraní bola pozorovaná lineárna závislosť maximálnej hodnoty prúdu prislúchajúcej oxidácii inzulínu od koncentrácie, vyjadrená korelačným koeficientom R^2 = 0.94. Z tejto závislosti boli vypočítané a stanovené analytické charakteristiky ZnNPs/chitozán-CNTs/SPCE akými sú lineárny rozsah 0,5 µM – 20 µM, limit detekcie 3,93 µM a citlivosť 0,0140 mA/µM. Tieto údaje boli porovnané s inými modifikovanými elektródami na detekciu inzulínu prezentovanými v literatúre.

Následne bol študovaný aj vplyv interferentov (glukóza, sacharóza, kyselina močová a kyselina askorbová) na elektrochemické stanovenie inzulínu na ZnNPs/chitozán-CNTs/SPCE metódou cyklickej voltamérometrie. Koncentrácia roztokov interferentov zodpovedali ich fyziologickej hodnote v krvi. Na základe vykonaných meraní bolo zrejmé, že interferenty nemali negatívny vplyv na stanovenie inzulínu na. ZnNPs/chitozán-CNTs/SPCE.

Na základe vykonaných meraní môžeme tvrdiť, že ZnNPs/chitozán-CNTs/SPCE predstavuje vhodného kandidáta na elektrochemickú detekciu inzulínu s nízkym limitom detekcie, vysokou citlivosťou a vhodným lineárnym rozsahom. Zároveň môžeme tvrdiť, že sa jedná o selektívny senzor na stanovenie inzulínu, keďže nebol pozorovaný vplyv interferentov. V budúcich experimentoch by sme sa chceli zamerať na elektrochemickú detekciu inzulínu priamo v krvi.



Obrázok 1 Postup modifikácie SPCE pomocou chitozánu, CNTs a ZnNPs

Poďakovanie
Táto práca vznikla za podpory grantov VEGA 1/0074/17 a APVV-16-0029

Literatúra

[1] I. Šišoláková, J. Hovancová, R. Oriňaková, A. Oriňak, L. Trnková, D. Rueda García, J. Radoňak, Influence of a polymer membrane on the electrochemical determination of insulin in nanomodified screen printed carbon electrodes, Bioelectrochemistry, *130*, 2019

[2] I. Šišoláková, J. Hovancová, R. Oriňaková, A. Oriňak, D. Rueda García, J. Radoňak, Comparision of insulin determination on NiNPs/chitosan-MWCNTs and NiONPs/chitosan-MWCNTs pencil gfaphite electrode, Electroanalysis, *31*, 2019, *103-112*

SYNTÉZA A VYUŽITÍ TŘÍ-KOVOVÝCH SMĚSNÝCH OXIDŮ JAKO HETEROGENNÍCH KATALYZÁTORŮ

Jan Malina, Martin Hájek, Aleš Vávra

Univerzita Pardubice, Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika

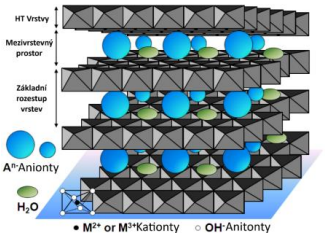
st51330@student.upce.cz

Úvod

Směsné oxidy využívané v této práci vycházejí z hydrotalcitů, známé pod pojmem podvojné hydroxidy nebo také vrstvené hydroxidy. Vzorec hydrotalcitů lze zapsat obecně:

$$\left[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_{x}(OH)_2\right]\left(A_n^{-\frac{x}{n}}\right)\cdot m\,H_2O$$

kde M^{2+} představuje dvojmocný kation, například Mg^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, M^{3+} představuje třímocný kation, například Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} a $A_n^{-\frac{x}{n}}$ představuje veškeré anionty obsažené v daném hydrotalcitu. Typ a orientace obsažených aniontů má vliv na vzdálenost vrstev tvořených kationty, na vzdálenost má rovněž vliv úroveň hydratace.



Obrázek 1 Struktura hydrotalcitů [1]

Na obrázku 1 je znázorněna struktura hydrotalcitů, rovněž je zde vidět, že kationty kovů se ve vrstvě nachází v oktaedrálním uskupení brucitového typu. Neboť samotný brucit ($Mg(OH)_2$) krystalizuje v oktaedrálním tvaru, kde dochází ke sdílení hran. Což vede ke vzniku ploché vrstvené struktury.

Kalcinací lze získat z výše uvedených hydrotalcitů směsné oxidy. V této práci byly studovány směsné oxidy Mg-Al-Fe ve 3 různých molárních poměrech, které byly připraveny kalcinací z odpovídajících hydrotalcitů.

Reakce použité pro výzkum katalytických vlastností byly transesterifikace a Guerbetova reakce. Transesterifikace je reakce esterů s alkoholem, konkrétně byla v této práci byla studována reakce triglyceridů (řepkový olej) s methanolem za vzniku methylesteru řepkového oleje a glycerolu. Principem Guerbetovy reakce je reakce dvou nižších alkoholů na alkohol vyšší.

Experimentální část

Byly připraveny hydrotalcity o molárních poměrech a) 4 : 0,5 : 0,5 b) 4 : 0,75 : 0,25 c) 4 : 0,25 : 0,75. Následně se hydrotalcity pomocí kalcinace převedly na odpovídající směsné oxidy. Pro ověření úspěšnosti syntézy směsných oxidů byla použita řada charakterizačních metod: emisní

spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ověření skutečných molárních poměrů), rentgenová difrakční spektroskopie (ověření struktury), Hg – porozimetrie a N_2 – fyzisorpce (studium velikosti a rozdělení pórů), plynová chromatografie (analýza produktů reakcí). V experimentální části byly studovány katalytické vlastnosti připravených směsných oxidů ve dvou typech reakcí: (i) transesterifikace a (ii) Guerbetova reakce. Obě tyto reakce probíhaly ve vsádkovém reaktoru, kde se reakční směs nechala reagovat po dobu 5 hodin, přičemž v intervalu hodin byly odebírány vzorky, pro sběr dat o průběhu reakce.

Výsledky

Charakterizace potvrdila úspěšnost syntézy hydrotalcitů a jejich kalcinací vzniklých směsných oxidů. Difrakční linie odpovídaly struktuře směsných oxidů na bázi Mg-Al-Fe a zjištěné molární poměry se velmi blížily teoretickým molárním poměrům. Hg – porozimetrie a N_2 – fyzisorpce potvrdily, že se jedná o porézní materiál. Na základě úspěšné charakterizace bylo přistoupeno ke studiu jejich katalytických vlastností. [2–4]

U studia katalytických vlastností pomocí transesterifikace nebyl mezi jednotlivými molárními poměry výrazný rozdíl. Takřka všechny 3 dosahovaly výtěžku methylesteru řepkového oleje přes 70 hm.%. Ale vzorek o poměru 4 Mg : 0,5 Al : 0,5 Fe ostatní mírně převyšoval, neboť dosáhl výtěžku 79 hm.% methylesteru.

Oproti transesterifikaci došlo u Guerbetovi reakce k malé změně, a to zařazení srovnávacího katalyzátoru Mg-Fe (4:1), který dosahoval druhé nejlepší selektivity na butanol, ale nejnižší konverze ethanolu ze studovaných katalyzátorů. Opakem byl Mg-Al-Fe (4:0,5:0,5), který dosahoval největší konverze ethanolu a největší selektivity na butanol.

Závěr

V případě transesterifikace byla sledována výtěžnost methylesteru vyšších mastných kyselin a glycerolu. V této reakce se ukázal být nejlepší poměr 4 Mg : 0,5 Al : 0,5 Fe. Pro druhou zkoušku katalytických vlastností byla vybrána Guerbetova reakce, kdy byla sledována reakce ethanolu na butanol za katalýzy směsnými oxidy. U všech vzorků bylo dosaženo nižší konverze, většina ethanolu zůstala bohužel nezreagovaná.

Literatura

[1] LAYERED DOUBLE HYDROXIDE-BASED NANOCARRIERS FOR DRUG DELIVERY - SCIENTIFIC FIGURE ON RESEARCHGATE. *Schema of Layered Double Hydroxides* [online]. 2019. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-structure-of-layered-double-hydroxides-LDHs_fig1_263208481

[2] MISHRA, Geetanjali, Barsha DASH a Sony PANDEY. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science* [online]. 2018, **153**(October 2017), 172–186. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2017.12.021

[3] KOCÍK, Jaroslav. *UNIVERZITA PARDUBICE FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ Dizertační práce UNIVERZITA PARDUBICE FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE Využití směsných oxidů pro transesterifikaci a aldolovou kondenzaci*. B.m., 2018. Univerzita Pardubice.

[4] TAKEHIRA, Katsuomi. Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts − Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application −. *Applied Clay Science* [online]. 2017, **136**, 112–141. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2016.11.012

MONITOROVANIE TVORBY REAKTÍVNYCH FORIEM KYSLÍKA V PRÍTOMNOSTI [Mg-Cu]$(OH)_2$ A [Mg-Cu]O NANOŠTRUKTÚR METÓDAMI EPR SPEKTROSKOPIE

Tomáš Hajdu, Zuzana Barbieriková, Vlasta Brezová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
xhajdut@stuba.sk, zuzana.barbierikova@stuba.sk, vlasta.brezova@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti sa v priemysle využíva mnoho inovatívnych a environmentálne neškodných chemických nanomateriálov, medzi ktorými patrí popredné miesto nanočasticiam na báze hydroxidu a oxidu horečnatého vzhľadom na množstvo ich aplikácií ako aj vhodných vlastností. MgO je známy vďaka svojej nehorľavosti, dielektrickej odolnosti a mechanickej pevnosti. Mikroštrukturálne vlastnosti oxidu horečnatého ako je pórovitosť a vysoký špecifický povrch, umožňujú jeho využitie v katalýze, v zariadeniach určených na skladovanie energie a ako sorbent pre určité chemické zlúčeniny. Na druhej strane $Mg(OH)_2$ je netoxický, má vysokú tepelnú odolnosť a antibakteriálne účinky. Taktiež sa využíva ako zložka v membránach, stabilizátor v liekoch a ako súčasť chemických senzorov. Tieto vlastnosti predurčujú obe zlúčeniny pre vysokú využiteľnosť ako nehorľavé prímesi do polymérov, v keramike alebo aj v katalytických procesoch. [1]

Antibakteriálne vlastnosti hydroxidu horečnatého sa môžu vysvetliť dvoma mechanizmami. Prvým je penetrácia do bunkovej steny baktérie a následné zničenie proteínovej štruktúry bunky, ktoré bezpodmienečne vedie k bunkovej smrti. Druhý spôsob zohľadňuje adsorpciu vlhkosti na povrchu $Mg(OH)_2$ nanočastíc. Takto naadsorbované nanočastice pri kontakte s baktériou zničia jej bunkovú membránu a následne zahubia bunku baktérie. Faktorom, ktorý taktiež pozitívne vplýva na antibakteriálne účinky je zvýšené pH roztoku v cytoplazme spôsobené prítomnosťou vody (75-80 %), v ktorej $Mg(OH)_2$ tvorí suspenziu a tým pádom generuje OH^- anióny. [2]

Experimentálna časť

Študované nanoštruktúry na báze $Mg(OH)_2$ a MgO boli pripravené na Ústave molekúl a materiálov Univerzita Le Mans v spolupráci s Dr. Corbelom. Okrem nanopeliet oxidu horečnatého a hydroxidu horečnatého boli pripravené aj ich analógy s prídavkom medi v hmotnostných pomeroch Mg:Cu = 9:1 ([Mg-Cu]$(OH)_2$ a [Mg-Cu]O). Biologické testovanie týchto nanomateriálov na Univerzite Le Mans potvrdilo výrazný pozitívny efekt prídavku medi na antibakteriálnu aktivitu sledovanú vo vodnom prostredí na vzduchu. Jedným z vysvetlení takéhoto správania je mechanizmus účinku cez tvorbu reaktívnych foriem kyslíka (ROS). Na overenie tohto predpokladu sme monitorovali schopnosť pripravených nanomateriálov generovať ROS vo vodných suspenziách s využitím metódy spinových lapačov, ktorá je jednou z nepriamych techník EPR spektroskopie vhodných na detekciu krátkožijúcich radikálov. Technika je založená na predĺžení života reaktívnych radikálov ich adíciou na diamagnetické zlúčeniny (spinové lapače). Analýzou EPR spektier takto vytvorených spinových aduktov je možné identifikovať zachytený radikál. Pri štúdiu pripravených vzoriek sme použili spinový lapač 5,5-dimetyl-1-pyrolín *N*-oxid (DMPO), často aplikovaný spinový lapač pri identifikácii radikálov centrovaných na kyslíku.

Suspenzie vzoriek pripravené vo vode boli pred meraním homogenizované pomocou ultrazvuku po dobu 1 minúty. Následne boli zmiešané s roztokom spinového lapača DMPO a deionizovanou vodou (výsledná koncentrácia vzoriek počas experimentu bola 1 g/L) a tesne pred EPR meraním boli starostlivo nasýtené jemným prúdom vzduchu. Takto pripravené suspenzie boli prenesené do plochej kyvety vhodnej na EPR merania v X-pásme pomocou EPR spektrometra (EMX*Plus*, Bruker).

Výsledky práce a diskusia

Antibakteriálne účinky nanopeliet $Mg(OH)_2$ sú známe, pričom mechanizmus ich efektu na škodlivé baktérie sa vysvetľuje dvoma mechanizmami [1]. Prvý predpokladá penetráciu $Mg(OH)_2$ priamo do

bunkovej steny baktérie a porušenie proteínovej štruktúry čo vedie k bunkovej smrti, zatiaľ čo v druhom uvažovanom mechanizme sa berie do úvahy adsorpcia vody na povrchu nanopeliet $Mg(OH)_2$ a v prípade kontaktu s baktériou dochádza k poškodeniu membrán [1]. Okrem toho bol pozorovaný pozitívny efekt UV žiarenia na antibakteriálny efekt $Mg(OH)_2$ [2]. Prídavok medi, resp. nahradenie časti atómov Mg meďou, v štruktúre $Mg(OH)_2$ viedlo k výraznému zlepšeniu antibakteriálneho účinku vo vodnom prostredí na vzduch pri okolitom osvetlení. Tento efekt je možné vysvetliť tvorbou reaktívnych foriem kyslíka v prítomnosti študovaných nanoštruktúr. [3]

EPR spektrá vodných suspenzií vzoriek sa merali pri izbovej teplote a bez externého zdroja žiarenia. EPR spektrá získané pre vzorky [Mg-Cu]$(OH)_2$ a [Mg-Cu]O vo vodných suspenziách predstavujú šesťčiarový signál, ktorý môžeme na základe simulačnej analýzy priradiť spinovému aduktu $^{\bullet}$DMPO-CR (a_N = 1,582 mT, a_H^{β} = 2,324 mT; g = 2,0057), pričom predpokladáme, že radikál centrovaný na uhlíku vzniká interakciou spinového lapača s nanomateriálmi. Po pridaní peroxidu vodíka ($c(H_2O_2)$ = 0,03 M) do suspenzie sme namerali štvorčiarový signál (a_N = 1,508 mT, a_H^{β} = 1,495 mT; g = 2,0057), ktorý sme na základe simulačnej analýzy priradili spinovému aduktu $^{\bullet}$DMPO-OH. Vzorka [Mg-Cu]$(OH)_2$ vykazuje vyššiu relatívnu koncentráciu spinového aduktu $^{\bullet}$DMPO-OH oproti vzorke [Mg-Cu]O. Zároveň je zjavná aj závislosť intenzity signálu od celkovej koncentrácie peroxidu vodíka v suspenzii ako aj od času kedy bol peroxid vodíka pridaný do suspenzie. Pri nižších koncentráciách peroxidu vodíka v suspenzii a s narastajúcim časom od pridania H_2O_2 do suspenzie intenzita signálu klesá. Prítomnosť hydroxylového radikálu v suspenzii je spôsobená reakciami peroxidu vodíka s iónmi medi, pričom reakčný mechanizmus môže byť veľmi komplikovaný a môže zahrnovať nasledovné reakcie (1-7): [4]

$$\mathrm{Cu(II) + H_2O_2 \xrightarrow{k = 461\ M^{-1}s^{-1}} Cu(I) + 2H^+ + O_2^{\bullet -}} \quad (1)$$

$$\mathrm{Cu(I) + H_2O_2 \xrightarrow{k = 4.5\times10^5\ M^{-1}s^{-1}} Cu(II) + OH^- + {}^{\bullet}OH} \quad (2)$$

$$\mathrm{Cu(I) + H_2O_2 \xrightarrow{k = 61\ M^{-1}s^{-1}} Cu(III) + 2OH^-} \quad (3)$$

$$\mathrm{Cu(III) + H_2O_2 \xrightarrow{k = 1.3\times10^5\ M^{-1}s^{-1}} Cu(II) + 2H^+ + O_2^{\bullet -}} \quad (4)$$

$$\mathrm{Cu(I) + 2H^+ + O_2^{\bullet -} \xrightarrow{k = 2\times10^9\ M^{-1}s^{-1}} Cu(II) + H_2O_2} \quad (5)$$

$$\mathrm{Cu(II) + O_2^{\bullet -} \xrightarrow{k = 1.5\ M^{-1}s^{-1}} Cu(I) + O_2} \quad (6)$$

$$\mathrm{Cu(I) + O_2 \xrightarrow{k = 6.6\times10^8\ M^{-1}s^{-1}} Cu(II) + O_2^{\bullet -}} \quad (7)$$

$$\mathrm{Cu(I) + Cu(III) \xrightarrow{k = 3.5\times10^9\ M^{-1}s^{-1}} 2Cu(II)} \quad (8)$$

Záver

Aplikácia EPR techniky spinových lapačov umožňuje sledovať schopnosť študovaných nanoštruktúr generovať reaktívne formy kyslíka v prítomnosti peroxidu vodíka alebo počas fotoexcitácie. Takto získané informácie prispejú k objasneniu zvýšenej antibakteriálnej aktivity pripravených vzoriek na báze $Mg(OH)_2$ a MgO. Predbežné merania potvrdili tvorbu spinového aduktu $^{\bullet}$DMPO-OH vo vodných suspenziách nanoštruktúr [Mg-Cu]$(OH)_2$ a [Mg-Cu]O v prítomnosti peroxidu vodíka. Generované hydroxylové radikály dokážu spôsobiť narušenie štruktúry DNA, proteínov a lipidov v bunke, a tým výrazne prispievať k antibakteriálnej aktivite [Mg-Cu]$(OH)_2$ a [Mg-Cu]O.

Literatúra

[1] A.A. Pilarska, et al., Recent development in the synthesis, modification and application of $Mg(OH)_2$ and MgO, Powder Technology 319, 2017, str. 373-407

[2] X. Pan, et al., Investigation of antibacterial activity and related mechanism of series of nano-$Mg(OH)_2$, AC Appl. Mater. Interfaces 5, 2013, str. 1137-1142

[3] C. Dong, et al., Study on antibacterial mechanism of $Mg(OH)_2$ nanoparticles, Materials Letters 134, 2014, str. 286-289

[4] A.N. Pham, et al., Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production, Journal of Catalysis 301, 2013, str. 54-64

STUDIUM INTERAKCE HUMINOVÝCH LÁTEK S POVRCHOVĚ AKTIVNÍMI LÁTKAMI

Anna Bělušová, Jiří Smilek

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

xcbelusova@vutbr.cz, smilek@fch.vutbr.cz

Úvod do problematiky

V současné době velmi rozšířeného používání tenzidů (povrchově aktivních látek), nejen v zemědělství, je jejich následná přítomnost ve vodách a půdě značně škodlivá a úkol eliminovat tenzidy z nich naléhavý. Zde mohou zastat huminové látky významnou roli, neboť se nabízí využít jejich sorpčních a komplexačních vlastností při čištění odpadních vod i kontaminované půdy a odstraňování polutantů z nich. V poslední době se aktivity výzkumu zaměřují na porozumění interakcí huminových látek s polutanty v půdě a vodě, kde se zmíněné huminové látky přirozeně vyskytují. Nejvhodnějším způsobem je využití látek přírodního charakteru, jako jsou právě uvedené huminové látky k přirozenému řešení tohoto komplexního problému. Výsledky studia tenzidů a jejich chování ve vztahu k huminovým látkám lze považovat i za modelový příklad použitelný v budoucnu, jak nakládat s nežádoucím nahromaděním polutantů (např. léčiv, tenzidů či těžkých kovů) v odpadních vodách, případně i v půdě [1].

Aktuální výstupy z předloženého výzkumu

Uvedený výzkum si klade za cíl detailněji porozumět interakcím mezi huminovými kyselinami (HK), coby hlavní komponentou půdní organické hmoty, a modelovými polutanty v podobě povrchově aktivních látek (tenzidů) prostřednictvím nekonvenčního a originálního spojení dialyzačních a difúzních technik. Protože dialyzační techniky jsou z hlediska studia interakce huminových látek s tenzidy zřídka používány, bylo nutné před vlastními experimenty optimalizovat metody stanovení ionických tenzidů (jako zástupci vybráni kationický Septonex a anionický Dodecylsíran sodný), k čemuž byla použita metoda založená na principu vytvoření barevného iontového páru mezi tenzidem a opačně nabitým barvivem a následná extrakce tohoto páru do organického rozpouštědla. Dialyzační experimenty v difúzních celách byly prováděny s kationaktivním tenzidem Septonexem, u něhož byla očekávána pozitivní interakce s huminovými kyselinami vzhledem k jeho kladnému náboji. Jako zástupci huminových kyselin byly vybrány standardy těchto látek poskytnuté od Mezinárodní společnosti pro huminové látky (IHSS) [2], konkrétně se jednalo o huminové kyseliny (IHSS HK) izolované z Leonarditu (1S104H). Jedním z dílčích cílů předložené bakalářské práce bylo ověření vlivu karboxylových funkčních kyselin na reaktivitu a bariérové schopnosti huminových kyselin. Z tohoto důvodu byly zmíněné standardy modifikovány selektivní methylací karboxylových skupin, (jakožto v literatuře hlavních uváděných funkčních skupin zodpovědných za imobilizaci iontových polutantů), které se již nadále nemohou podílet na interakci s tenzidy [3]. Již z prvních experimentů byl patrný pokles koncentrace Septonexu v čase – tedy jeho přechod přes dialyzační membránu za huminovými kyselinami, což svědčí o pozitivní afinitě huminových kyselin vůči Septonexu. Míra těchto interakcí byla posuzována skrze zdánlivý parametr interakcí δ_{app}, jehož prostřednictvím byl ověřen předpoklad, že IHSS HK reagují se Septonexem více než jejich methylovaná forma MIHSS HK [1].

Poděkování

Tato práce byla podpořena projektem Young Investigator Research Grant poskytnutým Mezinárodní společností pro huminové látky (International Humic Substances Society). Hlavním řešitelem projektu: Jiří Smilek a dále také Centrum materiálového výzkumu na Fakultě chemické, Vysoké učení technické v Brně, reg. č.: LO1211.

Literatura

[1] BĚLUŠOVÁ, A. *Studium interakce huminových látek s povrchově aktivními látkami.* Brno:Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019, 47 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Smilek, Ph.D..

[2] International Humic Substance Society [online]. Denver, Colorado, USA: International Humic Substances Society, ©**2019** [cit. 2019-10-18]. Dostupné z: https://humic-substances.org/

[3] SMILEK, Jiří, Petr SEDLÁČEK, Michal KALINA a Martina KLUČÁKOVÁ. On the role of humic acids' carboxyl groups in the binding of charged organic compounds. *Chemosphere*. **2015**, 138 (November 2015), 503-510.

SLEDOVÁNÍ PRŮBĚHU TRANSESTERIFIKACE POMOCÍ RŮZNÝCH METOD

Anna Straková, Aleš Vávra, Martin Hájek, František Skopal

Univerzita Pardubice, Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2, Česká republika

st51340@student.upce.cz

Úvod

Transesterifikace je reakcí nízkomolekulárních alkoholů a esterů vyšších mastných kyselin, kdy výsledným produktem je bionafta (směs esterů daného alkoholu a vyšších mastných kyselin) a jako vedlejší produkt vzniká glycerol, který má další využití. Tato reakce je rovnovážná a samovolná, ale probíhá velmi pomalu a je zde nutné použit katalyzátor. Podle skupenství lze katalyzátory rozdělit na homogenní, které se nachází ve stejném skupenství jako výchozí látky, a heterogenní, které jsou přítomny odlišném skupenství (obvykle pevném).

V této práci byl jako katalyzátor použit hydroxid draselný, který patří mezi alkalické homogenní katalyzátory. Nejprve dochází k reakci hydroxidu s alkoholem (v tomto případě s methanolem) za vzniku alkoholátu, který je vlastní katalytickou částicí. Výhodou alkalické homogenní katalýzy je přítomnost látek ve stejné fázi a vyšší rychlost reakce, ale dochází zde ke ztrátám bočnou reakcí katalyzátoru s estery za vzniku mýdel.

Průběh reakce je možné sledovat pomocí různých metod využívajících změn vlastností v průběhu transesterifikace. Při disociaci hydroxidu v methanolu dochází k uvolňování iontů (hydroxidových a draselných): je tedy možné sledovat průběh reakce pomocí pH. Díky přítomnost iontů vzniklých disociací sledovat konduktometricky. Lze využít i měření viskozity, protože se olej s vysokou viskozitou mění na estery s nízkou viskozitou. Případně turbidimetricky lze sledovat vizuální změnu reakční směsi.

Experimentální část

Reakční směs byla připravena z řepkového oleje, methanolu a hydroxidu draselného. Olej a methanol byly v optimálním molárním poměru 6:1. Následně byl do připravené reakční směsi za stálého míchání přidáván methanol v nadbytku. Pro měření pH byla použita pH měrná elektroda s ethanolickým roztokem chloridu lithného v ethanolu (1 mol/l) určená pro nevodná prostředí. Specifická vodivost přítomných iontů byla měřena pomocí multimetru s vodivostní celou. Dynamická viskozita byla měřena pomocí rotačního viskozimetru po 90 min reakce při teplotách 10, 25, 40 a 50 °C.

Výsledky a diskuze

Pro ověření přítomnosti hydroxidových iontů v průběhu reakce byla nejprve měřena vodivost současně s pH po dobu 90 minut. Po přidání připraveného methanolátu k oleji došlo k nárůstu pH na hodnotu přibližně 12. V průběhu reakce došlo pouze mírnému poklesu v důsledku vzniku mýdel a OH^- ionty byly přítomny po celou dobu reakce. Současně byla měřena i specifická vodivost, kdy po přídavku methanolátu došlo k výraznému nárůstu a poté okamžitému poklesu vodivosti až na hodnoty odpovídající destilované vodě (cca 2 microS/cm), což indikuje že se téměř žádné ionty

v reakční směsi nenachází. OH^- ionty v roztoku nachází pravděpodobně ve formě micel a nemohou se účastnit reakce. Přítomnost nezreagovaných OH^- byla potvrzena alkalimetrickou titrací pomocí HCl, kdy byla potvrzena přítomnost iontů, která odpovídala 50-60 % z počátečního množství katalyzátoru, tj. více než ½ katalyzátoru zůstává nevyužita. Po snížení množství katalyzátoru na 1/2, zůstává stále přibližně ½ nevyužita.

Při současném měření viskozity a vodivosti byl do reakční směsi po transesterifikaci přidáván methanol v nadbytku, a tím v reakční směsi došlo při určitém molárním poměru methanol:olej ke zvýšení vodivosti a poklesu viskozity, což indikuje rozbití micel. Potřebné množství methanolu pro rozbití micel se liší dle složení reakční směsi, kdy u směsi zreagované dochází k rozbití micel při nižším molárním poměru methanol:olej. Průběh vodivosti i viskozity byl obdobný pro různé teploty, lišilo se pouze množství nadbytečného methanolu potřebné k rozbití micel. Jelikož s vyšší teplotou roste pohyblivost molekul, tak při vyšší teplotě bylo k rozbití micel potřeba menší množství methanolu než u teplot nižších.

Dále byla měřena transmitance a vodivost současně při přídavcích methanolu. Hodnoty transmitance jsou od začátku velmi nízké, jelikož se jedná o heterogenní směs, přesto je možné pozorovat výraznější snížení transmitance ve stejný moment, kdy dojde k nárůstu vodivosti, a tedy i k rozbití micel.

Závěr

Průběh transesterifikace byl sledován pomocí měření pH, vodivosti a zákalu. Konduktometricky bylo zjištěno, že v průběhu reakce dochází k poklesu vodivosti v důsledku vzniku micel. To bylo potvrzeno měřením pH a následnou alkalimetrickou titrací, kdy byla zjištěna přítomnost OH^- iontů, které nebylo možné konduktometricky zaznamenat a reakce se nezúčastnily. Bylo zjištěno, že rozbití micel a uvolnění iontů je možné přidáním nadbytku methanolu. Potřebné množství methanolu se liší u nezreagované a zreagované směsi a při rozdílných teplotách dle reakční kinetiky. Přítomnost micel byla potvrzena i při měření prostupu světla.

Poděkování
Práce vznikla za podpory projektu Univerzity Pardubice SGS 2019_04

PŘÍPRAVA HYDROGELŮ NA BÁZI TRIMETHYLCHITOSANU S PERSPEKTIVOU PRO BIOMEDICÍNSKÉ APLIKACE

Zuzana Bayerová, Jiří Smilek

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

xcbayerovaz@vutbr.cz

Úvod

Velmi diskutovaným tématem poslední doby jsou nosiče léčiv a jejich využití pro cílenou distribuci aktivních látek. Světové firmy se snaží nalézt nejlepší kombinaci lékové formy pro požadovanou distribuci aktivních látek. Tato práce se zabývá konkrétním biopolymerem trimethylchitosanem (TMC), jež by v budoucnosti mohl najít své uplatnění v nosičových systémech na bázi inhalačního podání nebo jako hojící hydrogel.

Cílem předloženého příspěvku je studium interakcí trimethylchitosanu s opačně nabitými látkami s ohledem na jeho potenciální biomedicínské využití. Pro tyto účely jsou využity difúzní procesy v hydrogelových matricích prokazující interakci trimethylchitosanu s opačně nabitými sloučeninami. Byly navrženy jednoduché podmínky, jež co nejdůvěryhodněji simulují přirozené podmínky při prostupu léčiv. Porovnáváním transportních vlastností kladně/záporně nabitých barviv s kladně nabitým trimethylchitosanem v gelu dokážeme posoudit reaktivitu a bariérové vlastnosti tohoto unikátního materiálu. Další stěžejní metodou práce je reologie, jenž zaštiťuje pochopení mechanických vlastností připravených gelů a možnost stanovit jejich ideální metodu přípravy. Kombinací zvolených metod jsme schopni nastínit ideální podmínky pro přípravu gelů na bázi trimethylchitosan se záporně nabitou protilátkou.

Experimentální část

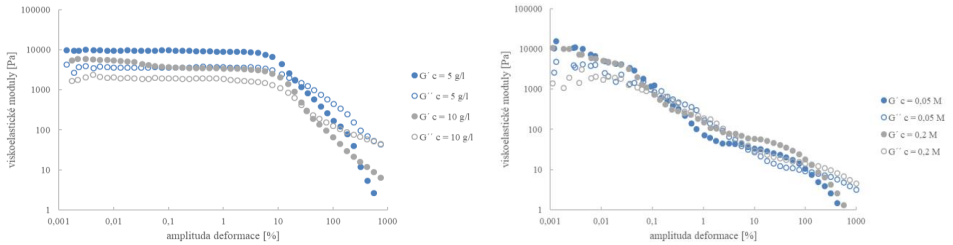
Trimethylchitosan byl připraven organickou syntézou z chitosanu dle literární rešerše [1]. Úspěšná syntéza byla potvrzena charakterizací finálního produktu syntézy pomocí fyzikálně-chemických metod (infračervená spektroskopie, elementární analýza, nukleární magnetická rezonance).

Výsledný produkt byl podroben interakcím se záporně nabitými látkami, jimiž byly dodecylsíran sodný jakožto zástupce anionaktivního tenzidu, alginát coby zástupce přírodního polysacharidu a Chicago Blue jako zástupce anionaktivního barviva. Schopnost interakcí s dodecylsíranem sodným a alginátem byla prokázána tvorbou hydrogelů, které byly následně charakterizovány z hlediska mechanických vlastností pomocí klasických viskoelastických testů na reometru.

Pozitivní afinita trimethylchitosanu vůči organickým barvivům byla zkoumána v podpůrných hydrogelových matricích na bázi agarózy z hlediska změny transportních a bariérových vlastností. Pro názornější posouzení byly vybrány dvě barviva s rozdílným nábojem, do kterých byly ponořeny kyvety s agarózovým gelem a paralelně k tomu byly připraveny agarózové kyvety s přídavkem TMC o koncentraci 1 g/l. Takto byly pozorovány rozdíly difúze bez/s TMC s kladně/záporně nabitým barvivem. Na základě tohoto experimentu jsme schopni posoudit, do jaké míry ovlivňuje přídavek TMC průchod difúzní sondy hydrogelem.

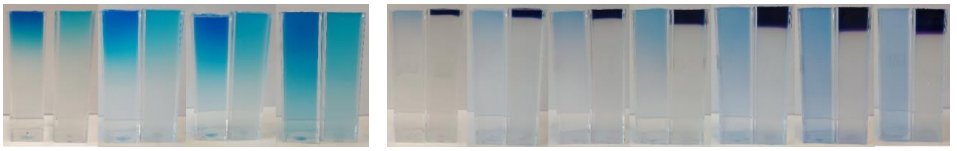
Výsledky a diskuze

Pomocí reologického měření bylo provedeno stanovení viskoelastických vlastností hydrogelů, které mělo vyvrátit nebo potvrdit tvorbu gelu. Díky vzniku hydrogelů na bázi TMC byla potvrzena elektrostatická interakce mezi syntetizovaným TMC a opačně nabitými polysacharidy či tenzidy. *Obrázek* 1 potvrzuje vznik hydrogelů a ukazuje různorodost chování v závislosti na zvolené záporně nabité látce.



Obrázek 1: Amplitudový test pro alginátové (vlevo) a SDS (vpravo) hydrogely s TMC

Transportní a bariérové experimenty ukázaly, jakým způsobem interaguje kladně nabitý TMC v agarózovém gelu za pomoci difúze opačně nabitého barviva dovnitř agarózového hydrogelu obohaceného o TMC. Při pozorování difúze docházelo k tomu, že v kyvetách s kladně nabitým TMC a kladně nabitým barvivem Methylenové modři docházelo k rychlému prostupu kyvetou (viz *Obrázek* 2 vlevo). Naopak u záporně nabitého barviva Chicaga Blue se barvivo zakoncentrovávalo blízko rozhraní kyvety (viz *Obrázek 2* vpravo). V případě kyvet bez přídavku TMC docházelo k mnohem rychlejšímu prostupu obou barviv. Díky tomuto experimentu bylo dokázána interakce na základě kladného náboje zkoumané látky.



Obrázek 2: Difúze Methylenové Modři (vlevo) a Chicaga Blue (vpravo) v čistém agarózovém gelu a s přídavkem TMC (v časech 24, 48, 72, 168, 336, 840 hodin)

Závěr

Trimethylchitosan je ne zcela probádanou látkou s velkým potenciálem v mnoha aplikacích. Díky jeho biokompatibilitě, biodegradabilitě, netoxičnosti a navíc rozpustnosti ve vodě (na rozdíl od prekurzoru v podobě chitosanu) je vhodným kandidátem pro medicínské užití nosiče léčiv. Z příspěvku lze vyvodit, že díky kladnému náboji se jedná o skvělý protipól lékových forem na bázi záporně nabitých polysacharidů či jiných účinných látek. Jeho prostupnost lze pozorovat a kontrolovat dle připravených difúznich kyvet. Navíc dokáže vytvářet hydrogely v kombinaci se zápornými látkami, jak je patrno z reologického měření. V budoucnu by se mohlo jednat o potencionální hydrogelový nosič léčiv.

Literatura

[1] SIEVAL, A.B., M. THANOU, A.F. KOTZE´, J.C. VERHOEF, J. BRUSSEE a H.E. JUNGINGER, 1998. Preparation and NMR characterization of highly substituted N-trimethyl chitosan chloride. *Carbohydrate Polymers*. **36**(2-3), 157-165. DOI: 10.1016/S0144-8617(98)00009-5.

Chemická fyzika

KVANTOVO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM LIEČÍV V CHRONICKEJ MYELOIDNEJ LEUKÉMII

Vanessa Sitárová*, Peter Poliak

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

sitarovavanessa@gmail.com

Úvod

Použitím kvantovo-chemických metód je možné charakterizovať molekulárne vlastnosti liečiv používaných v chronickej myeloidnej leukémii. Chronická myeloidná leukémia predstavuje približne 14% z celkového počtu diagnostikovaných leukémií. Príčinou tohto ochorenia je translokácia génov medzi 9. a 22. chromozómom, čím vzniká tzv. Filadelfský chromozóm. Ten kóduje fúzovaný onkoproteín BCR-ABL1, ktorého hlavnou úlohou je signalizácia na delenie buniek. Zmenou v géne sa delenie stáva neregulovateľné. Ďalšou vlastnosťou tohto proteínu je inhibícia opravných mechanizmov DNA, čím sa zvyšuje pravdepodobnosť vzniku ďalších genetických abnormalít. Začiatkom tohto storočia boli objavené prvé látky schopné inhibovať BCR-ABL1 a potvrdila sa hlavná úloha tohto proteínu vo vývoji chronickej myeloidnej leukémie. Imatinib ako prvý liek zaznamenal účinok u približne 70% pacientov. Prekonať rezistenciu niektorých variantov BCR-ABL1 sa podarilo až ďalším liečivám – dasatinib, nilotinib a bosutinib. Rezistenciu najodolnejšieho variantu charakteristického mutáciou T315I prekonal len ponatinib. Avšak kvôli jeho vysokej cene a množstvu nežiadúcich účinkov vývoj ďalších potenciálnych liečiv stále pokračuje. Medzi jeho nežiadúce účinky patria napríklad porucha srdcového rytmu, infekcia pľúc, zápal pankreasu a môže spôsobiť aj srdcový infarkt. Proteín BCR-ABL1 má dve aktívne centrá, ktoré je možné blokovať pomocou vhodných inhibítorov [1-3].

Použité metódy

Výpočet sa realizoval v programovom balíku Gaussian 16, použitím funkcionálov elektrónovej hustoty B3LYP a M06-2X v báze atómových orbitálov 6-311++G** [4]. Vybrané liečivá sme podrobili konformačnej analýze a určili sme energeticky najvýhodnejšie konformácie ich nenaviazanej formy. Vstupné geometrie sme vygenerovali ako rôzne kombinácie vzájomných orientácií rigidných cyklov molekuly a následne sme ich optimalizovali. Získané konformácie sme porovnali so štruktúrami liečiva viazaného na BCR-ABL1 z PDB databázy [5] z pohľadu energií a strednej kvadratickej odchýlky geometrií (RMSD). Závislosť energie od torzného uhla sme určili optimalizáciou štruktúr s fixovaním sledovaného torzného uhla. Za referenciu bola zvolená konformácia s najnižšou energiou.

Výsledky a diskusia

Porovnanie energií a RMSD ukázalo, že konformácie dasatinibu vykazujú spomedzi všetkých študovaných liečiv najväčšie energetické rozdiely voči referenčnej molekule. Podobný trend sme pozorovali aj pre ponatinib a bosutinib. Oba použité funkcionály poskytli porovnateľné výsledky

s výnimkou nilotinibu, pre ktorý predpovedali rozdielne optimálne štruktúry. Pre túto molekulu sme zároveň pozorovali aj relatívne nízke rozdiely energií jednotlivých konformácií vzhľadom k referencii. Najnižšiu konformačnú variabilitu vykazuje imatinib. Všetky predpovedané konformácie sa výrazne líšia od naviazaného liečiva, čo vypovedá o nevyhnutných konformačných zmenách pri viazaní na aktívne centrum. Vypočítané mapy elektrostatického potenciálu na povrchu molekúl umožňujú určiť potenciálne interakcie medzi liečivom a aktívnym centrom, ktoré sú rozhodujúce pre schopnosť inhibítora viazať sa na aktívne centrum. Sledované vlastnosti závisia aj od molekulového prostredia, ktorého vplyv je možné študovať metódami polarizovateľného kontinua, alebo explicitnou solvatáciou a molekulovou dynamikou. Dáta získané v tejto práci slúžia ako podklad pre ďalšie štúdium vplyvu rozpúšťadla a interakcií s aktívnym centrom.

Záver

Súčasné liečivá používané proti chronickej myeloidnej leukémii vykazujú nezanedbateľnú konformačnú variabilitu. Naviazané štruktúry rôznych liečiv sú vzájomne podobné. Z pohľadu energií je konformačne najrigidnejší dasatinib. Geometricky najmenej variabilný je imatinib. Prezentované výsledky nájdu uplatnenie pri ďalšom kvantovo-chemickom štúdiu týchto molekúl, ich interakcií s aktívnym centrom a pri sledovaní vplyvu rozpúšťadla.

Literatúra

[1] GIBBONS, D. L., PRICL, S., POSOCCO, P., LAURINI, E., FERMEGLIA, M., SUN, H., TALPAZ, M., DONATO, N., QUINTÁS-CARDAMA, A. Molecular dynamics reveal BCR-ABL1 polymutants as a unique mechanism of resistance to PAN-BCR-ABL1 kinase inhibitor therapy, PNAS 2014, vol. 111, no. 9, p. 3550-3555.

[2] SEVERINI, S., MANCINI, M., BAVARO, L., CAVO, M., MARTINELLI, G. Chronic myeloid leukemia: the paradigm of targeting oncogenic tyrosine kinase signaling and counteracting resistance for successful cancer therapy, Molecular Cancer 2018, vol. 17, no. 49.

[3] WYLIE, A. A., SCHOEPFER, J., JAHNKE, W., COWAN-JACOB, S. W., LOO, A., FURET, P. et al. The allosteric inhibitor ABL001 enables dual targeting of BCR-ABL1, Nature 2017, vol. 543, p. 733-737.

[4] FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W.,SCHLEGEL, H. B., et al. Gaussian 16 Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016.

[5] www.rcsb.org
BURLEY, S. K., BERMAN, H. M., et al. RCSB Protein Data Bank: biological macromolecular structures enabling research and education in fundamental biology, biomedicine, biotechnology and energy, Nucleic Acids Research 2019, vol. 47, p. 464-474.

KOORDINAČNÉ ZLÚČENINY TITÁNU VYCHÁDZAJÚCE Z KYSELINY 3-METOXYSALICYLOVEJ, 1,10-FENANTROLÍNU A 2,2′-BIPYRIDÍNU

A. Kováčová[a] a P. Herich[a,b]

[a]Ústav Fyzikálnej Chémie a Chemickej Fyziky, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, SK-81237, Bratislava, Slovenská Republika
[b]Centrálne Laboratóriá, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, SK-81237, Bratislava, Slovenská Republika

e-mailová adresa autora príspevku: xkovacovaa2@stuba.sk

Úvod

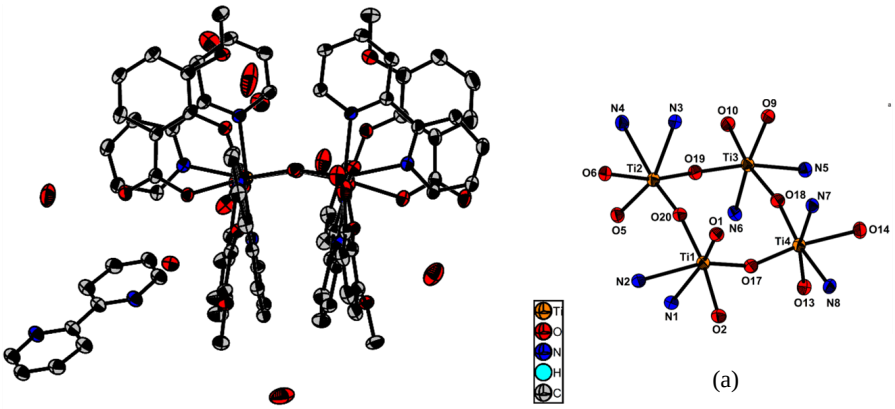
Komplexy titánu sú novou kategóriou potenciálnych protirakovinových látok. Prvé štúdie týchto titánových komplexov kopírovali štvorcovo – planárnu geometriu cis-platinových komplexov. Tieto komplexy vykazujú významnú protirakovinovú aktivitu pre širokú škálu bunkových línií rakoviny [1].

Experimentálna časť

Syntetizovali sme nové komplexy titánu odvodené od kyseliny 3-metoxysalicylovej a N, N-bidentátnych ligandov (ako 1,10-fenantrolín a 2,2′-bipyridín) a butoxidu titánu (IV), kde jednotlivé zložky boli miešané v molárnom pomere 1:1:1 [2]. Tieto komplexy boli pripravené vo forme monokryštálov a pre röntgenoštruktúrnu analýzu boli vybrané vhodné kryštály. Všetky experimenty sa uskutočnili pomocou difraktometra Stoe STADIVARI s detektorom Dectris Pilatus 300 K a so zdrojom röntgenového žiarenia Genix3D Cu HF (Cu-$K\alpha$, λ = 1,54186 Å) pri 100 K za použitia chladenia s otvoreným prietokom dusíka Cobra Oxford Cryosystems. Redukcia dát bola vykonaná pomocou softvérového balíka X-Area (Stoe, 2017) [3]. Kryštálové štruktúry meraných látok boli riešené pomocou programu OLEX2 využívajúceho SHELXT-2015 (na vnútorne fázovanie) a spresnenie pomocou programu SHELXL-2014 metódou najmenších štvorcov na F^2.

Výsledky a diskusia

Podarilo sa pripraviť dva komplexy s 1,10-fenantrolínom a 2,2′-bipyridínom, ktoré kryštalizujú v centrosymetrickej monoklinickej priestorovej grupe $P2_1/c$ (číslo14). Molekulová štruktúra oboch komplexov je až na malé rozdiely podobná. Na každý centrálny atóm viaže dvojica N,N- ligand a kyselina 3-Metoxysalicylová (medzi ktorými sú π-π interakcie) (Obr.1). Molekula sa nedá prehľadne očíslovať, možné to je iba po rozdelení na fragmenty. Prehľadne môžeme očíslovať hlavne vnútornú časť vytvárajúcu deformovaný štvorec s atómami titánu v rohoch a mostíkovými atómami kyslíka v strede strán štvorca. Koordinačný polyéder každého z centrálnych atómov je deformovaný oktaéder (Obr. 1a, detail).



Obr.1: Molekulová štruktúra komplexu (I) $[Ti_4(Bpy)_4(3\text{-}MetSal)_4(\mu_2\text{-}O)_4]$. n Bpy . n H_2O
(a) detail.

Záver

Keďže dosiaľ bolo vynaložené len veľmi málo úsilia na syntézu a použitie komplexov titánu ako chemoterapeutických činidiel, predstavuje to dôležitú oblasť nášho výskumu. Pripravili sme zatiaľ dva nové komplexy titánu. To predstavuje sľubnú vzorku, a naším cieľom je pripraviť celú sériu podobných látok, ktoré by sme plne charakterizovali a neskôr otestovali ich biologickú aktivitu.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou: Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky v rámci Operačného programu výskumu a vývoja pre projekt Univerzitný vedecký park STU Bratislava, ITMS 26240220084, spolufinancovaný Európskym fondom regionálneho rozvoja a tiež s podporou Agentúry pre výskum a vývoj na základe zmluvy č. APVV-15-0079 a Vedeckej grantovej agentúry Slovenskej republiky VEGA (projekt č.: 1/0871/16).

Literatúra

[1] Kaushal, R.; Kumar, N.; Chaudhary, A.; Arora, S.; Awasthi, P. Bioinorg. Chem. Appl. **2014,** 2014, 1–13.

[2] Kucková, L.; Jomová, K.; Švorcová, A.; Valko, M.; Segľa, P.; Moncoľ, J.; Kožíšek, J. Molecules **2015**, 20, 2115–2137.

[3] STOE & Cie GmbH (2016). X-Area 1.76, software package for collecting single-crystal data on STOE area-detector diffractometers, for image processing, scaling reflection intensities and for outlier rejection; Darmstadt, Germany.

FITOVANIE RELATIVISTICKÝCH EFEKTOV DO NERELATIVISTICKEJ VLNOVEJ FUNKCIE

Michal Podhorský

Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, SK 81237 Bratislava

xpodhorskym@stuba.sk

V práci sme použili metódu vlnovej funkcie s röntgenovým obmedzením (XCW) [1], aby sme otestovali možnosť prispôsobenia nerelativistickej vlnovej funkcie relativistickým efektom (vybrali sme molekulu HgH_2) [2], viď obrázok 1.

Metóda XCW kombinuje minimalizáciu energie a minimalizáciu rozdielu medzi referenčnými (F^*) štruktúrnymi faktormi a vypočítanými štruktúrnymi faktormi (F) v Lagrangeovej funkcii [1]:

$$L(c, \epsilon, \lambda) = L(c, \epsilon) - \lambda[\chi^2(c) - \Delta].$$

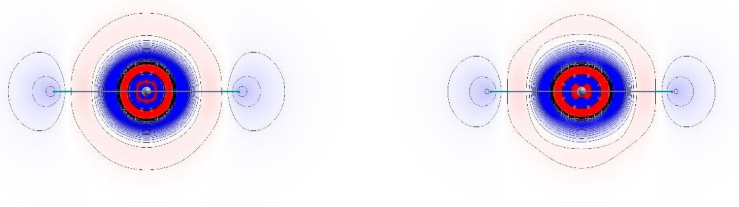
Δ je požadovaná presnosť, λ je parameter obmedzenia a štatistická zhoda χ^2 má tvar:

$$\chi^2 = \frac{1}{N_r - N_p} \sum_h^{N_r} \frac{[F(h) - F^*(h)]^2}{\sigma^2(h)}.$$

N_r je počet štruktúrnych faktorov a N_p je počet nastaviteľných parametrov fitovania použitých v modeli, ktorý je v našom prípade rovný jednej, σ je štandardná odchýlka referenčných štruktúrnych faktorov F^*. Štruktúrny faktor je Fourierova transformácia elektrónovej hustoty periodických / kryštalických systémoch [1]:

$$F(h) = \int_{cell} \rho(r) \exp(2\pi i \boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{B}\boldsymbol{h}) dr,$$

kde $\boldsymbol{B}$ je matica recipročnej mriežky, závisiaca iba od tvaru bunky kryštálovej jednotky a $\boldsymbol{h}$=[h_1,h_2,h_3] sú celé čísla nazývané Millerove indexy, tie popisujú smer rozptýlených röntgenových lúčov.



Obrázok 1: Čisté relativistické efekty (vľavo) a $XCW_{\lambda=60}$ relativistické efekty (vpravo) v HgH_2

Literatúra

[1] Jayatilaka, D.; Grimwood, D. J. Acta Cryst. **2001**, A57, 76-86.
[2] Podhorský, M. Kvantová kryštalografia (Bakalárska práca). STU Bratislava, **2019**.

1-BUTYL-CHINOLINIUM-BROMID JAKO INHIBITOR KOROZE HLINÍKU

Ing. Kristýna Marková, doc. Ing. Šárka Langová, CSc., doc. Ing. Petr Pánek, CSc.

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově-technologická, 17.listopadu 2172/15, Ostrava-Poruba, 708 00

kristyna.markova.st@vsb.cz

Úvod

Hliník má díky své dobré chemické odolnosti a nízké hmotnosti široké využití. Patří mezi nejčastěji používané stavební materiály, má široké uplatnění v elektrotechnice nebo ve formě slitin v leteckém a automobilovém průmyslu. Působením kyslíku v atmosféře se na hliníkových materiálech vytváří zoxidovaná vrstva, která krátkodobě chrání povrch hliníku před korozí. I přesto může hliník korodovat v kyselinách a zásadách.

Iontové kapaliny patří mezi inhibitory koroze a nacházejí stále větší uplatnění pro své vynikající inhibiční vlastnosti. Mezi iontové kapaliny patří i soli na bázi imidazolu nebo chinolinu. Tyto soli se používají jako inhibitory koroze v důsledku přítomnosti skupiny –C=N-. Účinnost inhibice závisí na síle adsorpce. Čím je Gibbsova energie adsorpce zápornější, tím je vyšší inhibiční potenciál.

V této práci byla studována inhibice koroze hliníku v 1 M HCl za použití iontové kapaliny 1-butyl-chinolinium-bromidu, a to elektrochemicky a pomocí hmotnostních úbytků.

Experimentální část

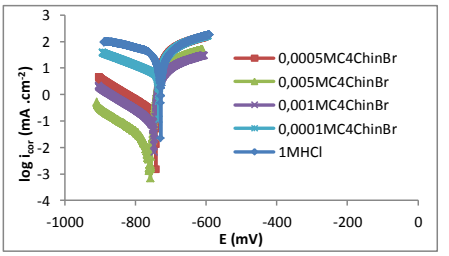
Pro elektrochemická měření byl použit potenciostat – galvanostat VoltaLab VM 40, Radiometer Analytical. Pracovalo se v tříelektrodovém uspořádání, kde pracovní elektrodu tvořil hliníkový drát (99.9), pomocnou elektrodu platinový drát a jako referenční elektroda byla použita argentochloridová Ag/AgCl (3M KCl). Experimenty byly prováděny za atmosférického tlaku a pokojové teploty. Před každým elektrochemickým měřením byla provedena stabilizace systému po dobu 45 minut, což je doba postačující k dosažení stabilní hodnoty OCP. Potenciodynamické polarizační křivky byly zaznamenány v potenciálovém rozmezí od -150 do +150 mV pod a nad hodnotou OCP. Byla použita rychlost polarizace 1 mV/s. Měření hmotnostních úbytků byla prováděna se vzorky připravenými stejným způsobem jako pracovní elektroda. 1-butyl-chinolinium-bromid byl použit v koncentracích 0,0001 M, 0,0005 M, 0,001 M a 0,005 M.

Výsledky a diskuze

c (mol.dm^{-3})	i_{corr} (mA.cm^{-2})	IE (%) Hmotnostní úbytky	IE (%) Elektrochemicky
blank	33,8	-	-
0,0001	5,37	57,1	84,1
0,0005	0,18	75,5	99,5
0,001	0,093	78,9	99,7
0,005	0,011	89,4	99,9

Tabulka 1 Účinnost inhibice koroze hliníku v 1M HCl za přítomnosti 1-butyl-chinolinium-bromidu

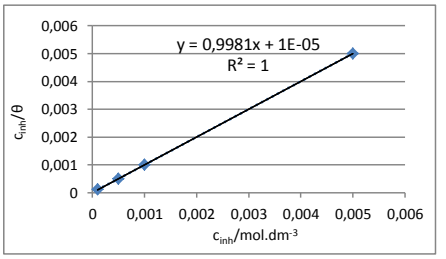
Na obrázku 1 jsou zobrazeny naměřené potenciodynamické polarizační křivky hliníku v 1M kyselině chlorovodíkové bez přítomnosti a s přítomnosti 1-butyl-chinolinium - bromidu. Nejvyšší korozní proudová hustota hliníku byla naměřena bez přítomnosti 1-butyl-chinolinium bromidu. Korozní proudová hustota klesala s rostoucí koncentrací 1-butyl-chinolinium-bromidu (Tabulka 1). Účinnost inhibice (IE) naměřená elektrochemicky byla nejvyšší pro nejvyšší koncentraci 1-butyl-chinolinium-bromidu (0,005 M) a to 99,9%. S klesající koncentraci inhibitoru klesala i účinnost inhibice. Pro koncentraci inhibitoru 0,0005 M až 0,005 M se účinnost inhibice příliš nelišila (Tabulka 1). Gibbsova energie byla vypočítaná z rovnice (1):



Obrázek 1 Potenciodynamické polarizační křivky

$$\Delta G^0 = -R.T.\ln(55{,}55K) \qquad (1)$$

kde R je molární plynová konstanta, T teplota, 55,55 molární koncentrace vody a K rovnovážná konstanta adsorpce, která byla získaná z grafu Langmuirovy izotermy (Obrázek 2), a to z rovnice lineární regrese (úsek na ose y).



Obrázek 2 Langmuirova izoterma

Naměřena účinnost inhibice koroze hliníku z hmotnostních úbytků po sedmi dnech byla nižší než u elektrochemického měření (Tabulka 1). Nejvyšší hodnota účinnosti inhibice byla naměřena pro koncentraci 0,005 M 1-butyl-chinolinium-bromidu. S klesající koncentrací iontové kapaliny účinnost inhibice klesala výrazněji než u elektrochemického měření. Po více než sedmi dnech se hliníkový drát v 1 M HCl bez přítomnosti inhibitoru rozpustil.

Závěr

Bylo zjištěno, že 1-butyl-chinolinium-bromid je vhodný jako inhibitor koroze hliníku v prostředí 1M HCl. Naměřené hodnoty inhibiční účinnosti koroze byly nejvyšší pro koncentraci 0,005M 1-butyl-chinolinium-bromidu. S klesající koncentrací iontové kapaliny klesala účinnost inhibice. Výraznější pokles byl u hodnot naměřených z hmotnostních úbytků. Hodnoty naměřených inhbičních účinností elektrochemicky se v rozmezí koncentrací 0,0005M - 0,005M 1-butyl-chinolinium-bromidu výrazně nelišily. Z grafu Langmuirovy izotermy byla vypočítaná hodnota Gibbsovy energie -37,85 kJ/mol. Výsledek naznačuje, že mechanismus inhibice zahrnuje jak fyzikální adsorpci tak i chemisorpci.

Poděkování

Tato práce byla finančně podpořena Ministerstvem průmyslu a obchodu, projekt č. FV10089, Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektu č. LM2018098. Tato práce byla také financována z projektu Specifický výzkum: SP 2018/79 a SP 2018/60.

Literatura

[1] QURAISHI, M. A., RAFIQUEE, M. Z. A, SADAF KHAN, NIDHI SAXENA. Corrosion inhibition of aluminium in acid solutions by some imidazoline derivatives. *J Appl Electrochem.* 2007. vol. 37, pp. 1153–1162. DOI 10.1007/s10800-007-9379-0.

MOŽNOSŤ LASEROVÉHO CHLADENIA VYBRANÝCH MOLEKÚL A ICH SPEKTROSKOPICKÉ CHARAKTERISTIKY

Andrej Hurajt, Lukáš Félix Pašteka

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

hurajt3@uniba.sk

Úvod

Experimentálne a teoretické práce [1,2] viacerých autorov poukazujú na možnosť efektívneho laserového chladenia monofluoridov a monohydridov prvkov 13. skupiny. Pod pojmom laserové ochladzovanie si možno predstaviť viacero experimentálnych techník, pričom asi najpoužívanejšou technikou je tzv. *Doppler cooling*. Pri Dopplerovom ochladzovaní je frekvencia lasera naladená mierne pod frekvenciu zodpovedajúcu vibronickému prechodu, čo z dôvodu Dopplerovho efektu spôsobí pohltenie väčšieho množstva fotónov, ak sa molekula pohybuje smerom k zdroju žiarenia.

Každá absorpcia resp. emisia fotónu je sprevádzaná zmenou hybnosti, pričom pri absorpcii je táto zmena hybnosti smerovo cielená a pri emisii smerovo náhodná. Takýmto striedaním emisií a absorpcií dochádza k znižovaniu hybnosti, kinetickej energie a teploty.

Z teoretického hľadiska, molekula, ktorá sa javí ako vyhovujúci kandidát pre použitie techniky laserového ochladzovania musí spĺňať niektoré základné kritériá – vhodný prekryv vibračných vlnových funkcií a takmer úplne vertikálny prechod medzi základným a excitovaným stavom, krátka doba života excitovaného stavu, zároveň je nežiaduci výskyt iného elektrónového stavu rušiaceho rýchly optický cyklus excitácií a deexcitácií.

Použité metódy

Výpočty potenciálových kriviek základných a excitovaných stavov sme realizovali v programe DIRAC [3], využitím Fock-space CCSD metódy, pričom sme použili relativistický X2Cmmf *(eXact 2-Component molecular mean field*) hamiltonián a odporúčané Dyallove bázy [4]. Následne sme pomocou Dunhamovho rozvoja z minimálne 15 bodov v oblasti minima daného stavu získali niektoré dôležité spektroskopické konštanty. Výpočty Franckových–Condonových faktorov sme realizovali programom LEVEL 16 [5].

Výsledky a diskusia

V tabuľke 1 vidíme hodnoty vybraných spektroskopických konštánt základného a viacerých excitovaných stavov na úrovni dyall.cv4zp bázy v porovnaní s dostupnými experimentálnymi a teoretickými údajmi pre molekulu GaF. Pozorujeme dobrú zhodu teoretických hodnôt s experimentálnymi hodnotami, pre niektoré konštanty dosahujeme relatívnu chybu menej ako 6%.

Molekulu GaF ako vhodného kandidáta pre laserové ochladzovanie potvrdzujú i diagonálne hodnoty Franckových-Condonových faktorov pre minimálne dva prechody ($C\ ^1\Pi_1 \rightarrow X\ ^1\Sigma^+$, hodnoty f_{00}=0.99, f_{11}=0.98, f_{22}=0.95 a $^3\Pi_1 \rightarrow X\ ^1\Sigma^+$, f_{00}=0.99, f_{11}=0.97, f_{22}=0.97). To, ktorý prechod je pre laserové ochladzovanie vhodnejší, však bude nutné overiť výpočtom doby života

jednotlivých excitovaných stavov. Vzhľadom k tomu, že prechod triplet-singlet je spinovo zakázaný, predpokladáme prechod C $^1\Pi_1 \rightarrow$ X $^1\Sigma^+$ pre laserové ochladzovanie ako vhodnejší.

Tabuľka 1 - Spektroskopické konštanty molekuly GaF.

Ω	R_e (Å)	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e\chi_e$ (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	$D_e \times 10^{-7}$ (cm^{-1})	Ref.
	1,7695	**629,1**	**3,00**	**0,3606**	**0,00280**	**4,74**	FS-CCSD
X $^1\Sigma_{0+}$	1,7744	622,2	3,20	0,3595	0,00286	5,00	Exp. [6]
	1,7680	643,5	2,70	0,3620	-	-	MRCI [2]
	1,7573	**617,9**	**5,64**	**0,3656**	**0,00280**	**5,12**	FS-CCSD
$^3\Pi_{0-}$	1,7400	681,8	4,16	0,3740	-	-	MRCI [2]
	1,7572	**618,1**	**5,64**	**0,3657**	**0,0037**	**5,12**	FS-CCSD
A $^3\Pi_{0+}$	1,7467	663,0	2,18	0,3710	0,0030	-	Exp. [6]
	1,7400	681,8	4,16	0,3740	-	-	MRCI [2]
	1,7566	**618,8**	**5,64**	**0,3659**	**0,0037**	**5,12**	FS-CCSD
B $^3\Pi_1$	1,7444	662,1	1,45	0,3720	0,0030	-	Exp. [6]
	1,7400	682,5	4,18	0,3740	-	-	MRCI [2]
	1,7559	**619,8**	**5,64**	**0,3662**	**0,0037**	**5,11**	FS-CCSD
$^3\Pi_2$	1,7390	683,2	4,19	0,3740	-	-	MRCI [2]
	1,7632	**562,0**	**9,83**	**0,3632**	**0,0051**	**6,07**	FS-CCSD
C $^1\Pi_1$	1,7780	542,3	9,50	0,3720	0,0053	-	Exp. [6]
	1,7710	560,6	22,10	0,3610	-	-	MRCI [2]

Záver

Molekula GaF sa na základe prezentovaných výsledkov zatiaľ javí ako vhodný kandidát pre laserové ochladzovanie. V ďalšom pokračovaní práce by sme chceli vypočítať hodnoty prechodových dipólových momentov a doby života excitovaných stavov, rovnako by sme sa chceli zamerať i na fluoridy a hydridy „ťažších“ prvkov 13. skupiny.

Literatúra

[1] Hunter L. R.;Peck S. K.;Greenspon A.S.;Saad Alam S.; DeMille D. Phys. Rev. A **2012**, 85, 2511 – 2518

[2] Gao, Y.F.; Gao T. Phys. Chem. Chem. Phys. **2015,** 17, 10830–10837

[3] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC18 **2018**, Saue T. et al.

[4] Dyall K. G.; Theor. Chem. Acc. **2006**, 115, 441 - 447

[5] Le Roy, R. J.; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **2017**, 186, 167–178

[6] K.P. Huber, G. Herzberg (1979) Constants of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Company Inc., New York, USA, p. 502

LOKALIZOVANÁ *IN VIVO* ^{1}H MRS PRI SKÚMANÍ NEURODEGENERÁCIE A NÁSLEDNEJ TERAPII NA ANIMÁLNOM MODELI

Marianna Maková, Svatava Kašparová

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

mariannamakova96@gmail.com

Úvod

Neurodegeneračným chorobám súvisiacich s demenciou je dnes venovaná mimoriadna pozornosť, pretože pre neustále rastúci výskyt týchto chorôb predstavuje celosvetový sociálny problém. Alzheimarova choroba (AD), resp. jej sporadická forma je najrozšírenejším typom demencie. Je to pomaly sa vyvíjajúce degeneratívne ochorenie mozgu, ktoré spôsobuje okrem iného aj metabolické zmeny, čo následne vedie k nevratnému poškodeniu nervových vlákien a nervových buniek, pričom postupne dochádza k ubúdaniu mozgovej hmoty. V súčasnosti dôležitým cieľom vedcov je odhaliť počiatočné štádiá AD, t.j. nájsť vhodný biomarker, ktorý by dokázal jednoznačne potvrdiť nastupujúcu neurodegeneráciu, pretože len v ranných štádiách je možné túto pomaly postupujúcu degeneráciu mozgu zastaviť vhodne zvolenou terapiou.

Predmetom tejto štúdie je hodnotenie metabolických zmien v dôležitom regióne mozgu, ktorý je zodpovedný za pamäť a učenie – hipokampe prostredníctvom analýzy spektrálnych dát nameraných pomocou *in vivo* lokalizovanej vodíkovej magnetickej rezonančnej spektroskopie (MRS). Neurodegeneráciu mozgu sme simulovali, tzv. modelom postupného starnutia mozgu (age – relate dementia) [2] [3] a takto navodenú AD sme liečili antidiapetickým liekom Metformínom, kde sme sa snažili poukázať na spojitosť tejto choroby s diabetom typu 2. Ďalej sme sa snažili zistiť, či pri neurodegenerácii mozgu v skorých štádiách dochádza k zmene v koncentráciách niektorých dôležitých cerebrálnych metabolitov, a či aplikácia Metformínu reflektuje spätné metabolické zmeny.

Experimentálna časť

In vivo MRS sa vykonávala na 4,7T magnete. Pri meraní sa využíval, tzv. duálny systém cievok (objemová cievka na excitáciu a povrchová na prijímanie signálu MR). Lokalizované ^{1}H MR spektrá boli získané z oblasti ľavého hipokampu z elementárneho objemu (3x3x4 mm) pomocou sekvencie SPECIAL [1]. Parametre použité pri tomto meraní: TE 4,7s, TR 3000ms, 8 blokov po 64 skenov (počet opakovaní 512). Súčasťou tejto sekvencie je saturácia vody pomocou sekvencie VAPOR. Merania *in vivo* ^{1}H MRS na animálnych modeloch sme vykonávali pred aplikovaním a po aplikovaní látok jednotlivým skupinám. Získané ^{1}H MR spektrá boli vyhodnotené dvoma nezávislými kvantifikačnými softvérmi – manuálnym programom jMRUI (Java-based Magnetic Resonance User Interface) a komerčným plne automatickým programom LCModel (Linear Combination Model).

Animálny model (trojmesačné potkany kmeňa Wistar) použitý na simuláciu sporadickej formy AD bol vykonaný subkutánnou aplikáciou látok experimentálnym potkanom, každodenným podávaním D – galaktózy a Metformínu, pričom zvieratá boli rozdelené do 4 skupín. Prvá kontrolná

skupina aplikovaná fyziologickým roztok o množstve 120ml po dobu šiestich týždňov. Druhá skupina s modelovanou metabolickou demenciou (ktorou sme simulovali sporadickú demenciu Alzheimerovho typu) aplikovaná D-galaktózou o množstve 150mg/deň po dobu prvých 3 týždňov, neskôr zvýšená dávka na 220mg/deň. Tretia kontrolná skupina Metformín aplikovaná liečivom Metformín (liečivo na liečbu cukrovky - diabetes) o množstve 200mg/deň po dobu šiestich týždňov. Štvrtá liečená skupina s modelovanou metabolickou demenciou aplikovaná D-galaktózou 150mg/deň po dobu 3 týždňov, potom sa dávka zvýšila na 220mg/deň a zároveň liečivom Metformín o množstve 200mg/deň po dobu šiestich týždňov.

Výsledky a diskusia

Lokalizovaná ^{1}H MRS v špecificky vybranom regióne mozgu hipokampe nám pri 4,7T magnete umožňuje namerať a kvantifikovať len niekoľko cerebrálnych metabolitov, t. j. cholín (Cho), kreatín (Cr), glutamát (Glu), glutamín (Gln), myo-inozitol (m – Ins), N – acetylaspartát (NAA), kreatínfosfát (PCr), taurín (Tau). V našej analýze sme vyhodnocovali len relatívne koncentrácie týchto metabolitov vzhľadom k celkovému kreatínu (Cr+PCr).

Výsledky analýz pomocou dvoch kvantifikačných softvérov ukázali, že v D-galaktózovej skupine neuronálny marker NAA sa neznížil, zostal nezmenený. NAA nachádzajúci sa v neurónoch aj v ich výbežkoch je v zdravej mozgovej kôre úmerný hustote týchto neurónov, a preto je ukazovateľom už postupujúcej neurodegenerácie a pokročilých štádií. Toto zistenie by mohlo signalizovať, že animálne modely mali neurodegeneráciu mozgu len v skorých štádiách, nie tých pokročilých. Korelujúce zmeny v oboch softvéroch sme zistili aj pri neurotransmiteri glutamáte. Marginárne zvýšenie tohto neurotransmiteru je spojené so zvýšenou úzkosťou v správaní sa zvierat, a tento fakt je tiež typický u ľudí pre skoré štádia dementných stavov. Myo-Ins je mozgový osmolyt, ktorý sa prevažne nachádza v tkanive glia a mohol by reflektovať napr. tkanivový neurozápal. Z literatúry je známe, že práve koncentrácia myo-inositololu sa signifikantne zvyšuje v skorých štádiách AD, čo koreluje s našimi výsledkami, pretože signifikantný nárast tohto cerebrálneho metabolitu sme zaznamenali v softvéri jMRUI a marginárny nárast v LCModeli. Jedinou nezhodou medzi oboma softvérmi je signifikantné zvýšenie cholínových rezonancií, ktoré sme zaznamenali len v LCModeli. Zmena tohto metabolitu je príznačná pre vaskulárnu formu demencie.

V skupine Metformín sme nezaznamenali žiadne signifikantné zmeny v koncentráciách sledovaných metabolitov, takže toto liečivo nespôsobuje žiadne preukázateľné zmeny v metabolitoch. V liečenej skupine sme takisto nezistili nijaké zmeny v koncentráciách cerebrálnych metabolitov, čo znamená, že antidiapetikum metformín má priaznivé účinky na počiatočné štádia degenerácie mozgu a dokáže ochrániť pred negatívnym vplyvom D-galaktózy, pretože hodnoty koncentrácií sa vrátili k norme.

Záver

Záverom konštatujeme, že *in vivo* ^{1}H MRS technika 4,7T sa výborne osvedčila v štúdiu tejto problematiky, MRS je dostatočne citlivá na detekciu koncentračných zmien metabolitov v mozgu na metabolické zmeny. D – galaktózovej skupine bola namodelovaná AD v skorých štádiách, čo sa nám potvrdilo aj s *in vitro* testami a behaviorálnymi testami. Antidiapetické liečivo Metformín dokázalo zvrátiť zmeny, ktoré nastali každodenným aplikovaním D – galaktózy, takže spojitosť medzi AD a diabetom 2. typu sme potvrdili.

Poďakovanie

Táto práca vznikla za podpory grantu: APVV 15-0077 a VEGA 1/0415/16 .

Literatúra

[1] Mlynárik, V.; Gambarota, G.; Frenkel, H.; Gruetter, R. Magnet Reson Med 2006 56:965-970

[2] Dalia K. Mostafa, Cherine A. Ismail, Doaa A. Ghareeb, Psychopharmacology 2016; 233 (July): 2513–2524

[3] Jian J., Sun W. Lim, Long J., Ji H. Yu, Hyun S. Kim, Byung H. Chung, Chul W. Yang, Nephrology Korean J Intern Med 2017; 32 (2): 314-322

REAKČNÁ SIEŤ DIMETYLBULVALÉNU A POPULÁCIA JEHO IZOMÉROV

Ádám Lévárdi, Lukáš Félix Pašteka

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4

l.adam1997@gmail.com

Úvod

Bullvalén je molekula s chemickým vzorcom $C_{10}H_{10}$, ktorá je schopná spontánne sa premieňať medzi rovnocennými štruktúrami: počet možných tautomérov bullvalénu s desiatimi rôznymi polohami je 1 209 600 [1].

Substituované bullvalény sa môžu spontánne preusporiadať a môžu existovať ako zmes mnohých štruktúrne odlišných izomérov. S rastúcim počtom substitúcií sa bullvalénový systém stáva zložitejším. Monosubstituovaný bulvalén má iba 4 možné štruktúrne izoméry a s 10 rôznymi substituentmi až 1 290 600 možných izomérov.

Premenu izomérov bullvalénu možno opísať pomocou reakčnej siete. Na vytvorenie reakčnej siete sme najskôr konvertovali naše bullvalénové izoméry na číselné kódy [2]. Každý izomér bullvalénu je kódovaný ako 10-ciferné číslo predstavujúce 10 atómov uhlíka v bullvalénovom jadre. Nesubstituované uhlíky sú vyjadrené 0. Kódy čítané zľava doprava, prvých 9 číslic kód pre tri ramená trisvinylcyklopropánu a 10. číslica kódujú uhlík metínu. Každý bullvalénový izomér môže byť predstavovaný tromi ekvivalentnými kódmi, pričom numericky najmenší kód je vybraný tak, aby reprezentoval izomér.

Našou prácou bolo určiť energiu všetkých izomérov dimetylbulvalénu a prechodných stavov, poskladať reakčnú sieť a vypočítať Boltzmannovu distribúciu a porovnávať s experimentom.

Metodológia

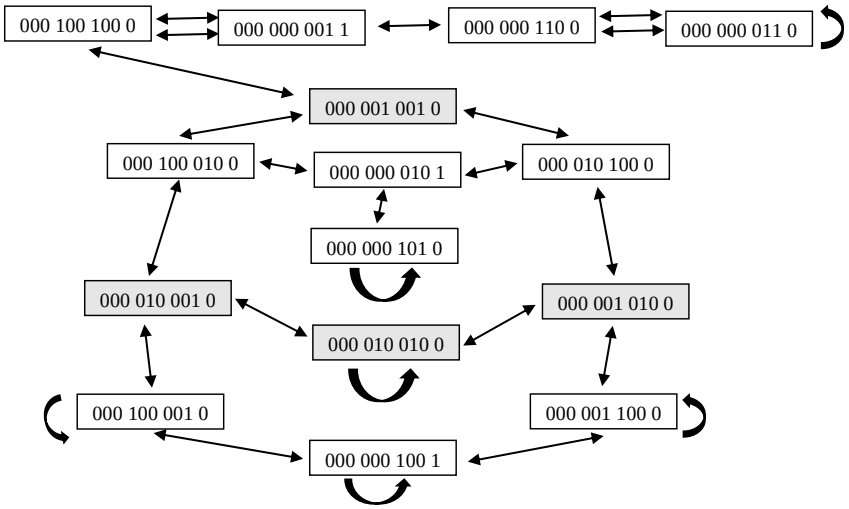
Bullvalén s dvoma identickými substituentami nadobúda 15 štruktúrnych izomérov navzájom prepojených 25 prechodnými stavmi. Štartovacie geometrie jednotlivých izomérov a prechodných stavov sme konštruovali v programe MOLDEN [3]. Následne sme geometrie optimalizovali a energie všetkých štruktúr počítali v programe GAUSSIAN [4] s metódou funkcionálu hustoty (DFT) [5]. Z relatívnych energií sme vypočítali Boltzmannove distribúcie podľa vzťahu

$$P = e^{-\frac{E}{RT}}$$

a tieto teoretické hodnoty sme porovnali s experimentálnymi výsledkami získanými z NMR spektier [6].

Výsledky a diskusia

Reakčná sieť dimetylbullvalénu je zobrazená na Obr. 1. Teoretické a experimentálne [6] energie E_{rel} a populácie P pri teplote -60 °C pre 3 energeticky najnižie izoméry sú zhrnuté v Tab. 1. Priemerná absolútna chyba E_{rel} voči experimentu je 0,33 kJ/mol.



Obr. 1.: Reakčná sieť dimetylbullvalénu. Dominantné izoméry sú vyznačené sivou farbou.

Tab.1.: Teoretické a experimentálne energie a populácie troch dominantných izomérov dimetylbullvalénu. Enantioméry chirálneho izoméru (*) sú zlúčené.

izomér	teória		experiment [6]	
	E_{rel} (kJ/mol)	P	E_{rel} (kJ/mol)	P
000 001 001 0	0	38%	0	35%
000 001 010 0 *	0,73	50%	0,60	50%
000 010 010 0	2,02	12%	1,50	15%

Záver

Pre zvolený systém, dimetylbullvalén, sme dosiahli dobrú zhodu s experimentom a otestovali tak vhodnosť zvolenej metodológie. V budúcnosti je naším cieľom generovať štruktúrne kódy, geometrie ako aj vstupné súbory pre výpočty automaticky na základe informácií o susbtituentoch za pomoci počítačového algoritmu.

Literatúra

[1] A. Ault, J. Chem. Ed. **2001**, 78, 924-927
[2] O. Yahiaoui, L. F. Pašteka, B. Judeel, T. Fallon, Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, 57, 2570-2574
[3] G.Schaftenaar, J.H. Noordik, J. Comput.-Aided Mol. Design **2000**, 14, 123-134
[4] M. J. Frisch, *et al.*, Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**
[5] C. J. Cramer, Essentials of Computation Chemistry: Theories and Models **2004**, pp. 596, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England,
[6] K. Sarma, W. Witt, G. Schröder, Chem. Ber. **1986**, 119, 2339-2349

VYUŽITIE ZOBRAZOVANIA TENZORA DIFÚZIE PRE CHARAKTERIZÁCIU PORANENIA MIECHY POTKANA

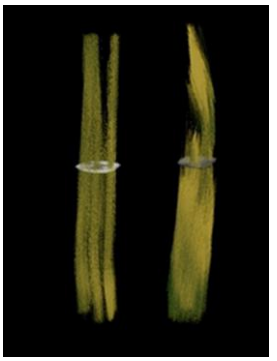
Bc. Zuzana Kodadová
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 2102/9, 812 37 Bratislava
kodadova.zuzka@gmail.com

Úvod

Poranenie miechy je častým dôvodom ochrnutia alebo straty citlivosti. Rozsah poškodenia resp. výsledný klinický stav je závislý od mnohých faktorov, z ktorých najzávažnejší je pravdepodobne miera integrity bielej hmoty[1]. Zobrazovanie difúzneho tenzora pomocou magnetickej rezonancie (DTI) je neinvazívna metóda, ktorá je schopná charakterizovať tkanivá s vláknitou štruktúrou. V tejto pilotnej štúdii sme sa preto pokúsili použiť metódu *in vivo* DTI na charakterizáciu tkaniva bielej hmoty v experimentálnom modeli kontúzneho poškodenia miechy potkana[2].

Praktická časť

Techniku DTI sme použili v pilotnej štúdii kontúzneho poškodenia miechy sme na skupine potkanov (N=2). Poškodenie miechy sme kvantifikovali pomocou štyroch parametrov: frakčná anizotropia (FA), priemerná difúzivita (MD), axiálna difúzivita (AD) a radiálna difúzivita (RD) v segmente miechy s dĺžkou 2 cm. Výrazné zmeny v parametroch sme pozorovali v epicentre lézie a v menšej miere v jej okolí v porovnaní s kontrolnou vzorkou. 3D vizualizácia poškodených vlákien a stanovenie parametrov FA, MD, AD, RD boli realizované pomocou programu DSI studio[3].



Obr. 1: Vizualizácia miechy kontrolného potkana (vľavo) a potkana s kontúznym poškodením (vpravo) .

Záver

Metóda DTI bola použitá na charakterizovanie a kvantifikáciu poškodenie miechy na skúšobnej vzorke zvierat. Následne bude metóda DTI použitá na väčšej skupine zvierat pri testovaní nových terapeutických postupov.
Metóda DTI je zdá sa perspektívna metóda, ktorá môže pomôcť pri identifikácii rozsahu poranenia miechy a pri vyhodnocovaní jeho priebehu v čase, čím môže prispieť ku úspešnej liečbe.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou APVV 15-0613.

Použitá literatúra:

[1] Fawcett, J. W. Recovery from Spinal Cord Injury: Regeneration, Plasticity and Rehabilitation. *Brain*, **2009**, *132* (6), 1417–1418. https://doi.org/10.1093/brain/awp121.
[2] Vanický, I.; Urdzíková, L.; Saganová, K.; Cízková, D.; Gálik, J. A Simple and Reproducible Model of Spinal Cord Injury Induced by Epidural Balloon Inflation in the Rat. *J. Neurotrauma*, **2001**, *18* (12), 1399–1407. https://doi.org/10.1089/08977150152725687.
[3] Yeh, F. C.; Verstynen, T. D.; Wang, Y.; Fernández-Miranda, J. C.; Tseng, W. Y. I. Deterministic Diffusion Fiber Tracking Improved by Quantitative Anisotropy. *PLoS One*, **2013**, *8* (11), 1–16. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0080713.

Chemické a biochemické inžinierstvo

BIOTECHNOLOGICKÁ PRODUKCIA CYKLOHEXANÓN MONOOXYGENÁZY

PATRIK CABADAJ, VIERA ILLEOVA

Ústav Chemického a Enviromentálneho Inžinierstva, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie, Slovenská Technická Univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

cabadajpatrik@gmail.com

Úvod

Cyklohexanón monooxygenáza (skr. CHMO) je enzým na báze flavoproteínov, ktorý patrí do skupiny Bayer-Villigerových oxygenáz. Produktom týchto reakcií sú laktóny, ktoré vznikajú zaraďovaním jedného atómu kyslíka do uhľovodíkového cyklu. [1]

Biotechnologická produkcia chemických špecialít sa stáva čím ďalej populárnejšou a rozšírenejšou témou pre výskum. Vo všeobecnosti ide o produkciu chemických látok, ktoré nevyžadujú špecifické mechanizmy syntézy, ako aj drahé chemikálie. Biotransformácie sú často procesy s výrazne vyššou selektivitou produktu ako aj výťažnosťou v porovnaní so syntetickými procesmi, závisí to však od produkčného kmeňa. Tento fakt má za následok nižšiu ekonomickú náročnosť procesov. Preto ako prvý krok v biochemických procesoch je cieľom produkcia biomasy, ktorá ďalej produkuje aktívny enzým do biosyntézy. V tejto práci sme sa zaoberali kultivačnými a produkčnými podmienkami rekombinantného kmeňa *Eschericia coli* vo vsádzkovom a prítokovom systéme. Experimentálne dáta sme následne porovnali s matematickým modelom, vyhodnoteným v programe MATLAB. Prírastok biomasy dôsledkom prítoku v čase sme modelovali podľa rovnice 1:

$$\frac{\partial c_X}{\partial t} = c_X \left(\mu - \frac{\dot{F}}{V_L}\right) \quad (1)$$

kde c_X je aktuálna koncentrácia biomasy v systéme, μ je rastová rýchlosť buniek, F je hmotnostný tok roztoku glukózy a V_L je objem v nádobe, ktorý sa časom mení.

Experimentálna časť

Rast biomasy sme rozdelili do dvoch fáz v troch štúdiách. V prvej fáze rastu sme sledovali naočkovanú kolóniu v Lysogeny Broth (LB) médiu po dosiahnutie stacionárnej fázy rastu. V druhej fáze rastu sme sledovali rast buniek v Terrific Broth (TB) médiu po naočkovaní inokula v pomere 5% V/V. Rovnako sme postupovali vo všetkých troch prípadoch.

V štúdii číslo jeden sme produkciu buniek uskutočnili vsádzkovo v bankách a sledovali rast v biomasy. V druhej štúdii sme po ôsmich hodinách kultivácie v dvoch bankách, začali periodicky dávkovať roztok glukózy s koncentráciou 80 g l^{-1} do jednej banky a periodicky dávkovali roztok TB média s koncentráciou glukózy 80 g l^{-1} do druhej banky, pričom sme

sledovali hodnotu pH a koncentráciu glukózy v systéme. Týmto sme študovali vplyv pH, a teda koncentráciu vzniknutej kyseliny octovej, na inhibíciu rastu buniek v bankách.

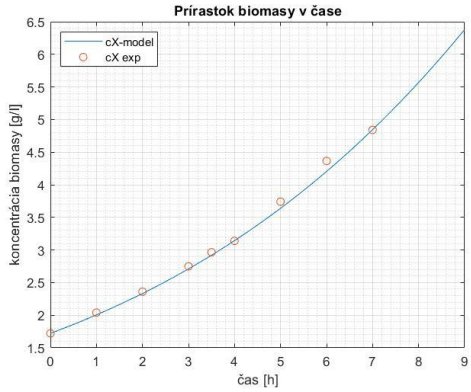
Tretiu štúdiu sme uskutočnili vo fermentore s objemom 2 l. Týmto experimentom sme sledovali rast biomasy v TB médiu vo vsádzke a po ôsmich hodinách sme do tohto vsádzkového systému začali kontinuálne privádzať roztok glukózy s koncentráciou 80 g l^{-1}.

Výsledky a diskusia

Tabuľka č. 1: Výsledné koncentrácie biomasy v daných štúdiách

Experiment	vsádzka- banka	prítok glukózy-banka	prítok TB-banka	prítok glukóza-fermentor
výsledná koncentrácia biomasy [g l^{-1}]	1,5764	3,8977	3,3325	4,8411

Predpokladali sme, že výsledkom prvej štúdie bude koncentrácia biomasy najnižšia, nakoľko ide o vsádzkový systém. Po minutí zdroja uhlíka, v tomto prípade šlo o glycerol, rast nášho produkčného kmeňa v TB médiu dosiahne stacionárnu fázu. V porovnaní s prítokovým systémom, ktorý sme použili v štúdií dva a tri je toto množstvo menšie ako polovica. Najvyššiu koncentráciu buniek sme očakávali v štúdii číslo tri, pretože tento systém prebiehal vo fermentore s objemom 2 l, v ktorom sa regulovala hodnota rozpusteného kyslíka v suspenzií. Automatizovaný bol taktiež prítok glukózy a regulovala sa aj hodnota pH čím sme potláčali, respektíve neutralizovali vytvorenú kyselinu octovú zásadou, ktorá ma na rast biomasy inhibičné účinky. Faktory, ktoré ovplyvňujú rast biomasy alebo aktivitu CHMO sú v širšom poňatí plánom do budúcich prípadových štúdií.



Obrázok č.1: Porovnanie matematického modelu s experimentálnymi údajmi z tretej štúdie

Záver

Experimentálne sa nám podarilo potvrdiť naše očakávania zo všetkých prípadových štúdií pri rovnakých kultivačných podmienkach. Zo spomenutých experimentov sme vykonali taktiež experiment na overenie aktivity CHMO, ktorý v spomenutých experimentoch preukázal vhodnú aktivitu v reakcií so substrátom.

Literatúra

[1] Donoghue NA, Norris DB, Trudgiôô PW (1976). The purification and properties of cyclohexanone pxygenase from *Nocardia globerula* CL1. *European Journal of Biochemistry, 63,* 175-192

Poďakovanie

Práca vznikla s finančnou podporou grantu APVV 15-0227. Agentúry na podporu výskumu a vývoja Ministerstva školstva Slovenskej republiky. Poďakovanie patrí taktiež Ing. Viere Illeovej, PhD. za odborný dozor a rady.

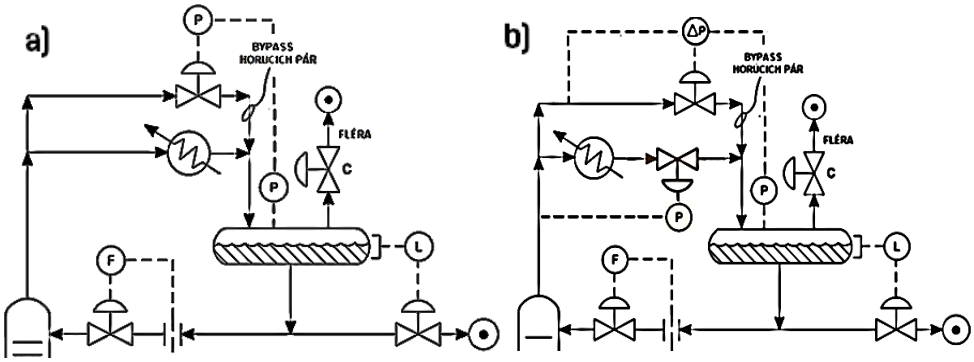
ÚPRAVA REGULÁCIE TLAKU REKTIFIKAČNEJ KOLÓNY S OBTOKOM HORÚCICH PÁR

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

Rektifikácia je najčastejšie používanou separačnou metódou v prostredí rafinérie. Manipuláciou s materiálovou a entalpickou bilanciou deliaceho procesu vieme dosahovať potrebnú čistotu separovaných zložiek, požadovanú normou kvality. Na deliaci proces vplýva značný počet premenných veličín, ako napr. intenzita ohrevu, zloženie a teplota nástreku, prietok chladiaceho média, atď. Konštantnosť kvality produktov zabezpečuje riadiaci systém rektifikačnej kolóny. Medzi najčastejšie regulované veličiny patrí teplota, tlak, hladina kvapaliny a prietok [1]. Z hľadiska stabilnej regulácie je udržiavanie konštantného tlaku v kolóne dôležitý prevádzkový parameter. Zmenou tlaku sa mení teplota varu separovaných zložiek, výkon varáka a kondenzátora, relatívna prchavosť zložiek. Náhly nárast teploty varu môže vyvolať slzenie etáže, kedy sa prchavejšie zložky dostávajú do zvyšku. Náhly pokles teploty varu môže zapríčiniť intenzívnejší var a bublanie, čo podnecuje tvorbu peny. Indikuje to obsah menej prchavých látok na vyššej etáži, čo zhoršuje čistotu destilátu. V separačnej časti alkylačnej jednotky vo firme SLOVNAFT, a.s. sa v rektifikačnej kolóne debutanizér delí n-bután od alkylátu. Riadiaci systém na hlave oboch kolón je založený na obtoku (bypassovaní) horúcich pár z hlavy. Také zapojenie podľa Obr.1 a), je výhodné, nakoľko nie je potrebné skondenzovať celý objem pár z hlavy, ale iba určitú časť. Pri dimenzovaní kondenzátora sa tým šetrí potrebná teplovýmenná plocha, tzv. steel work.



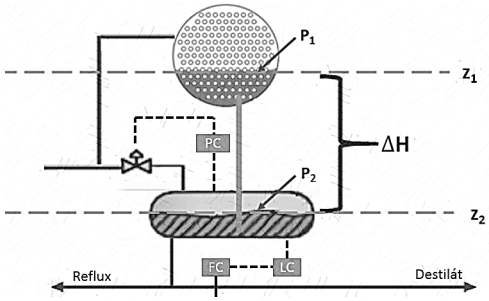
Obr. 1: a) Aktuálne riadenie tlaku v rektifikačnej kolóne debutanizér b) Navrhovaná zmena v regulácií

Dôležitú úlohu v tejto regulácií má regulačný ventil umiestnený na bypassovom potrubí. Ak je tlak v kolóne nízky, otváraním bypassového ventilu sa vpustia horúce pary priamo do refluxnej nádrže, čím sa v nej zvýši tlak a teplota. Zvýšeným tlakom v refluxnej nádrži sa hladina kvapaliny v kondenzátore posúva vyššie. To má za následok to, že menej rúrok je vystavených kondenzácií pár, teda klesá miera kondenzácie. Pomalšia kondenzácia spôsobuje nárast tlaku v kolóne na požadovanú hodnotu. Naopak, zatváraním bypassového ventilu klesne hladina v kondenzátore, viacej rúr s chladiacou vodou je vystavených kondenzácií a tlak v refluxnej nádrži klesne. V zhrnutí, tlak v kolóne sa reguluje zaplavovaním teplovýmennej plochy v kondenzátore, čím sa mení rýchlosť kondenzácie a dosahuje žiadaná hodnota tlaku.

Pri aktuálnom prevádzkovaní kolóny sa však prejavuje častá fluktuácia tlaku. Analýzou dát sa zistilo, že regulačný ventil debutanizéra, ktorý je umiestnený na obtoku kondenzátora, pracuje vo viac ako 75% prípadoch v krajných polohách. Je buď úplne otvorený, alebo úplne uzavretý, z čoho vyplýva, že nezvláda svoju úlohu regulovať a je poddimenzovaný. Preto riadiaci systém tlaku nie je schopný reagovať na skokovú zmenu premenných veličín. Keď už je veľmi ťažké dosiahnuť požadovanú hodnotu tlaku v kolóne, napr. pri veľkom výkyve parametrov prichádzajúcej ohrevnej vodnej pary do varáka, vonkajší operátori sú nútení zasiahnuť do konštantného prietoku chladiacej vody na vstupe do kondenzátora. Tým sa mení chladiaci výkon kondenzátora a rýchlejšie sa dosiahne požadovaná zmena. Takýto neštandardný zásah je potrebné vykonať aj niekoľkokrát za deň, aby sa dodržala norma kvality produktov a aby sa predišlo fluktuácií tlaku.

Kondenzátor sa nachádza nad refluxnou nádržou vo výške ΔH. Ak sa má hladina v kondenzátore zvýšiť, kvapalina ešte musí prekonať energiu, ktorá vyplýva z rozdielu hladín, ako tomu je na Obr.2. Tým, že obtokový ventil nedokáže zabezpečiť potrebné množstvo horúcich pár do refluxnej nádrže, ktorým by zvýšil tlak, tak sa nedosahuje požadovaná elevácia v kondenzátore.

Navrhlo sa preto nasledovné dočasné riešenie: Podľa otvorenia ventilu na bypassovom potrubí sa bude regulovať hladina kvapaliny v refluxnej nádrži. V prípade, ak bude bypassový ventil zatvorený, čo indikuje vysoký tlak, hladina v refluxnej nádrži klesne vypustením destilátu a zväčší sa ΔH, čím sa rýchlejšie ustáli nová rovnováha, lebo sa rýchlejšie zníži hladina v kondenzátore. Ak bude bypassový ventil otvorený, teda tlak v kolóne je potrebné zvýšiť a dvihnúť hladinu v kondenzátore, hladina v refluxnej nádrži sa zdvihne zamedzením prietoku destilátu a zníži ΔH pre rýchlejšie ustálenie vyššej hladiny v kondenzátore.



Obr. 2: Vylepšenie regulácie tlaku zmenou hladiny v refluxnej nádrži

Ako najvhodnejšie definitívne riešenie sa ukazuje mať regulačný ventil na oboch potrubiach, podľa Obr.1 b). Hlavný regulátor tlaku v kolóne bude umiestnený za kondenzátorom, kým obtokový ventil bude regulovať tlak v refluxnej nádrži podľa ΔP na hlave a v refluxnej nádrži. Tieto dva regulátory budú navzájom interagovať. Keď tlak v kolóne narastie, otvorí sa regulačný ventil pod kondenzátorom. Zvýši sa prietok pár z hlavy do kondenzátora, hladina v kondenzátore klesne. Rýchlosť kondenzácie sa navýši. Tlak v kolóne sa vráti sa požadovanú hodnotu. Regulačný ventil ΔP na obtokovom potrubí zachytí prudkú zmenu tlaku medzi hlavou kolóny a refluxnou nádržou a otvorí, čím dorovná tlak v refluxnej nádrži. Naopak, ak tlak v kolóne klesne, regulačný ventil v kondenzátore zatvorí a zníži sa rýchlosť kondenzácie. Túto zmenu tlaku medzi hlavou kolóny a refluxnou nádržou zachytí ΔP regulačný ventil na bypassovom potrubí a taktiež uzavrie [2-4].

Poďakovanie: Týmto sa chcem poďakovať MSc. Norbertovi Kováčovi a Ing. Karolovi Ľubuškému za cenné rady a odborné pripomienky počas stáže, čo viedlo ku vzniku tohto príspevku.

Literatúra

[1] M. Vajda; a kol.; Zariadenia chemickej a potravinárskej technológie, STU, 2012, s. 99-106
[2] N. Lieberman; Troubleshooting process plant control, John Wiley & Sons Inc, 2009, s. 40-44
[3] M. King; Process Control: A practical Approach, John Wiley & Sons Ltd, 2011, s. 291-296
[4] H. Kister; Distillation Operation, McGraw-Hill Inc, 1990, s. 528-541

VPLYV ADSORPČNÝCH PODMIENOK NA VIAZANIE PROTEÍNOV NA SOLIODOLNÝ ANIÓNMENIČ

Kristína Klčová, Jana Adamíková, Monika Antošová
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave,Radlinského 9 812 37 Bratislava
kriklcova@gmail.com

Úvod

Táto práca bola súčasťou spoločného projektu Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU s Virologickým ústavom SAV, ktorý je zameraný na prípravu a purifikáciu rekombinantného ľudského erytropoetínu. Hlavnými cieľmi tohto projektu bolo zefektívnenie čistenia proteínov použitím špeciálnych adsorbentov a výskum adsorpčného správania proteínov počas chromatografickej separácie. Našim cieľom bolo skúmať adsorpčné správanie proteínov na soliodolnom anexe, ktorý patrí do skupiny moderných adsorbentov určených na separáciu proteínov. Túto štúdiu sme realizovali s využitím dvoch modelových proteínov kvôli komplexnému zloženiu a vysokej cene zmesi obsahujúcej erytropoetín. V práci sme sa zamerali na výskum vplyvu adsorpčných podmienok, konkrétne zloženia a pH adsorpčných pufrov.

Experimentálna časť

V práci sme použili soliodolný adsorbent TOYOPEARL NH2-750F a dva modelové proteíny, BSA a fetuín. Fetuín má podobné molekulové vlastnosti ako erytropoetín, jeho pI sa pohybuje v rozmedzí 3,2 – 3,8 a mólová hmotnosť je 48 400 g/mol. Tento proteín je glykozylovaný s vysokým podielom kyseliny sialovej [1]. BSA predstavuje typický kontaminujúci proteín v kultivačnom médiu. Izoelektický bod BSA je 4,7 a mólová hmotnosť 66 463 g/mol [2]. Použili sme tri typy pufrov: Tris-HCl, Bis-Tris a citrát-fosfátový pufor. Uskutočnili sme vsádzkové adsorpčné experimenty so začiatočnou koncentráciou bielkovín 1 g/l. Naadsorbované množstvo bielkoviny, q, sme vypočítali podľa vzťahu

$$q = \frac{m_{prot}}{m_{ads}} = \frac{(c_0 - c)V_{roz}}{m_{ads}} \quad (1)$$

kde m_{prot} je množstvo naviazaného proteínu, c_0 a c sú hmotnostné koncentrácie proteínov v roztoku pred a po adsorpcii, V_{roz} je objem roztoku a m_{ads} je hmotnosť adsorbenta.

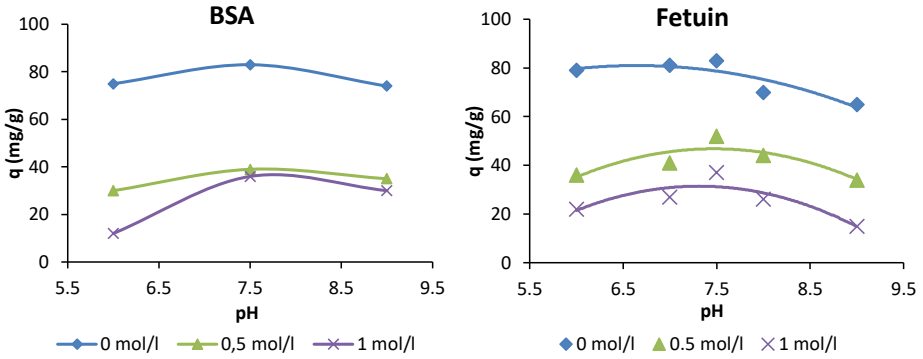
Výsledky a diskusia

Sledovali sme vplyv pH a koncentrácie NaCl pri viazaní dvoch modelových proteínov na soliodolný adsorbent TOYOPEARL NH2-750F. Na Obr.1. je znázornená závislosť naadsorbovaného množstva proteínu od pH pri rôznych koncentráciách NaCl. Z obrázku môžeme vidieť, že vplyv soli v roztoku je významnejší ako vplyv pH. Zvyšujúcou sa koncentráciou soli sa znižovalo množstvo naviazaného proteínu, pri koncentrácií 1 mol/l kleslo adsorbované množstvo na 20 – 45% v porovnaní s množstvom pri podmienkach bez prídavku soli. V tom vidíme hlavnú výhodu soliodolného ionexu v porovnaní s klasickým anexom Toyopearl GigaCap DEAE 650-F, ktorý pri koncentráciách NaCl vyšších než 0,3 mol/l nenaviazal žiadne proteíny [3].

Vplyv pH bol menej výrazný, pričom najviac proteínov sa adsorbovalo pri pH blízkom 7,5. Pri optimálnych podmienkach sa viazalo viac než 80 mg proteínov na gram adsorbenta. Pri porovnaní adsorpčného správania BSA a fetuínu navzájom sme zistili, že pri rovnakých podmienkach je

adsorbované množstvo oboch bielkovín veľmi podobné. Z toho vyplýva, že selektivita ich viazania je blízka 1 v celom skúmanom rozsahu adsorpčných podmienok.

Skúmali sme tiež vplyv typu pufra. Pri použití citrát-fosfátového pufra s pH 6 sa neadsorbovalo prakticky žiadne množstvo BSA, preto tento typ nie je vhodný na adsorpciu. Dôvodom je, že citrát-fosfátový pufer obsahuje viacmocné anióny, ktoré sa viažu na adsorbent veľmi silno a bránia tak viazaniu proteínov [3]. Tento fakt by sa dal využiť na efektívnu desorpciu naviazaných proteínov.



Obr.1.Naadsorbované množstvo proteínu pri rôznej koncentrácie soli a rôznom pH

Záver

Poznatky zo štúdia adsorpčného správania modelových proteínov možno aplikovať pri vývoji efektívnej separácie reálnej zmesi proteínov. Vďaka moderným adsorbentom, ako je napr. nami používaný soliodolný anexje možné pracovať v podmienkach, v ktorých by klasický adsorbent nedokázal nič naviazať. Reálna zmes obsahujúca erytropoetín obsahuje aj významné množstvo solí, ktoré by pri použití soliodolného anexunebolo potrebné pred adsorpciou proteínov odstraňovať. Preto spolu s vysokou adsorpčnou kapacitou je práve soliodolnosť hlavnou výhodou použitia anexu Toyopearl NH2-750F. Na druhej strane, viazanie rôznych proteínov je málo selektívne, čo je hlavnou nevýhodou.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja (projekt APVV-14-0474).

Literatúra

[1] Fetuin, Product information sheet, available at:
http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/f2379pis.pdf
[2] Shouren, G.; Kojio, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition 1998, 9, (2), 131.
[3] Müller E., Vajda J.,Polyvalent Buffers in Ion Exchange Chromatography using Salt Tolerant Resins, 16th International Symposium on Preparative and Industrial Chromatography and Allied Techniques (SPICA), October 9-12, 2016, Vienna, Austria

ODFARBOVANIE A DETOXIKÁCIA ODPADOVÝCH VÔD Z CELULÓZO-PAPIERENSKÉHO PRIEMYSLU

Bc. Petra Gaňová, prof. Ing. Ján Derco, DrSc.

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 2101/9, 812 37 Staré mesto

petraganova96@gmail.com

Táto práca je výsledkom spolupráce medzi Slovenskou technickou univerzitou v Bratislave a papierňami Mondi Ulmerfeld-Hausmening v Rakúsku. Po sformulovaní cieľov spolupráce sa naším spoločným záujmom stalo odstraňovanie rezistentných a toxických farbív z odpadových vôd. Táto téma je veľmi aktuálna pre viaceré spoločnosti, pretože vzrastá záujem o životné prostredie. Ľudia si uvedomujú, že ich environmentálna stopa ktorú, za sebou zanechajú nemôže mať taký zlý dopad na životné prostredie ako tomu bolo kedysi. Ani Mondi nie je výnimkou. Uvedomuje si závažnosť týchto farbív a problémov ktoré s nimi prichádzajú ako choroby (hnačky, rakovina, chronická astma a mnohé ďalšie), znehodnocovanie vody a tak zamedzeniu jej opätovnému použitiu, farebné vody a ďalšie.

Našou prvou úlohou bolo uskutočniť rešerš procesov, ktoré sa používajú na odstránenie toxických a rezistentných látok. Používali sme iba verejne dostupnú literatúru. Preštudovali sme 40 článkov a z nich sme vytvorili prehľad najdôležitejších poznatkov. Zaujímali nás nasledujúce informácie: typ farbiva, proces a technológia odstraňovania škodlivých látok, pomocné látky, toxicita, priemysel kde sa technológia využíva, mikrobiológia, účinnosť odstránenia a kinetické dáta. Po dokončení tejto rešerše bolo našou úlohou vybrať najviac používané a zároveň najefektívnejšie procesy v priemysle. Z literárnej rešerše nám vyplynuli nasledujúce procesy:

- Adsorpcia
- Ozonizácia
- Kombinované biologické a fyzikálno-chemické procesy

Výsledky rešerše a experimentov sme prezentovali vo Viedni. Konzultácia so zástupcami firmy o danom probléme nás priviedla k vyselektovaniu dvoch procesov a to adsorpcie a ozonizácie. Boli veľmi spokojní s našou prácou. Táto práca je o našich vedomostiach a experimentoch ktoré sme nadobudli a zistili pri riešení reálneho problému firmy s rezistentnými farbivami. Je to naša predstava ako riešenie môže byť jednoduché, ekonomické a ekologické.

V ďalšom pokračovaní práce sme posudzovali ich odpadové vody, znečistené rezistentnými farbivami, ktoré nemožno používanou technológiou odstrániť. Farbivá necharakterizuje len zafarbenie vôd ale aj inhibičný účinok na aktivovaný kal a vodné životné prostredie. Cieľom tejto práce je nájsť a navrhnúť procesy na odfarbenie a detoxikáciu odpadových vôd pomocou dvoch alternatív:

- Zredukovanie toxicity odpadových vôd na hodnotu aby mohol nasledovať biologický stupeň čistenia
- Zredukovanie toxicity odpadových vôd na hodnotu aby tieto vody mohli byť vypustené do recipienta

Ďalším nevyhnutným krokom boli laboratórne experimenty s reálnou a modelovou odpadovou vodou. V laboratórium prebiehali pokusy zamerané na kinetické izotermy pre jednotlivé adsorbenty, rýchlosť adsorpcie, kinetické dáta procesu ozonizáciu pre, kontinuálny kinetický model ozonizácie a ďalšie merania, ktoré boli spracovávané na environmentálnom oddelení. Na základe

týchto údajov sme mohli začať počítať potrebné údaje, ktoré nám poskytli informácie, ktorý proces je pre náš závod účinnejší a výhodnejší.

Pri adsorpcii sme uvažovali tri typy adsorpčných kolón, a to jednostupňovú, trojstupňovú a trojstupňovú s protiprúdom. Predpokladali sme že uvidíme rozdiel v spotrebách adsorbenta ale nestalo sa tak. Bolo to kvôli nízkej hodnote vyčistenia, ktorú vyžadovalo Mondi. Ďalšie zistenie sa týkalo rôznych iných látok, a teda nie farbív. Zistili sme že najviac adsorbenta sa využije na látky, ako sú vlákna a organické nečistoty. Pri ozonizácii sme museli postupovať inak. Naším prvotným cieľom bolo nájsť rovnice, ktoré dokonale opisujú degradáciu znečistenia v odpadovej vode pomocou ozonizácie. Tieto rovnice sa v žiadnej literatúre explicitne nevyskytujú, preto to bola pre nás veľká výzva.

Na záver zhodnotenia práce musíme povedať, že táto práca slúži hlavne ako metodika pre ďalší výskum predmetných procesov. Nepodáva presné riešenie a technológiu na odstránenie farbív. Pre spresnenie parametrov kinetických rovníc adsorpcie a ozonizácie, treba uskutočniť ďalšie potrebné merania. Avšak navrhnuté riešenia je možné použiť v danej prevádzke. Adsorpcia je pre nich viac perspektívna, hlavne ak sa urobia potrebné testy na desorpciu a jej podmienky. Ozonizácia je veľmi nákladná, ale javila sa ako účinnejšia v odstraňovaní škodlivých látok. Riešením by bolo využívať ozón aj v inom procese pri výrobe papiera. Je však nevyhnutné odseparovať farbivá od iného znečistenia, a to kvôli menšej spotrebe adsorbenta a ozónu. Taktiež je nevyhnutné urobiť experimenty s vodou, ktorú vypúšťajú do recipienta a porovnať ju s vodou z papierenského stroja. Aby sme zistili, ktorá je výhodnejšia na zavedenie danej technológie. Touto prácou sme chceli ukázať aké je racionálne, ekologické a ekonomické riešenie reálneho problému.

POROVNANIE IÓNOVÝCH KVAPALÍN AKO EXTRAKČNÝCH ROZPÚŠŤADIEL V PROCESE EXTRAKČNEJ DESTILÁCIE KYSELINY OCTOVEJ

Šárka Jánošíková, Pavol Steltenpohl

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

svandovasarka@gmail.com

Úvod

Kyselina octová sa ako reaktant alebo rozpúšťadlo používa vo veľkej miere v chemickom, potravinárskom, ale aj farmaceutickom priemysle. Dnes je kyselina octová vyrábaná vo väčšom množstve biologickou cestou, kde sa nachádza ako produkt vo svojej zriedenej forme v roztoku s vodou. Ako reaktant je kyselina octová žiadaná v nemalom množstve prípadov ako zložka v koncentrovanej forme, zbavená vody. Preto na oddelenie kyseliny octovej z jej vodného roztoku používame rôzne separačné metódy.

Vo všeobecnosti je najčastejšie používanou separačnou metódou v chemickom priemysle destilácia. Pri nej delíme zložky na základe rozdielnej prchavosti. Avšak kyselina octová a voda majú hodnoty relatívnej prchavosti blízke hodnote 1 a preto sú procesy ako destilácia náročné na prevádzku a tým pádom aj finančne veľmi nákladné. Spôsobov, ako znížiť náklady na tento proces, je niekoľko. Jedným z nich je pridanie ďalšieho komponenta do delenej zmesi, vďaka ktorému zvýšime relatívnu prchavosť jej pôvodných zložiek.

Ako účinné extrakčné rozpúšťadla pri extrakčnej destilácii kyseliny octovej môžeme použiť aj iónové kvapaliny. Iónové kvapaliny sa vyznačujú výnimočnými vlastnosťami, ako sú napr. nízka prchavosť, vysoká selektivita voči separovanej látke a taktiež vysoká účinnosť ich regenerácie. Bolo experimentálne zistené, že iónové kvapaliny, ktoré sú vhodným extrakčným rozpúšťadlom pre systém kyselina octová-voda sú N-*n*-alkyl-3-metylimidazólium bis(trifluorometylsulfonyl)imid [C$_n$mim][Ntf$_2$] (*n* = 2, 4, 6, 8, 10), trihexyltetradecylfosfónium chlorid P$_{666,14}$Cl, trihexyltetradecylfosfónium bis(trifluorometylsulfonyl)imid P$_{666,14}$[NTf$_2$], butymetylpyrolidínium bis(trifluorometylsulfonyl)imid [C$_4$mpyrr][NTf2] a butyltrimetylamónium bis(trifluorometylsulfonyl)imid [N$_{1114}$][NTf$_2$].[1]

Cieľom našej práce bolo simulačne porovnať účinnosť separácie kyseliny octovej z jej vodného roztoku použitím rôznych iónových kvapalín. Túto schopnosť iónových kvapalín sme zhodnotili pomocou ich selektivitného pomeru. Selektivitný pomer, alebo selektivita, vyjadruje mieru s akou prítomnosť ďalšej látky, v našom prípade iónovej kvapaliny, ovplyvňuje relatívnu prchavosť pôvodných zložiek delenej zmesi, teda kyseliny octovej a vody. Selektivitu extrakčného rozpúšťadla vyjadruje rovnica (1).

$$\beta = \frac{\alpha_{ABC}}{\alpha_{AB}} = \frac{\frac{P_A^{\circ} \cdot \gamma_{A,(C)}}{P_B^{\circ} \cdot \gamma_{B,(C)}}}{\frac{P_A^{\circ} \cdot \gamma_A}{P_B^{\circ} \cdot \gamma_B}} \quad (1)$$

Kde:

- β je selektivita [-]
- α_{AB} je relatívna prchavosť zložky A voči zložke B
- α_{ABC} je relatívna prchavosť zložky A voči zložke B v prítomnosti zložky C

- P_i° je tlak nasýtených pár zložky *i* [Pa] i = A, B, C
- γ_i je aktivitný koeficient zložky *i* [-]
- $\gamma_{i,(C)}$ je aktivitný koeficient zložky *i*, v prítomnosti zložky C [-]

Ďalším cieľom bolo aj posúdenie toho, ktorú z iónových kvapalín by bolo najvhodnejšie použiť v tomto procese. Ďalšie posudzované vlastnosti boli ich cena, viskozita, teplota varu pri atmosférickom tlaku a náklady na prevádzku separačného procesu pri použití jednotlivých iónových kvapalín.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sme simulovali činnosť zariadenia na extrakčnú destiláciu, pričom ako extrakčné činidlo boli zvolené iónové kvapaliny, spomenuté v úvodnej časti. Na simuláciu sme zostavili matematický model zariadenia, ktorý tvorili rovnice MESH (z angl. **M**aterial balances, **E**quilirium relationships, **S**ummation equations ans **H** for enthalpy balances).[2] Keďže model zahŕňal aj výpočet entalpických bilancií, bolo potrebné poznať hodnoty výparných a zjavných tepiel zložiek delenej zmesi pri rôznych hodnotách teploty. Pre vodu a kyselinu octovú je dostupné množstvo závislostí výparných tepiel a tepelných kapacít od teploty, čím sme mohli zabezpečiť pomerne presný výpočet. Avšak pri iónových kvapalinách bolo potrebné fitovanie experimentálnych dát.[3] Závislosti výparnej entalpie a tepelnej kapacity iónových kvapalín od teploty nie sú bežne k dispozícii. Keďže iónové kvapaliny majú vysoký bod varu, tak prakticky neprechádzajú do plynnej fázy ani pri vyšších teplotách v separačných zariadeniach, a z tohto dôvodu sme ich výparné entalpie považovali za konštantné. Teplotnú závislosť mólových tepelných kapacít iónových kvapalín sme opísali polynomickou závislosťou (2), ktorej parametre *a, b, c, d* sme pre jednotlivé iónové kvapaliny získali z experimentálnych údajov.

$$Cp^l = a + b.T + c.T^2 + d.T^3 \quad (2)$$

Okrem závislosti tepelnej kapacity od teploty bolo potrebné zistiť aj závislosť tlakov nasýtených pár jednotlivých iónových kvapalín od teploty, pričom sme zisťovali parametre Antoinovej rovnice v nasledujúcom tvare (3).

$$log_{10}P^{\circ} = A - \frac{B}{C+T} \quad (3)$$

Kde teplota je dosádzaná v jednotkách K a tlak je v jednotkách Pa. V tejto práci sme taktiež zohľadnili neidealitu kvapalnej fázy, ktorú kvantifikujú aktivitné koeficienty zložiek zmesi v kvapalnej fáze. Na ich výpočet sme použili rovnici UNIQUAC.[4]

Literatúra

[1] Wang, S. L., Liu, J. Y., Hembre, R., Barnicki, S., Goodrich, P., Hughes, T. L., Rooney, D. W., Sink, C., Jacquemin, J., & Hardacre, C. (2017), *Liquid-Liquid Equilibria of Ionic Liquids–Water–Acetic Acid Mixtures. Chem. Eng. Data, 62(2), 653–664*

[2] Taylor, R., Krischna, R., & Kooijman, H. (2003), *Real-World Modeling of Distillation*. *CEP Magazine, 2003(7), 28-39*

[3] NIST (2019). Ionic Liquids Database - ILThermo. https://ilthermo.boulder.nist.gov/

[4] Abrams, D. S., & Prausnitz, J. M. (1975). *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. AIChE Journal, 21(1), 116–128*

SEPARATION OF AN AZEOTROPIC ETHANOL-WATER MIXTURE IN THE PRESENCE OF 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM ETHYLSULFATE

Autors: Bc. Tanja Bunevska, doc. Ing. Elena Graczova, CSc.
Faculty of chemical and Food Technology, Radlinskeho 9,812 37 Bratislava
tanja.bunevska24@hotmail.com

Introduction:

Ethanol belongs to the most used solvents that can dissolve polar and non-polar substances, due to its wide availability, low cost and low toxicity. Having ethanol with high purity is of a big importance, mainly as a engine fuel used in gasoline mixtures in many countries.

The main task of this work was to design a separation process for the separation of an azeotropic ethanol-water mixture. As a product of biological processes, the main feed consisted of 20 mole % of ethanol and 80 mole % of water, The biggest concerns of using ethanol was that ethanol, like most of the alcohols, forms an azeotropic mixture with water at content of 97 wt %. The most commonly used separation process is distillation, but due to the close boiling temperature of these components it wont be very effective. Achieving high purity of the distillate, extractive distillation (ED) was considered as the most suitable process, which involves addition of the solvent to the system. The effectiveness of the ED process relies on the choice of the solvent. In this work we used ionic liquid as the most promising solvent, because of its remarkable physical and chemical properties, and also its recyclability. We analyzed one new ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate (EMISE) and compared with the ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (Emim Triflate) which was experimentally tested in my bachelor thesis [2].

Experimental part:

The measure of the effectiveness of EMISE solvent was assume due the solvent selectivity, defined as follows

$$\beta = \frac{\alpha_{ABC}}{\alpha_{AB}}$$

where α_{ABC} is relative volatility of compound A versus compound B in the presence of solvent C. We calculated selectivity of the both ionic liquids and compare with selectivities of commercial solvents.

For vapor-liquid equilibria description, we calculated activity coefficients of three component ethanol + water + EMISE system by using NRTL equation (non-random two liquids). Binary parameters used in the NRTL equation were taken from the literature [1].

In the design calculations of the column we evaluated the parameters of the column, such as: N – number of theoretical trays, f_F – the feed position; parameters of the processs, such as: R – reflux ratio, $\dot{n}_S/\dot{n}_F$ - specific solvent consumption and heat consumptions in reboiler and condenser.

To design the separation column, we made a set of calculations because of the large number of unknown parameters (see above). The sets of calculations such as: $x_D = f(N, R)$ for selected $\dot{n}_S/\dot{n}_F$, $x_D = f(\dot{n}_S/\dot{n}_F)$ for selected N, R were evaluated together with $f_F = f(N)$ in some iteration cycles. Calculations were made in programming language MATLAB. Requirement for all calculations was to obtain purity of ethanol in the distillate equal to 99.5 mole %. Results from our calculations are given in the Table 1.

Table 1 Optimal parameters of ED column and optimal conditions of the separation process

Ethanol + Water + [Emim][Triflate]								
x_S	N	R	f/N	$\dot{n}_S/\dot{n}_F$	x_D	q_S	q_F	f_S
1	21	0.6	0.7	0.2	0.995	2	1	2
Ethanol + Water + EMISE								
x_S	N	R	f/N	$\dot{n}_S/\dot{n}_F$	x_D	q_S	q_F	f_S
1	21	0.7	0.7	0.25	0.995	2	1	2

To answer to the question, if EMISE is more suitable ionic liquid, than the previous one (Emim Triflate) we calculated energy consumption in the reboiler of the ED column and cooling performance needed in the condenser. The energy required in the reboiler was calculated from the enthalpy balance of the whole process. With known reflux ratio and molar flow rate of the distillate ($\dot{n_D} = 2\ kmol/h$), we calculated the cooling performance of the condenser using equation

$$\dot{Q_C} = (n_D(R + \dot{1}))\ \Delta_V h_D$$

where $\Delta_V h_D$ is specific evaporation enthalpy of the distillate mixture at the temperature on the top of the column.

Results and discussion:

According to the optimized parameters of the ED column (Table 1.), we can see that by using [Emim][Triflate] slightly lower specific solvent consumption and slightly lower reflux ratio is needed than in case of EMISE.

The results of energy consumption calculations in the reboiler using [Emim][Triflate] and EMISE were quite differrent, the required energy for [Emim][Triflate] was 37.44 kW and using EMISE 47.45 kW. Using [Emim][Triflate] required energy in the condenser was 28.95 kW and using EMISE 37.85 kW.

Conclusion:

This work was focused on the designing of an extractive distillation process and selection of the right ionic liquid, used as a solvent in separation of an azeotropic ethanol-water mixture. Two different ionic liquids were analyzed, for which the most optimal parameters of the separation column were evaluated. Achieving the desired purity of the distilate, [Emim] [Triflate] had lower values of the column parameters, making it economicly more suitable solvent for this system. We also verified it by calculating the solvent selectivity and energy consumption of the process, where by using [Emim][Triflate] we had lower energy requirements than in the presence of EMISE .

References

[1] Noelia Calvar, Begoña González, Elena Gómez, and Ángeles Domínguez: J.Chem. Eng. Data 53, 820–825 (2008)
[2] Bachelor thesis, Tanja Bunevska

TECHNICKO-EKONOMICKÁ ANALÝZA ZMENY ZDROJA MECHANICKEJ ENERGIE 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

Parné turbíny sú zariadenia, v ktorých sa energia vodnej pary (tepelná a kinetická) premieňa na kinetickú energiu lopatiek rotora turbíny a tá je následne prevedená na mechanickú energiu rotácie hriadeľa turbíny. [1] Protitlakové turbíny expandujú privádzanú paru na paru definovaného tlaku. Tento spôsob dáva priestor na ďalšie využitie expandovanej pary. Kondenzačné parné turbíny využívajú celý energetický potenciál privádzanej pary, vďaka čomu sú rozmery turbíny a spotreba pary pre dosiahnutie rovnakého výkonu výrazne menšie. [2]

Tepláreň rafinérie SLOVNAFT, a. s. v Bratislave produkuje paru na troch tlakových úrovniach (3,5 *MPa(g)*, 1,0 *MPa(g)* a 0,4 M*Pa(g)*) expanziou tzv. admisnej pary na niekoľkých turbínach. Všetky tieto turbíny poháňajú generátory, čím je zabezpečená nezávislá dodávka elektrickej energie do podnikovej siete. Admisná para je vyrábaná v kotloch, v ktorých ako palivo slúži primárne ZRZ (zmesný ropný zvyšok). Okrem teplárne sú významnými exportérmi pary do celopodnikového rozvodu aj viaceré výrobné jednotky (ďalej VJ), ktoré buď produkujú vysokotlakú paru využívajúc prebytočné teplo výrobnej jednotky, alebo exportujú stredno-/nízkotlakú paru ako produkt expanzie vysokotlakej pary na protitlakových turbínach. Nakoľko sa plánuje výstavba nových VJ produkujúcich vysokotlakú paru, existuje v budúcnosti riziko prebytku vysokotlakej pary.

VJ FCC využíva kondenzačné parné turbíny na pohon kompresných zariadení. Cieľom práce je posúdiť možnosť zámeny jednej z kondenzačných turbín za protitlakovú turbínu expandujúcu paru na tlak 1,0 *MPa(g)* a vyhodnotiť dopad tejto akcie na ekonomiku podniku.

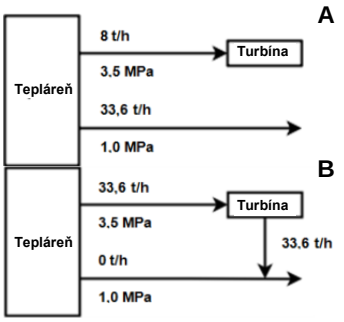
Experimentálna časť

Kondenzačná parná turbína na VJ FCC využíva na pohon 3,5 *MPa(g)* paru, pričom spotreba pary nie je priamo meraná. Analýzou prevádzkových údajov za obdobie rokov 2017 až 2019 bola pomocou charakteristiky turbíny vypočítaná maximálna spotreba na 8 *t/h*. Nakoľko spotreba pary je nepriamo úmerná entalpickému spádu, bolo možné určiť novú spotrebu ako násobok aktuálnej daný pomerom entalpických spádov. Takto určená nová spotreba činí 33,6 *t/h*. Dopad takéhoto navýšenia spotreby vysokotlakej pary bol vyhodnotený pre dve alternatívy.

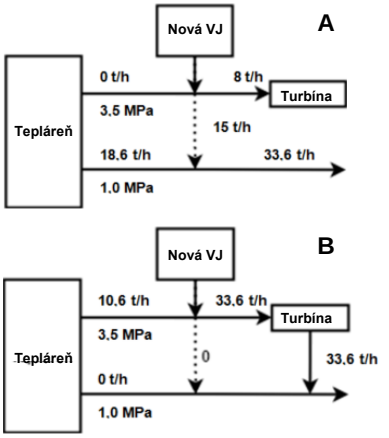
Alternatíva 1 vyhodnocuje návratnosť investičnej akcie náhrady súčasnej turbíny za predpokladu, že sa v budúcnosti pomery v sieti parných rozvodov oproti súčasnosti výrazne nezmenia. Pre účely analýzy zámeny turbíny slúži ako základ výpočtu modelová situácia, kde jediným spotrebičom vysokotlakej pary je táto turbína. Teda tepláreň vyrába 8 *t/h* vysokotlakej pary a 33,6 *t/h* strednotlakej pary pre iné spotrebiče v rámci podniku (Obr. 1A). Distribúciu tokov pár po zavedení opatrenia znázorňuje Obr. 1B. Ako je zjavné z ilustrácie, pokles výroby admisnej pary je na úrovni 8 *t/h*. Odpovedajúci pokles v spotrebe ZRZ je možné vypočítať priamo. Z materiálovej bilancie spaľovania vyplýva, že spálením 1 *t* ZRZ sa produkuje 3,2 *t* emisií CO_2, teda je ich pokles

tiež možné priamo vyhodnotiť. Ďalej, pri výrobe 1 *t* vysokotlakej pary sa vyrobí 0,055 *MWh* elektrickej energie a 0,11 *MWh* elektrickej energie sa vyrobí pri výrobe 1 *t* strednotlakej pary. Pri týchto znalostiach je možné určiť aj celkovú zmenu v produkcii elektrickej energie.

Alternatíva 2 berie do úvahy plánové vybudovanie novej VJ, ktorá sa stane významným dodávateľom vysokotlakej pary do podnikovej siete. Predpokladaný export vysokotlakej pary sa odhaduje na cca 40 - 45 *t/h*. Z predchádzajúcich výpočtov vyplýva, že na to, aby bol po zavedení VJ do prevádzky udržaný minimálny prietok pary z teplárne, bude nutné približne 15 *t/h* vysokotlakej pary priamo redukovať na strednotlakú paru. Daná VJ tak bude v rámci základu výpočtu jediným dodávateľom vysokotlakej pary pre turbínu. Nakoľko 15 t/h pre spotrebiče strednotlakej pary takto poskytne nová VJ, bude tepláreň dodávať 18,7 *t/h* strednotlakej pary, aby bola zachovaná bilancia (Obr. 2A). Distribúciu tokov pár po zavedení opatrenia znázorňuje Obr. 2B. Dopad na ostatné energetické médiá sa vyhodnotí rovnako ako v Alternatíve 1.



Obr. 1 Alternatíva 1: pred (A) a po (B) uskutočnení návrhu



Obr. 2 Alternatíva 2: pred (A) a po (B) uskutočnení návrhu

Výsledky a diskusia

Výsledky opísaných bilancií zhŕňa Tab. 1. Náklady spojené s uskutočnením danej akcie (nákup novej turbíny, pomocných zariadení a inštalácia) sa odhadujú na približne 450 000 €. Pri aktuálnych cenách elektrickej energie, predajnej ceny ZRZ a poplatkov za emisie CO_2 návratnosť v oboch prípadoch neprekročí jeden rok.

Tab. 1 Porovnanie výsledkov jednotlivých alternatív

Parameter		**Číselná hodnota**	
		Alternatíva 1	**Alternatíva 2**
Pokles vo výrobe el. energie	/ *MW*	2,28	1,46
Pokles v spotrebe ZRZ	/ $t.r^{-1}$	4 156	5 070
Pokles v emisiách CO_2	/ $t.r^{-1}$	13 301	16 223
Očakávaná návratnosť	**/ r**	**0,6**	**0,4**

Záver

Na základe vykonanej analýzy možno konštatovať veľmi dobrú návratnosť investičnej akcie pri oboch alternatívach. Zároveň by takáto akcia úplne vyriešila perspektívne problémy parnej siete, čo podčiarkuje výhodnosť jej uskutočnenia.

Literatúra

[1]Tabatabaian, M.; Rajput, R. K.; *Advanced Thermodynamics - Fundamentals - Mathematics - Applications*, **2018**, Mercury Learning and Information, 381-382

[2] Furda, P.; Variny, M.; *Analýza spotreby energie pri delení propán-propylénovej frakcie*, **2019,** XXV. študentská vedecká a odborná konferencia Metalurgia 2019, Košice

BIO-SHARE IN LIQUID FUELS ACHIEVED THROUGH BIOMASS INTEGRATION IN REFINERY

Řežucha Michal, Variny Miroslav

Institute of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

rezucham@gmail.com

Introduction

During the last two centuries, CO_2 accumulation has been observed in the atmosphere. CO_2 is a greenhouse gas which contributes to global warming. Therefore, there is an increased interest in reducing CO_2 emissions caused by the burning of fossil fuels.

One of the means how to eliminate this CO_2 cumulation is replacement of fossil fuels by biofuels. These are made for example from energy-rich plants such as corn, or richly available plants such as trees. Of course, burning a tree creates CO_2 as well but these trees are replaced by new ones that consume the created CO_2 hence, closing the cycle [1].

Currently, a lot of bio-share commanded by EU is achieved through growing energy dedicated plants for FAME production which is ultimately mixed with fossil fuel. But this is economically demanding, causes deforestation and competes with food increasing its price.

Solution: producing biofuel from biomass residue.

Experimental

We have analyze dozens of articles dealing with the integration of biomass residue into the refinery, considering economical, logistical and technical aspect of the problem. We plan to make a model impact on the refinery in these fields. Results of this work will be used for the creation of a bachelor project.

Objectives:

1. Word document overviewing all important aspects.
2. Excel tables listing all articles with the most important information sorted out in columns.
3. Excel economic model of proposed investment.
4. Bachelor work including Word document for bachelor work as well as an excel evaluation model.

Results and Discussion

To date, analysis has led to the key findings as follows:

1. Pyrolysis or hydrothermal liquefaction of biomass is the most considered process for biomass to liquid conversion.
2. Liquifying biomass in the place of origin and subsequent transport seems to be economically more advantageous than transporting biomass [2].
3. Pyrolysis requires cheaper equipment compared to hydrothermal liquefaction and is considered as more promising [3].
4. There is a synergy when co-processing of VGO + bio-oil in FCC unit [4]. VGO can serve as a hydrogen donor for bio-oil for which FCC catalyst is quite suitable.

5. Feeds have similar distillation curves.
6. 5-10% share of bio-oil in VGO can be processed without extensive impact of product yields.
7. Feasibility of bio-oil co-processing was already confirmed in the demonstration scale FCC unit in Brazil [5,6].

Up till now, it seems that fast pyrolysis of biomass in the place of origin and subsequent transport of bio-oil to the refinery followed by the addition of small amount (5-10%) of bio-oil to VGO stream intended for FCC is the most viable option

Acknowledgements

The authors are grateful to Slovnaft, a.s., namely Robert Žajdlík and Alena Rýchliková for cooperation and counselling.

Literature

[1] Stöcker, M. Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, 47, 9200 – 9211.

[2] Mitkidis, G.; Magoutas, A.; Kitsios, F. Energy Strateg. Rev. **2018**, 19, 85 – 98.

[3] Xiu, S.; Shahbazi, A. (2012). Renewable Sustainable Energy Rev. **2012**, 16, 4406 – 4414.

[4] Huber, G. W.; Corma, A. Angew. Chem. Int. Ed. **2007**, 46, 7184 – 7201.

[5] de Rezende Pinho, A.; de Almeida, M. B. B.; Mendez, F. L.; Casavechia, L. C.; Talmadge, M. S.; Kinchin, Ch. M.; Chum, H. L. Fuel **2017**, 188, 462 – 473.

[6] de Rezende Pinho, A.; de Almeida, M. B. B.; Mendez, F. L.; Ximenes, V. L.; Casavechia, L. C. Fuel Process. Technol. **2015**, 131, 159 – 166.

KARBONIZÁCIA TUHÉHO ZVYŠKU PNEUMATÍK PO PYROLÝZE

Autori: Martina Krekulová, Patrik Šuhaj

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9 Bratislava

xkrekulova@is.stuba.sk

Úvod

Pyrolýzou opotrebovaných pneumatík v pyrolytickej jednotke vzniká tuhý zvyšok. Tento tuhý zvyšok v sebe obsahuje veľa uhlíka, ktorý ešte nespĺňa vlastnosti dobrého katalyzátora a adsorbenta, pretože obsahuje prchavé zložky, ktoré sa počas pyrolýzy neuvoľnili. Ďalšou tepelnou úpravou tuhého zvyšku sa tieto prchavé látky uvoľnia a získa sa látka s adsorbčnými a katalytickými vlastnosťami blízkymi aktívnemu uhliu.

Experimentálna časť

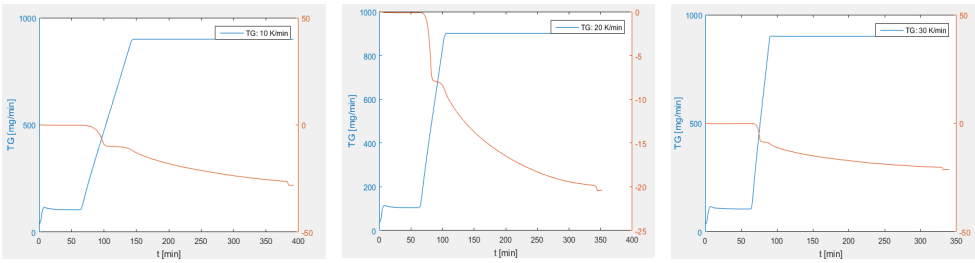
Tuhý zvyšok opotrebovaných pneumatík po pyrolýze obsahoval prchavé zložky, uhlík, vlhkosť a popoľ. Tento zvyšok sa podrobil termickej analýze na termogravimetri Neztsch STA 409 PC Luxx za prítomnosti CO_2. Tuhý zvyšok sa vytemperoval na 35°C a potom sa ohrieval v dvoch fázach. V prvej sa ohrial z 35°C na 105°C a pri tejto teplote zotrval hodinu, aby sa zbavil vhlkosti. Druhá fáza sa uskutočnila pre rôzne stupňe ohrevu (1, 5, 10, 20 a 30 K/min), pričom sa tuhý zvyšok ohrial zo 105°C na konečnú teplotu 900°C. Pri 900°C zotrval 4 hodiny a posledných 10 min sa oxidoval O_2, aby sa stanovil popoľ. Presnejšie hodnoty obsahu popoľa a vlhkosti sa zisťovali presnejšími metódami.

Výsledky a diskusia

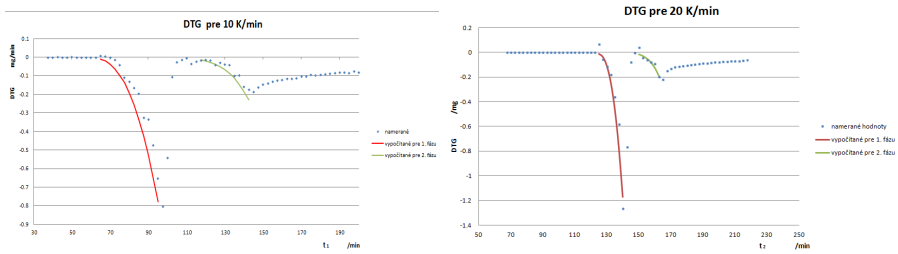
Termický rozklad tuhého zvyšku prebiehal v dvoch fázach. V prvej fáze medzi 200 až 430°C, sa uvoľňovali prchavé zložky. V druhej fáze od 640°C reagoval uhlík s CO_2. Tieto rozsahy teplôt sú priemerné hodnoty, pretože to závisí od stupňa ohrevu. Pre opis kriviek sa použila izokonverznú metóda pre lineárny ohrev. Rovnica v diferenciálnom tvare vyzerá nasledovne:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha} = \ln A_{\alpha} - \frac{E_A}{R}\frac{1}{T_{\alpha}}$$

Kde E_A je aktivačná energia, A je predexponenciálny faktor a R plynová konštanta, α stupeň premeny a ako dolný index určuje pevné hodnoty súvisiace s pevnou hodnotou.



Grafy 1 , 2, 3 : TG pre rýchlosť ohrevu (zľava): 10 K/min, 20 K/min a 30 K/min



Grafy 4 , 5 : DTG pre rýchlosť ohrevu 10 K/min a 20 K/min porovnanie nameraných a vypočítaných hodnôt

Záver

Aktivačná energia tuhého zvyšku opotrebovaných pneumatík sa pre prvú fázu pohybovala medzi 29158,86 a 40249,74 J/mol a pre druhú fázu 87646,19 a 98670 J/mol. Koeficient A_α sa pohyboval pre prvú fázu v rozmedzí od 0,06149 s^{-1} po 1,154 s^{-1} pre druhú fázu od 1,2182 s^{-1} po 3,0447 s^{-1}. Priemerná hodnota vlhkosti bola okolo 13,88 % a popoľa 24,72 %.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV-15-0148 poskytovaného agentúrou pre podporu vedy a výzkumu.

Literatúra

[1] HAYDARY J., *Pyrolysis and combustion of scrap tyre*, Petroleum and Coal. ISSN 1337-7027, Vol. 48, č.1 2006, str. 15-26,

Jazyky

EFFECTS OF YEAST AND WORT COMPOSITION ON ANTIOXIDANT PROPERTIES OF BEER

Matej Čečot, PhDr. Veronika Polóniová

Department of Biotechnology

Faculty of Food and Chemical Technology

Slovak University of Technology

Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Tel: (02) 59325 485

mato2710@gmail.com

Beer is a low-alcohol beverage made from natural ingredients containing a appreciable amounts of bioactive compounds, mainly antioxidants, which are associated with beneficial effects on human health. Malt and hops are the main sources of antioxidants, containing melanoidins and polyphenol compounds. The aim of the research was to determine the influence of hop varieties (Challenger, Fuggle, Saaz, Cascade, Magnum and Premiant) and yeast strains (Safale US-05 and Saflager W-34/70) on antioxidant activity, total polyphenol content, total flavanoid content and total flavanols content. The basic analytical parameters of prepared worts and green beers were also determined, such as the content of reducing and total saccharides, bitterness, the protein content, the amount of real and apparent extract, the concentration of alcohol, pH and color. Sample analysis of worts and beers confirmed the impact of yeast and hop varieties on content of polyphenols, flavanoids, flavanols and antioxidant activity. The highest antioxidant activity determined using ABTS●+ method (2.83 – 3.67 TEAC) and determined by DPPH method (0.22 – 0.31 TEAC) showed samples prepared from one hop variety fermented by top-fermenting strain Safale US-05.

Literature:

[1] BAGCHI, K., PURI, S.: Free radicals and antioxidants in health and disease. *East Mediterranean Health Journal* (1998)

[2] AHERNE, S. A., O'BRIEN, N. M.: Dietary flavonols: chemistry, food content, and metabolism.

Nutrition (2002)

[3] HODOŠKO M.: Antioxidant Properties of Beer, Effects of yeast and wort composition on antioxidant properties of beer, FCHT,2015

Castle Bravo Explosion

Kšiňanová Marianna, Ing. Marek Lelovský

Faculty of Chemical and Food Technology STU, Bratislava

xksinanova@stuba.sk

This project explores the issue of nuclear tests from the second half of the 20th century that took place in the Marshall Islands. The aim of the article is to point out the miscalculation of the final effect of the Castle Bravo bomb explosion and its impact on the design of future bombs. The bomb was set in a turret on an artificial island built on the cliff of Namu Island at Bikini Atoll. When Bravo was detonated, a fireball of about 5 km in diameter was formed within a second. According to scientists, the isotope lithium-6 was used to absorb the neutron cleaving plutonium, emit alpha particles and tritium, which will fuse with deuterium (present in LiD) and increasing the effect as predicted. But much more tritium was produced than was anticipated, and the additional tritium in the fusion with deuterium produced much more neutrons than the original assumption and produced more fission of the uranium reflector. It greatly increased the overall effect and caused severe infestation due to the large amount of radioactive fallout.

Literature

[1] Gerard De Groot, The Bomb: A Life (London: Jonathan Cape, 2004) ISBN 0-224-06232-8
[2] Chuck Hansen, U. S. Nuclear Weapons: The Secret History (Arlington: AeroFax, 1988)
[3] Richard Rhodes, Dark Sun: The Making of the Hydrogen Bomb (New York: Simon and Schuster, 1995)
[4] Holly M. Barker, Bravo for the Marshallese: Regaining control in a Post-Nuclear, Post Colonial World (Belmont, CA: Wadsworth, 2004)

ACETYLSALICYLIC ACID IN FOOD

Gabriela Kaplocká, PhDr. Veronika Polóniová

Department of Biotechnology

Faculty of Food and Chemical Technology

Slovak University of Technology

Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Tel.: (02) 59325 485

kaplocka@gmail.com

The thesis deals with the examination of acetylsalicylic acid (ASA), which has many beneficial effects on the human organism. It is known as a medicament for the fever treatment (aspirin). We have focused on ASA because of its anti-thrombotic effects. As an anti-thrombotic it is used for long-term treatment like prevention of thrombosis or heart attack. This substance is also effective in small amounts (30-100 mg/L), so its presence in fruit and vegetables could be beneficial for patients who need to take ASA daily. Its presence in food was determined by various methods: spectrophotometry, titration and high performance liquid chromatography (HPLC). HPLC was the most appropriate for our analysis, so we evaluated the results using this method. We found out the presence of ASA in five types of fruit grown in Slovakia (blueberries, apricot, pear, peach and white grape). The highest amount was measured in blueberries (91.9 mg / l). With this high value, further research could continue.

Literature:

[1] Aresta A., Zambonin C.: *Simultaneous determination of salicylic, 3-methyl salicylic, 4-methylsalicylic, acetylsalicylic and benzoic acids in fruit, vegetables and derived beverages by SPME–LC–UV/DAD.* Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **2016**, 121, 63-68.

[2] Lüllmann H., Mohr K., Ziegler A.: *Atlas farmakológie.* Praha: Publishing, **1994**.

[3] Májek P.: *e-Analytická chémia.* Bratislava: Ústav analytickej chémie, STU, **2006**.

HYALURONIC ACID AND SKIN MOISTURIZATION

Katarína Kolesárová, Ing. Mária Vrábelová

Faculty of Chemical and Food Technology, STU Bratislava

katariinakolesar@gmail.com

Hyaluronic acid is a polysaccharide occurring in human dermis that can hold up to 1000 times more water than its weight. It is occurring naturally in human bodies in joints, eyes but mostly in the skin and seems to be a key factor in keeping our skin moisturized, soft and plump without any wrinkles. However, with increasing age hyaluronic acid in dermis degrades which leads up to skin dehydration and forming wrinkles.

The moisture in the dermis can be renewed by using hyaluronic acid topically in creams and serums that soften hydrate and plump up the dermis by attracting water molecules to it. A less effective alternative to hyaluronic acid is glycerin, which penetrates the skin deeper but it does not hold up nearly as much moisture as hyaluronic acid does. Despite using it topically, injecting the acid under the skin proved to be a better alternative for deeper wrinkles which totally smooths the wrinkles and keeps the skin moisturized.

By taking care for our skin with products enriched with hyaluronic acid we prevent skin from dehydration and losing its elasticity either applying hyaluronic acid topically or achieving even higher effect by injecting it as a dermal filler underneath the skin tissue.

Used literature

[1] Journal of Plastic, Reconstructive & Aesthetic Surgery**,** Volume 64, Issue 7, July 2011, Pages 892-896
[2] Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2005, Pages 107-115

SHOULD YOU BUY A DIESEL CAR IN 2019

Martin Piliar, Ing. Marek Lelovský

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie, Radlinského 9, Bratislava

martinko343@gmail.com

In today's society, diesel engines are often seen as the main pollutants and people shy away from them more and more. This is caused by lack of knowledge of the diesel fuel and diesel engine itself, and it is in correlation with wrongdoings of car manufacturers in the past. The aim of this project is to clear the misunderstanding of the reason why diesel engines are perceived as bad, as well as to offer information about the diesel fuel and explain how the diesel engine works, its benefits and ways to reduce emissions. Diesel cars emit less CO2 emissions, CO2 being one of the greenshouse gases, than petrol cars. People should consider buying a diesel engine when doing long distance trips on a daily basis, due to its fuel economy, reliability and because diesel is less expensive than petrol. It is hoped that people will not shy away from buying a diesel engine in the future, owing to the facts offered proving it is better for the Earth than petrol, and its other pros and cons.

Literature:

[1] Diesel cars - Should you still buy one in 2018 or is it time to switch? Express.co.uk. Available at: https://www.express.co.uk/life-style/cars/1004848/diesel-cars-should-you-buy-one-2018

[2] Should you still buy a diesel car in 2019?, Bauer Media, Available at: https://www.carmagazine.co.uk/car-news/motoring-issues/should-i-buy-a-diesel-car-uk-tax-scrappage-ban/

[3] Jordans, Frank (September 21, 2015). "EPA: Volkswagon Thwarted Pollution Regulations For 7 Years". CBS Detroit. Associated Press. Available at: https://detroit.cbslocal.com/2015/09/21/epa-volkswagon-thwarted-pollution-regulations-for-7-years/

MYSTERY OF CHLOROPHYLL

Mária Rusnáková, Dominika Rudinská, Ing. Mária Vrábelová

Faculty of Chemical and Food Technology, STU Bratislava

rusnakovamajka1@gmail.com *dominikarudinska75@gmail.com*

In our research we dealt with chlorophyll and its mysterious structure. Chlorophyll is stored in green plants in chloroplasts, which enables the process of photosynthesis. Molecule of chlorophyll consists of tetrapyrol rings and magnesium as a central atom and has very similar structure to a molecule of haemoglobin with the main difference that haemoglobin is built around iron (Fe), whereas chlorophyll is built around magnesium, (Mg). An experiment which we dealt with investigated the influence of chlorophyll on rabbits with anaemia. Experiment proved that green vegetable increased the level of blood cells in rabbits with anaemia. It is assumed that the chlorophyll increses the amount of iron in blood and also the amount of blood itself. This explains why the chlorophyll helped with anaemia in rabbits and probably could be used in treatment of people anaemia.

Literature

[1] Dr. Mercola, Chlorophyll: How to Get This Valuable Nutrient From Your Diet. Available at: [1] https://articles.mercola.com/vitamins-supplements/chlorophyll.aspx
[2] Meenakshi Nagdeve, 21 Surprising Chlorophyll Benefits, Available at: https://www.organicfacts.net/health-benefits/other/health-benefits-of-chlorophyll.html
[3] Dan Hogan, Chlorophyll, available at: https://www.sciencedaily.com/terms/chlorophyll.htm
[4] What is photosynthesis?, Copyright © 2019 BBC, Available at: https://www.bbc.com/bitesize/articles/zn4sv9q
[5] J.Howellhughes, L.Latner, chlorophyll and haemoglobin regeneration after h,e:morrhage, FromtheDepartmentofPhysiology,UniversttyofLiverpol, Available at: https://physoc.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1113/jphysiol.1936.sp003374

Impact of adsorption conditions for binding terapeutic proteins during their purification

Kristína Klčová, Ing. Marek Lelovský

Slovak University of Technology in Bratislava Faculty of Chemical and Food Technology

kriklcova@gmail.com

Terapeutic proteins, which are produced by cells are important in medicine to heal various diseases. After the fermentation they are purified by chromatography, which is a physicochemical separation method. The mixture is dissolved in a fluid called mobile phase and then it is carried through a structure holding adsorbent, which is called stationary phase. Various adsorbents can be used in chromatography, but in this case salt resistant adsorbent was applied. The proteins bind onto the adsorbent and then it is batched in chromatography column. The goal of this project was to study adsorbing behaviour of proteins on chromatographic salt resistant adsorbent. The proteins that were used in this experiment were fetuin and BSA. While performing the experiment to find out the amount of bound proteins on the adsorbent, the pH and the salinity was changed. The most convenient conditions for binding proteins were solutions with pH 7,5 and solutions without any concentration of salt.

Literature:

[1.] Pančík P.: M3 proteín Myšieho herpetického vírusu, nový modulátor imunitnej odpovede. (2013). Virologický ústav Slovenskej akadémie vied, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava. Dissertation work., www.biopedia.sk, www.genesis.eu, https://biopedia.sk/molekularna-biologia/heterologicka-expresia-proteinov
[2.] Grones J.: Purifikácia proteínov. Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava., www.biopedia.sk, www.genesis.eu, https://biopedia.sk/molekularna-biologia/chromatograficke-separacne-metody
[3.] Roe B.A.: Introductory Biochemistry Lecture Notes - Lecture 12: Protein Purification. (2006). Stephenson Research and Technology Center, The University of Oklahoma
[4.] Karlström, A.E.: Hydrophobic Interaction Chromatography (HIC), Reversed-Phase Chromatography (RPC). Royal Institute of Technology, AlbaNova University Center, Dept. of Biotechnology, Stockholm
[5.] Koenen R.: Heterologous expression and purification of protein in E. coli. Institut für molekulare Herz-Kreislaufforschung, University Hospital of the RWTH, Aachen

How does the tread on a tyre generally affect the friction between the tyre and the surface?

Lukáš Trizuljak, Ing. Marek Lelovský

Faculty of Chemical and Food Technology, STU Bratislava

lukas.trizuljak4@gmail.com

The aim of this project was to investigate behind the reasoning of why there is the tread needed on tyres. Starting with the evolution of the tyre itself, the research continued through the modern uses of the tyre tread, such as formula 1, when on a rainy track a single tyre can move up to 80 litres of water. This was supported with an experiment using a bicycle tyre with increasing weight acting upon the tyre, to get a range of results. The variable measured was the frictional force that was acting on the tyre. Data was then graphed with the value of the gravitational force to produce the graph for the relationship of the two graphs, coming from the equation for the frictional force. Results of the experiment confirmed the thesis, that the tread on a tyre increases the friction coefficient of a tyre. Although the experiment was kept simple and the sample size was limited, conclusions were able to be drawn from the results, the results were as follows: a) water lowers the frictional coefficient, with values for the coefficient 1.020>0.8110, b) on a rough surface, the tread was able to produce much higher frictional coefficients 1.466>1.096.

Literature

[1] Formula 1® - The Official F1® Website. (2017). *Tyres and wheels*. [online] Available at: https://www.formula1.com/en/championship/inside-f1/rules-regs/tyres-and-wheels.html [Accessed 9 Nov. 2017].

[2] Hyperphysics.phy-astr.gsu.edu. (2017). *Friction and Automobile Tyres*. [online] Available at: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Mechanics/frictyre.html [Accessed 9 Nov. 2017].

[3] Pacejka, H. and Besselink, I. (2012). *Tyre and vehicle dynamics*. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann.

[4] Qph.ec.quoracdn.net. (2017). *Friction*. [online] Available at: https://qph.ec.quoracdn.net/main-qimg-30c0fd615ed5aa8a91df8d8d06cc3d9e [Accessed 9 Nov. 2017].

[5] Ruina, A. and Pratap, R. (2002). *Introduction to Statics and Dynamics*. Oxford University Press, p.713.

[6] YouTube. (2017). *CNET On Cars - Car Tech 101: How tyres work*. [online] Available at: https://www.youtube.com/watch?v=BPYxLeW6WjM [Accessed 9 Nov. 2017].

[7] YouTube. (2017). *F1 Explained: Beginner's Guide To Tyres*. [online] Available at: https://www.youtube.com/watch?v=r_afZpvXeW0 [Accessed 9 Nov. 2017].

[8] YouTube. (2017). *F1 Tyres Explained | One Second in... F1 | CNBC International*. [online] Available at: https://www.youtube.com/watch?v=aH6E-mJyn4o&t=6s [Accessed 9 Nov. 2017].

[9] YouTube. (2017). *F1's Tyre Rules (2016) Explained*. [online] Available at: https://www.youtube.com/watch?v=kgERH1gWF1s [Accessed 9 Nov. 2017].

[10] YouTube. (2017). *Winter Tyres v Summer Tyres: the Truth! - Auto Express*. [online] Available at: https://www.youtube.com/watch?v=elP_34ltdWI [Accessed 9 Nov. 2017].

[11] Uicker, John; Pennock, Gordon; Shigley, Joseph (2010). Theory of Machines and Mechanisms (4th ed.). Oxford University Press, USA

QUORUM SENSING AND BACTERIA PROGRAMMING

Giovanni Ricci, Ing. Mária Vrábelová

Faculty of Chemical and Food Technology, STU Bratislava

ricci.giovy7@gmail.com

Quorum sensing (or bacteria communication) is a discovery of the twentieth century, which at last has attracted well-deserved scientists' attention. In the world where antibiotics are becoming less and less effective as a result of bacteria evolving and becoming drug resistant, researchers are starting to consider whether applying bacteria to detect, treat and cure diseases might change the future of medicine.

Bacteria while communicating exchange information concerning the density of their colonies and the strategy of their attacks. It was proved that bacterial virulent gene expression is synchronized, which means that when a colony decides to attack a plant or its animal host including humans, all the bacteria do it simultaneously due to quorum sensing. With the progress of science in this field of study the effects of blocking and exploiting quorum sensing in bacteria are being studied for medical purposes.

In the future as we learn to block bacteria communication system and disarm bacteria they will no longer pose a threat and might be used to detect, treat and cure diseases.

Literature

[1] Frances K., TED Fellow Tal Danino programs bacteria to detect and treat cancer – and make art. In: TEDBlog. [online]. 2015. [cit. 2019-05-04]. Available at: https://blog.ted.com/ted-fellow-tal-danino-programs-bacteria-to-detect-and-treat-cancer-and-make-art/

[2] Danino, T., Prindle, A., Kwong, G. A., Skalak, M., Li, H., Allen, K., ... Bhatia, S. N, Programmable probiotics for detection of cancer in urine. In: Science translational medicine, [online]. 2015. [cit. 2019-05-04]. Available at: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4511399/#

[3] Bassler,B., How bacteria „talk". In: TEDTalk, [online]. 2009. [cit. 2019-05-04]. Available at:https://www.ted.com/talks/bonnie_bassler_on_how_bacteria_communicate

[4] Harjai, K., Kumar, R., & Singh, S. , Garlic blocks quorum sensing and attenuates the virulence of Pseudomonas aeruginosa. FEMS Immunology & Medical Microbiology, (2010). 58(2), 161-168.

Mikrobiológia

VPLYV KONTAMINOVANÉHO PROSTREDIA NA PRODUKCIU ENZÝMU LIPÁZY MIKROSKOPICKOU VLÁKNITOU HUBOU DRUHU *ASPERGILLUS NIGER*

SANJA NOSALJ, ALEXANDRA ŠIMONOVIČOVÁ

Katedra pedológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina B–2, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

nosalova15@uniba.sk

ÚVOD

Lipáza - (triacylglycerol acylhydroláza) - je enzým zo skupiny hydroláz, ktoré rozkladajú tuky na glycerol a mastné kyseliny. V prírode sa vyskytujú hojne, najmä v baktériách, kvasinkách a mikroskopických vláknitých hubách (MVH). V posledných rokoch vzrastá záujem o produkciu mikrobiálnej lipázy kvôli veľkému potenciálu v piemysle, napr. na syntézu biopolymérov a bionafty, na výrobu liečiv, agrochemikálií a aromatických látok [1]. Významny predstaviteľ produkcie lipázy je aj kozmopolitne sa vyskytujúci druh MVH, *Aspergillus niger* (An). Napriek tomu, že sa vyskytuje v rôznych oblastiach životného prostredia, jeho prirodzeným biotopom je pôda. Výskyt MVH v pôde je ovplyvňovaný primárnymi ekologickými faktormi (pH pôdy, množstvo organických látok, prevzdušnenie a pod.), ale tiež sekundárnymi ekologickými faktormi (nadmorská výška, sklon reliéfu, rastlinné spoločenstvo a pod.) [2].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Štyri kmene druhu An sme izolovali z lokalít s odlišnou pôdnou reakciou. Kontrolný kmeň, An – G, sme izolovali z fluvizeme modálnej v oblasti Gabčíkova, ktorá má alkalickú až slabo alkalickú pôdnu reakciu (pH 7,7). Druhý kmeň, An – Š, pochádza z kambizeme dystrickej bez vegetácie v oblasti Šobova pri Banskej Štiavnici. Pôda je extrémne kyslá až ultra kyslá (pH 3,0) s vysokým obsahom výmenného Al a Fe. Tretí kmeň, An – P, pochádza z riečneho sedimentu potoka Blatina v banskej oblasti Pezinok. Riečny sediment je silne kyslý (pH 5,3) s prirodzeným obsahom As (363 mg/kg) a Sb (93 mg/kg). Štvrtý kmeň, An – Sl, pochádza z technozeme iniciálnej na lokalite Slovinky. Substrát je silne alkalický (pH 8,6) a obsahuje nadlimitné hodnoty potenciálne toxických prvkov (Cd 8,76 mg/kg, Cu 8186 mg/kg, Mn 2647 mg/kg, Pb 2964 mg/kg a Zn 25 107 mg/kg) [3].

Rast všetkých štyroch kmeňov An, na vzájomné porovnanie, sme sledovali kultivačne na SDB agare (Sabouraud Dextrose Agar, Fy Himedia, Mumbai, India) v termostate pri teplote 25°C počas 5 dní v troch opakovaniach. Lipázovú aktivitu (LA) sme sledovali na diagnostickej živnej pôde SBA (Spirit Blue Agar, Fy Himedia, Mumbai, India). Na tejto pôde sa vytvára tzv. "halo" efekt, čo je tvorba kruhu alebo prstenca ako odozva produkovaného enzýmu [4].

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Po piatich dňoch kultivácie sme zaznamenali dobrý rast na sledovanie LA u všetkých štyroch kmeňov druhu An. Pritom iba kontrolný kmeň An – G vykazoval silnú enzymatickú aktivitu, kedy

došlo k veľmi rýchlemu odfarbeniu média spôsobenému "halo" efektom. Napriek tomu, že tento kmeň bol izolovaný ešte v r. 2005 a je uchovávaný v zbierke MVH na katedre pedológie PRIF UK, stále si zachováva svoje fyziologické vlastnosti [5]. Ostatné tri kmene An a to An – Š, An – P a An – Sl rástli síce na SBA veľmi dobre, no napriek tomu sa u nich LA nepotvrdila (tab. 1).

Tabuľka 1. Rast kmeňov An SDB a produkcia LA počas kultivácie 5 dní

kmeň	An – G	An – Š	An – P	An – Sl
LA	+++	++	++	++
SDB	+++	+++	+++	+++

vysvetlivky: +++ veľmi dobrý rast; ++ dobrý rast; + slabý až veľmi slabý rast
SDB - Sabouraudov Dextrose Agar (kontrola rastu), LA - lipázová aktivita

Enzymatická aktivita MVH izolovaných z pôdy a kalu v banskej oblasti Poproč [6] bola tiež veľmi podobná. Lipázová aktivita závisí od viacerých faktorov, napr. pH, teplota a zloženie živného média, avšak významnú úlohu zohrávajú najmä faktory prostredia, z ktorého daný druh MVH pochádza [9, 10]. V závislosti od týchto faktorov prostredia sa menia následne aj fyziologické vlastnosti MVH, čo sa prejaví zmenou enzymatickej činnosti [7-9].

ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov, je možné potvrdiť, priamy vplyv environmentálnych faktorov životného prostredia na fyziologické vlastnosti študovaných kmeňov druhu *Aspergillus niger*. Prejavilo sa to rastom a tiež enzymatickou aktivitou. Produkciu lipázy sme zaznamenali iba u kmeňa, ktorý bol izolovaný z nekontaminovaného, t. j. kontrolného prostredia (An – G). Potlačenie lipázovej aktivity u ostatných kmeňov bolo pravdepodobne spôsobené kontaminujúcimi prvkami, ktoré prekračujú limitné hodnoty vo všetkých substrátoch pochádzajúcich z banských lokalít.

Poďakovanie: Príspevok vznikol vďaka podpore grantových projektov VEGA 1/0424/18 a 1/0658/19.

Literatúra

[1] Gupta, R.; Mehta, A.; Bodh, U. J. Biotech Res. **2017**, 8, 58-77.
[2] Šimonovičová, A. Acta Environ. Univ. Comenianae. **2014**, 22, 109-115.
[3] Šimonovičová, A.; Kraková, L.; Pauditšová, E.; Pangallo, D. Ecotoxicol. Environ. Saf. **2019**, 172, 194-202.
[4] Kraková, L.; Chovanová, K.; Puškarová, A.; Bučková, M.; Pangallo, D. Lett. Appl. Microbiol. **2012**, 54, 433-440.
[5] Šimonovičová, A., Nosalj, S., Takáčová, A., Mackuľak, T., Jesenák, K., Čerňanský, S.; Nova Biotechnol Chim **2017**, 16, 2, 92-98.
[6] Šimonovičová A.; Čerňanský, S.; Geochemia, **2016**. 147-148.
[7] Cihangir, N; Sarikaya, E. World J Microbies Biotechnol. **2004**, 20,193-197.
[8] Akhtar, N; Shoaib, A; Munir, S.; Ali, A.; Khurshid, S. J. Anim. Plant. Sci. **2014**, 24, 1438-1443.
[9] Nosalj, S.; Šimonovičová, A. Phytopedon. **2016**, 15, 29-32.

PRÍPRAVA KONDIČNEJ NA ATP ANALÓGY CITLIVEJ ALELY ESENCIÁLNEJ CKA1 PROTEÍNKINÁZY

Erika Stupeňová[1], Ján Jurčík[1], Barbara Siváková[2], Peter Baráth[2], Ľuboš Čipák[1]

[1]Biomedicínske centrum, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, Slovenská republika
[2]Chemický ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovenská republika

e.stupenova@gmail.com

Úvod

Fosforylácia proteínov je jedným z hlavných mechanizmov posttranslačnej regulácie bunkových procesov. Štúdium esenciálnych génov si častokrát vyžaduje prípravu vhodných mutantných kmeňov. Analógovo citlivá (*as*) kinázová technológia umožňuje rýchlu, reverzibilnú a vysoko špecifickú *in vivo* inhibíciu mutantných proteínkináz. Na inaktiváciu proteínkináz sa v tomto prípade využíva výmena „gate-keeper" aminokyseliny v ATP-viažúcom mieste. Tým, že sa „gate-keeper" aminokyselina nahrádza menšou aminokyselinou, v ATP viažúcej doméne sa vytvorí priestor na špecifické naviazanie sa ATP analóga. Väzba ATP analóga na takto modifikovanú proteínkinázu vedie k špecifickej inaktivácii mutantnej proteínkinázy bez ovplyvnenia aktivít ostatných proteínkináz.

Experimentálna časť

Cka1 proteínkináza kvasinky *Schizosaccharomyces pombe* patrí k esenciálnym proteínkinázam. Veľkosť tejto proteínkinázy je 39,53 kDa a je kódovaná génom o veľkosti 1371 bp, ktorý obsahuje štyri intróny. Nakoľko ide o esenciálny gén, príprava mutantnej alely si vyžaduje použitie diploidného kmeňa.

V prvom kroku sme využitím PCR reakcie amplifikovali 5´UTR a 3´UTR homologické regióny *cka1*. Homologické regióny, amplifikované pomocou oligonukleotidov upout (aaaaTCTAGAgcgacaattttaacgccttccagg) a upin (aaaaCTCGAGtgctcccctctatgttaatgcaaaatcc), respektíve dwout (aaaaTCTAGAttcatttccatcgcttctttagattgc) a dwin (aaaaAGATCTcggacagccttttcattactagttccc), sme klonovali do vektora pCloneNat1, ktorý nesie gén rezistencie na antibiotiká ampicilín a nourseothricín. Pripravenou deličnou kazetou *pCloneNatR-MX4::cka1*, po jej linearizácii s XbaI reštrikčným enzýmom, sme transformovali diploidný kmeň kvasinky *S. pombe* (*h*$^+$*/h*$^-$ *ade6-M210/ade6-M216 ura4-D18/ura4-D18 leu1-32/leu1-32*). Úspešnú deléciu jednej alely *cka1* sme potvrdili pomocou kolóniovej PCR.

Následne sme pomocou PCR reakcie a oligonukleotidov *cka1*BamHIterm2 (atatGGATCCtaaggttgctatataatta) a *cka1*XhoIprom2 (atatCTCGAGgcgataataatattattac) pripravili integračnú kazetu obsahujúcu *cka1* spolu s časťami jej 3´UTR a 5´UTR oblastí. Integračnú kazetu *pCloneHphR-MX4::cka1* sme použili na cielenú mutagenézu jej „gate-keeper" aminokyseliny fenylalanínu v pozícii 117 (F117) na aminokyselinu alanín (A117). Cielenú mutagenézu sme uskutočnili pomocou sense-F117A (cgatactaatattttatagagtaaaacaccatctttaattgctgaatttgttgacaatattgatttc) a anti-sense-F117A (gaaatcaatattgtcaacaaattcagcaattaaagatggtgttttactctataaaatattagtatcg) oligonukleotidov. V prvom kroku sme plazmidovú DNA (templát) separovali pomocou agarózovej elektroforézy a stanovili sme jej koncentráciu. Templát sme nariedili na koncentráciu 40 ng/µl a do mutačnej PCR reakcie sme

použili 2 a 10 μg DNA. Sense a anti-sense mutačné oligonukleotidy, navrhnuté pomocou programu QuikChange Primer Design, sme použili v koncentrácii odporúčanej výrobcom kitu na mutagenézu (Agilent). Po uskutočnení mutačnej PCR reakcie sme produkty poštiepili reštrikčným enzýmom DpnI. Keďže produkty PCR reakcie s mutáciou sú nemetylované, poštiepená bola len templátová DNA. Ďalším krokom bola transformácia kompetentných buniek *E. coli DH5-α* poštiepeným PCR produktom. Selekcia transformantov prebehla na selekčných platniach 2xYT s ampicilínom (100 μg/ml). Misky boli kultivované pri 37°C cez noc. Z narastených transformantov sme očkovali nočnú kultúru do 2 ml média (2xYT+Amp). Transformanty sa kultivovali cez noc pri stálom trepaní 37°C pri 300 rpm. Z narastených transformantov sme vyizolovali plazmidovú DNA. Úspešnú prípravu integračnej kazety nesúcej mutantnú alelu *cka1-as2* sme potvrdili sekvenovaním. Pripravenou integračnou kazetou *pCloneHphR-MX4-cka1-as2*, po jej linearizácii s AflII reštrikčným enzýmom, sme transformovali pripraveného homozygotného deletanta kvasinky *S. pombe* (h+/h- cka1^{+}/cka1^{-} ade6-M210/ade6-M216 ura4-D18/ura4-D18 leu1-32/leu1-32). Po selekcii transformantov na kompletnom YE+5S médiu s prídavkom hygromycínu B (200 μg/ml) a vysporulovaní diploida na PMG-N platniach sme pripravili haploidného mutanta nesúceho mutantnú *cka1-as2* alelu.

Výsledky a diskusia

Správnosť pripravenej integračnej kazety nesúcej mutantnú alelu *cka1* sme verifikovali reštrikčnou analýzou. Izolované plazmidové DNA konštrukty *pCloneHphR-MX4::cka1-as2* sme štiepili pomocou BamHI a XhoI reštrikčných enzýmov, ktorými boli klonované do *pCloneHph-MX4* vektora. Potvrdili sme, že po linearizácií s BamHI je veľkosť pripravených konštruktov 6657 bp. Samotný vektor mal veľkosť 4142 bp a klonovaná alela *cka1* má veľkosť 2515 bp (dvojité štiepenie s BamHI a XhoI). Pre potvrdenie úspešnosti cielenej mutagenézy sme izolované plazmidové konštrukty *pCloneHphR-MX4::cka1-as2* nechali sekvenovať. Transformáciou delečného mutanta integračnou kazetou nesúcou mutantnú alelu *cka1* a sekvenačnou analýzou pripraveného haploidného mutanta sme potvrdili úspešnú zámenu fenylalanínu v pozícii 117 za aminokyselinu alanín.

Záver

Cka1 proteínkináza kvasinky *S. pombe* patrí k esenciálnym serín/treonínovým proteínkinázam. Homológy *cka1* sú konzervované aj v cicavčích bunkách vrátane človeka. Nakoľko viaceré štúdie poukázali na úlohu CKII proteínkináz pri vzniku a progresii nádorových ochorení, štúdium biologickej funkcie Cka1 proteínkinázy je vysoko aktuálne. Pripravená kondičná mutantná forma Cka1 proteínkinázy predstavuje v spojení s metódou kvantitatívnej analýzy fosfoproteómu vysoko účinný nástroj na identifikáciu a detailnú analýzu úlohy Cka1 proteínkinázy v regulácii jednotlivých bunkových procesov.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov VEGA 2/0026/18, 2/0070/16 a 2/0039/19, projektov APVV-0111-12 a APVV-16-0120 a projektu ERDF (ITMS 26240120031).

Literatúra

[1] Cipak, L.; Zhang, C.; Kovacikova, I.; Rumpf, C.; Miadokova, E.; Shokat, K.M.; Gregan, J. Cell Cycle **2011**, 10, 3527-3532.
[2] Cipak, L.; Gupta, S.; Rajovic, I.; Jin, Q.W.; Anrather, D.; Ammerer, G.; McCollum, D.; Gregan, J. Cell Cycle **2013**, 12, 884-888.

IDENTIFIKÁCIA A URČENIE REZISTENCIE VOČI CEFOXITÍNU U IZOLÁTOV RODU STAPHYLOCOCCUS ZÍSKANÝCH Z VETERINÁRNEHO PROSTREDIA

Martin Gömöry, Petra Olejníková

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

martingomory26@gmail.com

Úvod

Staphylococcus aureus je významný ľudský patogén, ktorý spôsobuje ochorenia kože a dýchacej sústavy[1]. Problémom je častý výskyt kmeňov, ktoré sú rezistentné voči protistafylokokovým penicilínom, ako meticilín, či oxacilín. Rezistencia je spôsobená zmenou väzbového miesta na tzv. penicilín viažucich proteínoch, ktoré sú zodpovedné za syntézu bunkovej steny. Gén *mecA*, zodpovedný za syntézu pozmenených proteínov, je prenášaný na mobilnom genetickom elemente, nazývanom SCCmec[2]. Cieľom našej práce bolo identifikovať veterinárne izoláty a následne určiť ich citlivosť naklinicky relevantné antibiotiká., v prípade rezistencie voči cefoxitínu sme potvrdili prítomnosť *mecA* génu pomocou PCR.

Experimentálna časť

Izoláty sme identifikovali pomocou selektívnych živných médií (MSA, PaBa) a metódou MALDI-TOF MS. Po identifikácii sme určili citlivosť na cefoxitín difúznou diskovou metódou. V prípade, že izoláty vykazovali rezistenciu, sme stanovili MIC cefoxitínu mikrodilučnou metódou. Zároveň sme stanovili MIC aj pre 11 ďalších antibiotík, účinných voči *S. aureus.* V prípade, že sa rezistencia voči cefoxitínu potvrdila aj mikrodilučnou metódou, sme vykonali PCR na dôkaz prítomnosti *mecA* génu.

Výsledky a diskusia

Na úrovni druhu sme identifikovali 90,7 % izolátov, dominantné zastúpenie mali *S. aureus* a *S. paraintermedius.* U identifikovaných izolátov sme vykonali platňový difúzny test, rezistenciu voči cefoxitínu vykazovalo 15,5 % izolátov. U týchto izolátov bolo vykonané stanovenie MIC pre 12 rôznych antibiotík. Len 62,5 % z testovaných izolátov vykazovalo hodnoty MIC zodpovedajúce rezistencii. Najnižšia miera rezistencie bola zaznamenaná u linezolidu, na ktorý boli citlivé všetky izoláty. Ako účinné hodnotíme aj nitrofurantoín a tetracyklín. Naopak, najvyššiu mieru rezistencie sme zaznamenali voči penicilínu.Vysoká miera rezistencie bola zaznamenaná aj voči erytromycínu a klindamycínu. U izolátov vykazujúcich rezistenciu voči cefoxitínu sme vykonali PCR na dôkaz prítomnosti mecA génu. mecA gén bol potvrdený u všetkých rezistentných izolátov.

Záver

Na úrovni druhu identifikovaných 90,7 % izolátov. Len u 7,0 % zo všetkých izolátov bola potvrdená rezistencia voči cefoxitínu mikrodilučnou metódou, dôvodom rezistencie je prítomnosť *mecA* génu v genóme rezistentných izolátov. Všetky izoláty rezistentné voči cefoxitínu boli citlivé na linezolid.

Literatúra

1. Votava, M. *Lékařská Mikrobiologie Speciální*. (Neptun, 2003).
2. Peacock, S. J. & Paterson, G. K. Mechanisms of Methicillin Resistance in Staphylococcus aureus . *Annu. Rev. Biochem.* **84**, 577–601 (2015).

CHARAKTERIZÁCIA BIOAKTÍVNYCH LÁTOK MHGF-68 ASOCIOVANÝCH S MYŠÍM HERPETICKÝM VÍRUSOM NA NÁDOROVEJ BUNKOVEJ LÍNII S11E

Richard Hodoši[1], Mária Mazúrová[1], Miroslava Šupolíková[1], Eva Nováková[1,2], Martina Labudová[2], Petra Olejníková[3], František Golais[1]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mikrobiológie a virológie, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15, Bratislava, Slovenská republika;
[2] Slovenská akadémia vied, Biomedicínske centrum, Virologický ústav, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, Slovenská republika;
[3]Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika.

richard.hodosi@gmail.com

Bunková línia S11E je jednou z prvých línií transformovaných myším herpetickým vírusom 68 (MHV-68). Taktiež je jedinou MHV-68 pozitívnou líniou z piatich bunkových línií, ktorú pripravili v roku 1996 Usherwood a kol. [1]. Táto línia bola derivovaná z lymfómu sleziny BALB/c myši po ročnej infekcii MHV-68. Po opracovaní bunkovej kultúry antivirotikom, bunky obsahovali vírusový genóm MHV-68 prítomný v lineárnej aj epizomálnej forme. S11E patrí medzi suspenzné bunkové kultúry, ktoré počas svojho rastu vytvárajú zhluky. V rámci výskumu riešeného na našom pracovisku boli objavené látky pripomínajúce rastové faktory, asociované s MHV-68 (MHGF-68). Tieto látky boli získané kultiváciou buniek BHK-21 infikovaných MHV-68 o multiplicite infekcie (MOI) 0,01 pri teplote 41°C. MHGF-68 sa vyznačujú schopnosťou meniť morfológiu buniek t.j. normálny fenotyp na transformovaný, resp. potláčať transformovaný fenotyp nádorových buniek. Boli charakterizované niektoré atypické vlastnosti MHGF-68, napríklad zvýšenie jeho biologickej aktivity vplyvom teploty, močoviny alebo UV žiarenia. Tiež bol potvrdený vírusový pôvod MHGF-68 [2]. A boli zadefinované základné chemické vlastnosti MHGF-68, ktoré naznačili, že látky majú hydrofilný charakter, a sú pravdepodobne zwitterionického typu, a majú relatívne nízku molekulovú hmotnosť [3].

Cieľom nášho experimentálneho výskumu, prezentovaného v predloženom príspevku, bolo sledovanie produkcie/nadprodukcie MHGF-68 na modeli nádorovej bunkovej línie S11E. Pozorovali sme účinok MHGF-68 na proliferáciu a viabilitu buniek MTT testom, merali sme bunkový index prostredníctvom xCELLigence analyzátora a sledovali sme tvorbu 3D bunkových kultúr (sferoidov) ovplyvnených frakciami MHGF-68.

S11E je suspenzná B bunková línia, derivovaná z myšieho lymfómu, ktorý vznikol po ročnej chronickej infekcii BALB/c myši vírusom MHV-68 (bola poskytnutá prof. J. P. Stewartom, PhD., Univerzita Edinburg, UK)

Frakcie MHGF-68. V našich experimentoch sme použili vybrané frakcie MHGF-68, ktoré boli pripravené použitím základných chemických a chromatografických (HPLC) metód, ako aj vysokoúčinných separačných techník v kombinácii s technikami hmotnostnej spektrometrie.

MTT test. MTT sme použili na monitorovanie metabolickej aktivity a bunkovej proliferácie. Kultivácia buniek s MHGF-68 bola zastavená v rôznych časových intervaloch použitím farbiva MTT tetrazolium (0,5 mg/ml) rozpusteného v 10 ml PBS s 5% FBS a antibiotikom. Po 4 hodinovej inkubácii buniek s farbivom bola reakcia zastavená pridaním DMSO, a následne bola meraná absorbancia pri 570 nm.

Impedančná analýza. Túto metódu sme využili na meranie proliferácie buniek v reálnom čase (formou proliferačného indexu) počas kultivácie vybraných bunkových línií v prítomnosti frakcií MHGF-68. Prostredníctvom xCELLligence analyzátora (Roche) boli zaznamenávané zmeny v elektrickej impedancii, spôsobené kontaktom bunkového povrchu s elektródami umiestnenými v 96 jamkovej mikrotitračnej platničke.

Analýza 3D bunkových kultúr (sferoidy). Do 96 jamkovej mikrotitračnej platničky bolo založených 10 000 buniek na jamku a následne boli prekryté 1% agarózou. Na ďalší deň bolo k bunkám pridané 100 µl PBS alebo vybranej frakcie MHGF-68 nariedenej v DMEM v pomere 1:10. Sferoidy boli pozorované pod mikroskopom Axiovert 40 CFL (Zeiss) s 10 násobným zväčšením a fotografované s Axiocam ICc 3 kamerou v programe Axiovision.

Výsledky z našich experimentálnych štúdií potvrdili proliferačné a antiproliferačné vlastnosti niektorých frakcií MHGF-68 na vybraných bunkových líniách. Pomocou vyššie uvedených metód sme zistili, že účinok frakcií MHGF-68 na všetkých nami študovaných bunkových líniách je krátkodobý. Vzhľadom na to, že dodnes nie je známa chemická štruktúra študovaných bioaktívnych látok MHGF-68, charakterizované biologické aktivity si vyžadujú ďalšie štúdie. Pilotné *in vivo* experimenty naznačili, že niektoré frakcie MHGF-68 sú schopné pozastaviť rast nádoru u myší, ktoré vyvinuli nádor po cielenom subkutánnom podaní nádorových buniek [4]. Získané výsledky naznačujú predpoklad možnej aplikácie MHGF-68 ako liečiva v prevencii a/alebo liečbe nádorových ochorení.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s finančnou podporou grantov VEGA 1/0061/18 a APVV-0621-12.

Literatúra
[1] Usherwood, E. J.; Stewart, J. P.; Nash, A. A.**;** J. Virol. **1996**, 70**,** 6516-6518
[2] Šupolíková, M.; Vojs Staňová, A.; Kúdelová, M.; Marák, J.; Zelník, V.; Golais, F.; Acta Virol. **2015**, 59(5), 418-422
[3] Vojs Staňová, A.; Šupolíková, M.; Koiš, P.; Golais, F.; Marák, J.; Zdrav. listy **2015,** 3(4), 110-114
[4] Šupolíková, M.; Labudová, M.; Nováková, E.; Vojs Staňová, A.; Šišovský, V.; Golais, F.; Am J Biomed Life Sci **2018,** 6 (6): 127-131

BIOAKTÍVNE LÁTKY MHGF-68 PODOBNÉ RASTOVÝM FAKTOROM

Mária Mazúrová[1], Richard Hodoši[1], Miroslava Šupolíková[1], Eva Nováková[1,2], František Golais[1]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mikrobiológie a virológie, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15, Bratislava, Slovenská republika;
[2] Slovenská akadémia vied, Biomedicínske centrum, Virologický ústav, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, Slovenská republika;

Mazurova21@uniba.sk

Úvod

Látky podobné rastovým faktorom asociované s myšacím gamaherpesvírusom 68, pomenované MHGF-68, boli izolované na našom pracovisku v roku 2015. Tieto látky boli získané kultiváciou buniek BHK-21 infikovaných MHV-68 o multiplicite infekcie (MOI) 0,01 pri teplote 41°C. MHGF-68 sa vyznačujú schopnosťou meniť morfológiu buniek t.j. normálny fenotyp na transformovaný, resp. potláčať transformovaný fenotyp nádorových buniek. Boli charakterizované niektoré atypické vlastnosti MHGF-68, napríklad zvýšenie jeho biologickej aktivity vplyvom teploty, močoviny alebo UV žiarenia. Tiež bol potvrdený vírusový pôvod MHGF-68.[1] Príspevok je zameraný na štúdium fyzikálnych a chemických vlastností MHGF-68.

Experimentálna časť

RT-HPLC a FPLC analýza. Výsledky získané RT-HPLC analýzou ukazujú, že MHGF-68 sa skladá z dvoch komponentov – $MHGF_A$ a $MHGF_B$. Ďalšie výsledky s MHGF-68 boli získané metódou FPLC v závislosti od použitého elučného roztoku. Keď bol použitý fyziologický roztok (pH 7,2), boli získané vysoko aktívne frakcie s oboma aktivitami – transformačnou aj aktivitou potláčajúcou transformáciu. Pri použití redestilovanej vody ako elučného roztoku, zostala zachovaná len aktivita potláčajúca transformáciu, ale vo vyšších riedeniach MHGF-68 ako v prípade fyziologického roztoku.[1]

Vplyv fyzikálnych a chemických faktorov na aktivitu MHGF-68. Pre teplotnú závislosť boli zvolené teploty 60°C a 80°C. Transformačná aktivita sa zaznamenávala na bunkách BHK-21, kým aktivita potláčania transformovaného fenotypu sa sledovala na nádorových bunkách HeLa. Obe zvolené teploty spôsobili zvýšenie biologickej aktivity MHGF-68 v priebehu 30 minút.
Mierne zvýšenie aktivity MHGF-68 bolo dosiahnuté pri pH 2,95 a výraznejšie zvýšenie pri pH 10,3. Transformačná aktivita bola detegovaná na bunkách BHK-21 a aktivita potláčania transformovaného fenotypu na bunkách HeLa. Zvýšenie aktivity MHGF-68 bolo dosiahnuté aj vplyvom 1M močoviny a výraznejšie zvýšenie aktivity kombináciou 1M močoviny a 10 min. zahriatia na teplotu 30 °C.
Vzorky obsahujúce MHGF-68 s transformačnou aktivitou, transformáciu potláčajúcou aktivitou a oboma aktivitami vystavené UV žiareniu na 1 minútu boli titrované na 96 jamkovej mikrotitračnej platničke. Použité vzorky boli zvolené podľa aktivity, ktorú vykazovali po testovaní na príslušnej bunkovej línii. Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že MHGF-68 po vystavení UV žiareniu zvyšuje svoju biologickú aktivitu. Predpokladá sa, že MHGF-68 je veľmi stabilná látka, nakoľko jeho biologická aktivita je zvýšená aj vo vysokých riedeniach.[2]

Základná chemická frakcionácia. Médium získané z buniek BHK-21 infikovaných MHV-68 obsahujúce MHGF-68 bolo opracované základnými chemickými metódami a všetky pripravené vzorky boli následne otestované na biologickú aktivitu MHGF-68 na bunkových líniách BHK-21 a HeLa. Vzorky po základnej chemickej frakcionácii boli rozdelené podľa aktivity na tri skupiny: s transformačnou aktivitou, transformáciu potláčajúcou a s oboma aktivitami.[3]

Záver

Frakcionáciou média z buniek infikovaných MHV-68 pomocou RP-HPLC bol zistený dvojkomponentový charakter MHGF-68 a boli získané dve aktívne zložky ($MHGF_A$ a $MHGF_B$). Frakcionácia média z buniek infikovaných MHV-68 pomocou FPLC závisí od elučného činidla. V prípade použitia fyziologického roztoku je možné získať frakcie s obidvomi aktivitami, kým v prípade použitia redestilovanej vody len frakcie s aktivitou potláčajúcou transformáciu. MHGF-68 zvyšuje svoju biologickú aktivitu vplyvom zvyšujúcej sa teploty, UV žiarenia, v prítomnosti 1M močoviny, vysokého pH, pričom nízke pH nemá vplyv na biologickú aktivitu. Detailnejší popis štruktúry a ďalších vlastností látok podobných rastovým faktorom asociovaných s myšacím herpetickým vírusom si vyžaduje ďalšie analýzy. Cieľom súčasných experimentov je otestovať biologické aktivity ďalších získaných frakcií metódami MTT, analýzou 3D bunkových kultúr, impedančnou analýzou a pomocou prístroja LiveBox1.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s finančnou podporou grantov VEGA 1/0061/18 a APVV-0621-12.

Literatúra

[1] Šupolíková, M.; Vojs Staňová, A.; Kúdelová, M.; Marák, J.; Zelník, V.; Golais, F. Cells Acta Virol. **2015**, *59* (4), 418–422.

[2] Kmeťová, P., Šupolíková, M., Číková, L., Marák, J., Vojs Staňová, A., Koiš, P., Golais, F. ŠVK PriF UK 2013, Zborník recenzovaných príspevkov **2013**, 339–343.

[3] Vojs Staňová, A., Šupolíková M., Koiš, P., Golais, F., Marák, J. Zdr. List. **2015**, *3* (4), 110–114.

SLEDOVANIE IMPAKTU JEDNOTLIVÝCH REGULAČNÝCH ELEMENTOV NA REPLIKÁCIU PLAZMIDU R1 A KONŠTRUKCIA PRÍSLUŠNÝCH PLAZMIDOV

Petra Chaľová, Adriána Dusíková, Hana Hrutková, Martina Piatriková, Ján Krahulec

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Katedra molekulárnej biológie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava 4

petra.chalova@gmail.com

Úvod

Plazmid R1 je zo skupiny nízkokópiových plazmidov a patrí do skupiny IncFII. Počiatok replikácie (*ori*) je zahrnutý v počiatočnom replikóne zvyčajne malej veľkosti, vo väčšine prípadov obsahuje aj štruktúrny gén (*rep*) pre iniciačný proteín (Rep) a gén pre reguláciu replikácie (*cop*). [1] V našom výskume sme sa rozhodli pre konštrukciu plazmidov s rôznymi regulačnými elementami, ako sú napríklad T7 promótor, araBAD promótor a následné sledovanie impaktu týchto elementov inzerciou reportérového génu pre Green Fluorescent Proteín v pozícii downstream od oblasti kódujúcej RepA proteín. Sledovanie impaktu bude možné pomocou vysoko senzitívnej metódy-prietokovej cytometrie. Táto práca nám umožní prehĺbiť všeobecné poznatky o regulácii replikácie plazmidu R1 na základe sledovania miery expresie regulačného proteínu RepA v jednotlivých plazmidových konštruktoch.

Experimentálna časť

Konštrukcia plazmidu pRE24

Plazmid pRE24 (4578 bp) je zložený z dôležitých regulačných elementov ako sú gén pre reguláciu replikácie (*cop*), araBAD promótor, ktorý je možné regulovať koncentráciou arabinózy v živnom médiu. Tento plazmid sme skonštruovali tak, že sme si amplifikovali fragment o veľkosti 228 bp z plazmidu pRA10, ktorý obsahoval oblasť so spomínaným araBAD promótorom. Následne sme amplifikovali fragment o veľkosti 475 bp so sekvenciou génu pre copA a RepA1. Pomocou reakcie fúznej amplifikácie sme tieto dva fragmenty použili ako templát. Ďalším krokom bolo štiepenie produktu fúznej amplifikácie (677 bp) a vektora pRE21 restrikčnými endonukleázami *BstE*II a *Sal*I. Poštiepený vektor sme defosforylovali alkalickou fosfatázou a do ligačnej reakcie sme k štiepenému, defosforylovanému vektoru pridali štiepený produkt fúznej PCR a ligovali enzýmom *ElectroLigase* (*BioLabs*). Následným produktom ligačnej reakcie sme transformovali bunky *E. coli* DH5α. Transformanty sme selektovali na médiu s chloramfenikolom a pozitívne klony sme podrobili analytickému štiepeniu, ktoré malo overiť správnosť klonov pred samotnou sekvenačnou analýzou.

Konštrukcia plazmidu pRE32

Plazmid pRE32 (3832 bp) je dôležitý pre konštrukciu plazmidu pRG1 s inzertovaným GFP proteínom. Do plazmidu pRE32 sme vnášali pomocou metódy PCR štiepne miesta pre *Pvu*I a *Kas*I,

ktoré nám v ďalšom výskume umožnia jednoduchú konštrukciu ďalších takýchto plazmidov klonovaním. V tomto plazmide sme ako prvé amplifikovali fragmenty o veľkosti 288 bp a 117 bp, ktoré obsahovali sekvencie, vďaka ktorým bude možné použiť spomínané restrikčné endonukleázy. Následne sme tieto produkty použili ako templáty pre reakciu fúznej amplifikácie. V štiepnej reakcii sme štiepili pomocou enzýmov *Afl*III a *Bsu*36I vektor pRE31 a produkt fúznej amplifikácie (388 bp). Následne sme tieto štiepené fragmenty a štiepený vektor ligovali v ligačnej reakcii enzýmom *T4 Dna Ligase* a touto ligačnou zmesou sme transformovali bunky *E. coli* XL1. Transformanty sme selektovali na médiu s chloramfenikolom.

Výsledky a diskusia

Plazmid pRE24 sme úspešne skonštruovali a v budúcnosti nám poslúži na konštrukciu pRG24 s už inzertovaným GFP proteínom a na následné sledovanie miery expresie RepA proteínu za použitia prietokovej cytometrie. Snažíme sa taktiež o konštrukciu ďalších plazmidov s inými regulačnými elementami (T7 promótor) avšak napriek málo hĺbkovo preštudovanej regulácii replikácie cop regulačných oblastí sa nám výskum predĺžil a snažíme sa o objasnenie problematiky, ktorá nám zabraňuje konštruovať vektory s T7 promótorom zároveň s cop regulačnými oblasťami.

Plazmid pRE32 je kľúčový pre konštrukciu ďalších plazmidov už aj s inzertovaným GFP proteínom. Momentálny stav konštrukcie tohto plazmidu je v bode transformácie buniek *E. coli* DH5α .

Záver

Podarilo sa nám skonštruovať plazmid s génom regulácie replikácie (*cop*) a araBAD promótorom, čo bolo jedným z cieľov tejto práce a našou ďalšou výzvou bude pokračovať v konštrukcii plazmidov s inými regulačnými oblasťami ako je napríklad T7 promótor. Ak sa nám podarí vytvoriť konštrukty s rôznymi regulačnými elementami budeme môcť sledovať mieru expresie RepA proteínu na základe inzertovaného GFP proteínu za tento regulačný proteín pomocou senzitívnej metódy prietokovej cytometrie.

Poďakovanie

Tento projekt bol pripravený na základe projektu „Príprava biologicky aktívnych látok na báze rekombinantných proteínov“ (BIOREKPROT - ITMS: 26240220048) financovaný zo zdojov ERDF a vďaka projektu APVV-17-0149.

Literatúra

[1] Nordström, K.; Wagner, E. Kinetic Aspects Of Control Of Plasmid Replication By Antisense RNA. Trends Biochem. Sci. 1994, 19 (7), 294-300.

CITLIVOSŤ KLINICKÝCH IZOLÁTOV STAPHYLOCOCCUS SP. NA ANTIBIOTIKÁ POUŽÍVANÉ V KLINICKEJ PRAXI

Vladimíra Čviriková, Petra Olejníková
Ústav Biochémie a Mikrobiológie, FCHPT STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava

ÚVOD

Staphylococcus aureus je rozpoznávaný ako jeden z bežných patogénov, ktorý spôsobuje rôzne infekcie zvierat a ľudí. Tento fakultatívny anaerób je súčasťou prirodzenej mikrobioty u 20–30 % ľudí. Vyskytuje sa na sliznici dýchacích ciest a na koži. *S. aureus* má typické povrchové proteíny, ktoré sú rozhodujúce pre viazanie hostiteľským buniek. Tieto povrchové proteíny bežne podporujú prichytenie k laminínu a fibronektínu a sú považované za faktory virulencie. Faktory virulencie umožňujú prekonávať obranné mechanizmy hostiteľských buniek a mikroorganizmy sú schopné vyvolať infekčné ochorenie. Účinným spôsobom na liečbu bakteriálnych infekcií sú antibiotiká. Na liečbu infekcií, ktoré sú vyvolané stafylokokmi sa používajú najčastejšie β-laktámové antibiotiká. Liečbu sťažuje odolnosť baktérií voči primárne účinným antibiotikám. Rezistenciu voči antibiotikám baktérie môžu nadobudnúť, ak na ne pôsobí selekčný tlak prostredia v ktorom sa nachádzajú. MSSA (*S. aureus* citlivý na meticilín) sa snaží nadobudnúť genetický element 'stafylokokovú kazetu rezistencie' nazývanú mec (SCC mec). Táto obsahuje gén *mecA,* ktorý kóduje PBP2a (penicilín viažuci proteín) s nízkou afinitou ku skupine β-laktámových antibiotík. Po nadobudnutí kazety rezistencie z pôvodne citlivých stafylokokov sa stanú baktérie rezistentné tzv. MRSA (kmene *S. aureus* rezistentné voči meticilínu). MRSA je potenciálnym rizikom pre ľudí pretože sa vyznačuje nielen rezistenciou voči meticilínu, ale aj voči mnohým β-laktámovým antibiotikám. K faktorom virulencie *S. aureus* zaraďujeme aj SpA – proteín ukotvený v bunkovej stene, CoA – stafylokoková koaguláza (SC), ktorá spôsobuje koaguláciu plazmy je produkovaná do extracelulárneho priestoru. Niektoré kmene sú schopné produkovať PVL – Panton Valentine leukocidín, cytotoxín, jeden z β-póro-formujúcich toxínov, ktorý tvorí póry v membráne infikovaných buniek, čo vedie k smrti buniek a deštrukcii tkaniva.

Cieľom práce bolo identifikovať klinické izoláty stafylokokov prostredníctvom MADLI-TOF metódy, stanoviť ich citlivosť voči cefoxitínu.

V práci sme overili citlivosť izolátov rezistentných voči cefoxitínu aj na ďalšie klinicky relevantné antibiotiká a metódou PCR sme detegovali genetické vybavenie buniek pre tvorbu vybraných faktorov virulencie.

VÝSLEDKY

Celkovo sme identifikovali 45 izolátov, z toho *S. pseudointermedius* tvoril 15,6%, *S. aureus* 33,3%, *S. haemolyticus* 15,6%, *Macrococcus caseolylicus* 6,7%, *S.sciuri* 11,1%, *S. epidermidis* 4,4%, *S. hominis* 2,2%, *S. xylosus* 2,2%, *S. simulans* 2,2%, *S. chromogenes* 2,2%, *S. felis* 4,4%.

Zo všetkých izolátov sme zdetegovali 4 izoláty *Staphylococcus* sp., ktoré boli rezistentné voči cefoxitínu, čo je indikátorové antibiotikom na odhalenie stafylokokov rezistentných voči meticilínu. V genóme všetkých rezistentných izolátov voči meticilínu sme detegovali prítomnosť *mecA* génu. Rezistentné kmene voči meticilínu sme otestovali aj na ostatné klinicky relevantné antibiotiká. Na linezolid (LIZ) boli citlivé všetky skúmané izoláty. Všetky izoláty boli citlivé na nitrofurantoín (NFT) okrem izolátu 75 (*S. aureus*). Na vankomycín (VAN) boli citlivé všetky okrem izolátu 79 *(S. sciuri).* Izolát 67 *(S. aureus)* bol citlivý na všetky skúmané antibiotiká. Izoláty 67 a 79 boli však citlivé na penicilín, ostatné boli voči penicilínu rezistentné. Na klindamycín bolo 5 izolátov rezistentných, 4 citlivé a 2 mali strednú hodnotu. Prítomnosť PVL sme stanovili v genóme izolátu 97 *(S. aureus),* kde sme stanovili aj voľnú koagulázu.

SLEDOVANIE VPLYVU FYTOPATOGÉNNYCH HÚB NA TVORBU PROTEÁZ V *T. ATROVIRIDE*

Veronika Lefkovitšová, Helena Galádová, Martin Šimkovič

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

x.lefkovitsova@stuba.sk

Úvod

Vláknité huby *Trichoderma spp*. sú schopné sa adaptovať na rozmanité prostredia, bohaté na komplexné substráty. Vyskytujú sa najmä na odumretých častiach dreva, v pôde a rizosfére rastlín, ale aj vo vzduchu, či vode. Jednou z ich významných vlastností je schopnosť syntetizovať a sekretovať širokú škálu hydrolytických enzýmov, mnohé z nich našli svoje využitie aj v priemyselných oblastiach. Kľúčovou vlastnosťou húb z rodu *Trichoderma* je agresivita voči fytopatogénnym vláknitým hubám a antagonistické správanie [1]. Táto vlastnosť je podstatou ich využívania na biologickú kontrolu fytopatogénov a ochranu poľnohospodárskych plodín [2]. *Trichoderma* spp. disponuje schopnosťou degradovať rôzne druhy fytopatogénov. Táto vlastnosť sa nazýva nekrotrofný hyperparazitizmus alebo mykoparazitizmus [3]. Mykoparazitická aktivita *Trichoderma* je založená na produkcii hydrolytických enzýmov, ktorými degraduje bunkové steny fytopatogénov a využíva ich vnútrobunkový obsah vo svoj prospech [1]. Ku indukcií syntézy proteolytických enzýmov dochádza rôznymi spôsobmi, ako je napríklad prítomnosť svetla [4, 5]. Jednou z možností navodenia ich tvorby by mohli byť aj biokontrolné vlastnosti *Trichoderma*.

Primárnym cieľom tejto práce bolo sledovanie vplyvu fytopatogénnych húb na tvorbu proteolytických enzýmov počas 5 dňovej kultivácie *T. atroviride* F-534. Ďalším cieľom bolo sledovanie vplyvu *Rhizoctonia solani* na tvorbu proteáz a rast mycélia počas vývojového štádia vláknitej huby.

Experimentálna časť

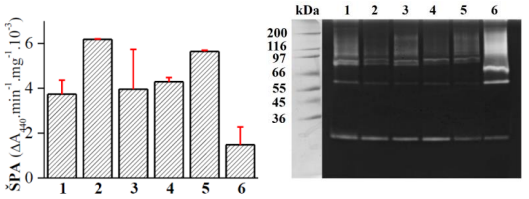
Ako modelový organizmus sa použila vláknitá huba *T. atroviride* F-534 a fytopatogénne huby *Alternaria alternata*, *Fusarium culmorum*, *Cladosporium herbarum*, *Botritys. cinerea* a *Rhizoctonia solani*. Ko-kultivácia húb sa uskutočnila na Czapek-Doxovom médiu na Petriho miskách s celofánovou priehradkou (tá bránila fyzickému kontaktu mycélií) počas kontinuálnej tmy. Fytopatogénna huba sa nechala predkultivovať po dobu 5 dní na jednej strane misky a následne sa na druhú stranu misky naočkovala *T. atroviride* F-534. Ako kontrola slúžila kultivácia bez prítomnosti fytopatogéna. Na stanovenie špecifickej proteolytickej aktivity (ŠPA) v homogenátoch *T. atroviride* F-534 sa použilo spektrofotometrické stanovenie pomocou azokazeínu. Zymografia sa uskutočnila na 10% polyakrylamidovom gély s inkorporovanou želatínou.

Výsledky a diskusia

Tvorba proteolytických enzýmov *T. atroviride* F-534 v prítomnosti fytopatogénov

Spektrofotometrické stanovenie ukázalo mierny nárast ŠPA v prítomnosti väčšiny fytopatogénov, okrem ko-kultivácie s *R. solani*, kde došlo k výraznému poklesu v porovnaní

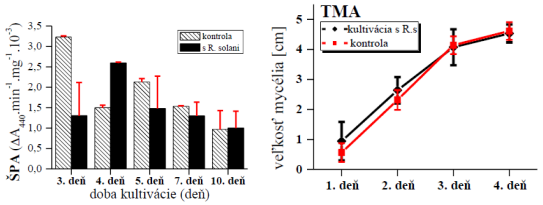
s kontrolou. Zymografická analýza ukázala rozdiely v porovnaní so spektrofotometrickým stanovením. Proteolytický profil sa výrazne nemenil počas konfrontačných kultivácií v porovnaní s kontrolou. Výrazne sa však zaznamenal nárast PA *T. atroviride* počas ko-kultivácie s *R. solani*. Toto zistenie naznačuje tvorbu enzýmov s inou substrátovou špecificitou.



Obrázok č.1: Spektrofotometrické stanovenie ŠPA v bezbunkových homogenátoch T. atroviride F-534 pomocou azokazeínu a ich zymografická analýza v prítomnosti želatínového substrátu. Na jamku sa nanieslo 10 µg bielkovín. Myceliálne homogenáty T. atroviride sa získali z kokultivácie s: kontrola bez fytopatogéna (1), A. alternata (2), F. culmorum (3), C. herbarum (4), B. cinerea (5) a R. solani (6).

Sledovanie zmien proteolytického profilu a myceliálneho rastu *T. atroviride* počas vývoja huby v prítomnosti fytopatogéna *R. solani*

Počas vývojového štádia *T. atroviride* v prítomnosti *R. solani* sa sledovali zmeny PA v priebehu 3., 4., 5., 7. a 10. dňa ko-kultivácie. V neskoršej fáze vývoja sledovanej huby (5. deň a viac) sa ukázal pokles ŠPA v T. *atroviride* až na úroveň kontroly. Vo 4. deň kultivácie *T. atroviride* došlo k nadexpresii proteáz oproti kontrole, čo sa prejavilo výrazným nárastom ŠPA. Zymografiou sa nezaznamenali žiadne výrazne zmeny v zastúpení proteáz počas kultivácie huby. Súčasťou práce bolo aj sledovanie vplyvu prítomnosti *R solani* na myceliálny rast *T. atroviride* počas prvých kultivačných dní. Z rastového diagramu je zrejmé, že vplyv *R. solani* na rast *T. atroviride* je minimálny, pretože sa v porovnaní s kontrolou výrazne od seba nelíšili.



Obrázok č.2 Spektrofotometrické stanovenie ŠPA pomocou azokazeínu v bezbunkových homogenátoch T. atroviride F-534 počas vývoja v prítomnosti R. solani a vplyv fytopatogénnej huby na myceliálny rast.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou grantových schém: APVV-16-0439, APVV-0719-12 a ITMS 26230120006

Literatúra

[1] CHET I. et al. Fungal antagonists and mycoparasites. Berlin: The Mycota IV: Environmental and microbial relationships, Springer-Verlag, 1997, 165-184
[2] CHET, I., INBAR, J. Biological control of fungal pathogens. Appl. Biochem. Biotechnol., 1994, vol. 48, 37-43
[3] HARSUKH, G., et al. Molecular mechanism of Trichoderma as bio-control agents against phytopathogen system. Department of Biotechnology, College of Agriculture, Junagadh Agricultural University, India, 2013
[4] MAŤAŤA, M. a kol. The study of intracellular and secreted high-molecular-weight protease(s) od Trichoderma spp., and their respenses to conidiation stimuli. Can. J. Microbiol. 65, 1-15, 2019
[5] GALÁDOVÁ, H. Charakterizácia proteolytických enzýmov vytvorených hubami z rodu Trichoderma ako odpoveď na rôzne (a)biotické signály, Diplomová práca, FCHPT STU, 2017

DIZAJN KONŠTRUKTOV POTREBNÝCH NA ÚSPEŠNÉ UKOTVENIE ĽUDSKEJ ENTEROKINÁZY DO GOLGIHO APARÁTU KVASINKY *CANDIDA UTILIS*

Hana Hrutková, Adriána Dusíková, Petra Chaľová, Veronika Lišková, Beáta Pavlíková, Ján Krahulec

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

hana.hrutkova@gmail.com

Úvod

Proces heterológnej expresie poskytuje možnosť cielenej produkcie proteínov. Tento proces obsahuje niekoľko kritických podmienok, ktoré je potrebné zabezpečiť k dosiahnutiu čo najvyšších výťažkov. Súčasné stratégie na zlepšenie produkcie zahŕňajú zrýchlenie génovej expresie, optimalizáciu signálnych sekvencií sekrécie, koexpresiu chaperónov a foldáz, tvorba proteázovo-deficientných mutantov [1].

Sekrécia proteínov do prostredia uľahčuje ich spracovanie, znižuje množstvo degradovaného produktu a náklady spojené s jeho prečisťovaním. Pri dizajne pokusu sme vybrali na procesovanie proteínov ľudskú enterokinázu. Nakoľko sa jedná o serínovú proteázu schopnú štiepiť v presne definovanom mieste Asp-Asp-Asp-Asp-Lys (DDDDK), našla si široké uplatnenie v rôznych oblastiach biotechnologického priemyslu [2,3]. Je schopná funkcie v rôznych podmienkach (pH, teplota, detergenty, denaturačné činidlá) [4].

Experimentálna časť

Aby nedochádzalo k znehodnocovaniu produkovaných proteínov nepresným štiepením signálnej sekvencie a s tým spojenou imunogenicitou, navrhli sme konštrukt obsahujúci enzým enterokinázu. Ten bude slúžiť na vnesenie enzýmu do steny Golgiho aparátu smerom do lúmenu. Kde dochádza k modifikáciám sekretovaných proteínov. Na C-koniec kazety sme umiestnili transmembránovú doménu, amplifikovanú z divého kmeňa *C. utilis* (WT). Tá by mala zabezpečiť ukotvenie enterokinázy a znemožniť kontamináciu sekretovaných proteínov proteázovou aktivitou. Ku konštruktu sme pomocou PCR pripojili Histag pre jednoduchšiu detekciu a samotný ľahký reťazec ľudskej enterokinázy. Na N-koniec sme vložili invertázový sekrečný signál s prídavkom dvoch štiepnych miest Kex2 a Ste13. Výsledný produkt sme štiepili enzýmami SnaBI a SalI a následne ligovali s vektormi pod dvoma typmi promótorov – P GAP a P GLC. Okrem konštruktu s enterokinázou sme navrhli aj systém schopný detegovať správnu funkciu enterokinázy ukotvenej v GA. Obsahuje α-glukozidázu so špecifickým miestom DDDDK, Histag a invertázový sekrečný signál so štiepnymi miestami (Kex2, Ste13). Pri vytváraní vektora používame rovnaký postup ako pri vyššie spomenutom konštrukte. V prípade, že sa enterokináza správne vloží do membrány, v médiu bude prítomná poštiepená α-glukozidáza. Vytvorené vektory vnášame do buniek *E. coli* DH5α pomocou elektroporácie. Po selekcii na zeocíne izolujeme plazmidovú DNA, vykonávame kontrolné štiepenie a následne sekvenovanie.

Záver

Zatiaľ sa nám podarilo izolovať niekoľko konštuktov v bunkách *E.* coli DH5α so sľubným profilom štiepenia. Ich presnú sekvenciu overíme sekvenovaním a pri pozitívnych výsledkoch začneme vnášať plazmidy do eukaryotického systému. Ak sa nám podarí vniesť pripravený konštrukt s enterokinázou do kvasinky *C. utilis*, budeme schopní produkovať terapeutické proteíny bez imunogénnych aminokyselinových zvyškov na N-konci. Dosiahneme tým produkčný systém, ktorý je schopný rýchlo rásť na lacných médiách, v organizme všeobecne označovanom za bezpečný, s potrebnými posttranslačnými úpravami.

Poďakovanie

Tento projekt bol pripravený na základe projektu „Príprava biologicky aktívnych látok na báze rekombinantných proteínov“ (BIOREKPROT – ITMS: 26240220048) financovaný zo zdrojov ERDF a vďaka projektu APVV-17-0149.

Literatúra

[1] Schmidt, F. R. Appl. Microbiol. Biotechnol. **2004**, 65(4), 363–372.

[2] Chun, H.; Joo, K.; Lee, J.; Shin, H. C. Biotechnol Lett. 2011, 33(6), 1227.

[3] Hosfield, T.; Lu, Q. Anal Biochem. **1999**, 269(1), 10.

[4] Simeonov, P.; Berger-Hoffmann, R.; Hoffmann, R.; Sträter, N.; Zuchner, T. Protein Eng Des Sel. **2011**, 24(3), 261.

[5] Rai, M; Padh, H. Curr Sci. **2001**, 80(9), 1121-1128.

QUANTITATIVE PHOSPHOPROTEOMIC ANALYSIS OF CDC2 KINASE SUBSTRATES

Ján Jurčík[1], Barbara Siváková[2], Peter Baráth[2], Ľuboš Čipák[1]

[1]Cancer Research Institute, Biomedical Research Center, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia
[2]Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia

exonjanj@savba.sk

Introduction

Protein phosphorylation plays an important role in a multitude of cellular functions such as signal transduction, regulation of enzyme activity and protein-protein interactions [1]. Despite the importance of the phosphorylation, informations about the role of protein kinases are still insufficient. The fission yeast *Schizosaccharomyces pombe* is an excellent model organism for studying the cell cycle. Its genome encodes 170 kinases, 17 of them are essential for cell growth [2]. While the role of non-essential protein kinases in the regulation of the cell division processes is quite well studied, the regulatory role of many essential protein kinases has not been studied in details. One of the essential kinases involved in the cell cycle is cyclin-dependent kinase 1 (Cdc2) [3]. It controls the transition from G1 to S phase and from G2 to M phase of the cell cycle [4]. A breaktrough in a research of essential kinases was a recently developed chemical genetic approach, based on the key amino acid mutation in the ATP-binding protein kinase domain. This tehnique allows the preparation of the conditional ATP-analogue sensitive kinase alleles [1,5]. The ATP analog / inhibitor molecule binds in the mutated protein kinase only and thats guarantees the specificity. The identification and characterization of essential kinase substrates can be performed by quantitative phosphoproteomic analysis of changes in protein phosphorylation caused by inhibition of protein kinase [6].

Methods

The aim of our experiment was to use a quantitative „label free,, phosphoproteomic analysis to identify and characterize in more detail the changes in the phosphoproteome of *S. pombe* after inhibition of the activity of essential Cdc2 protein kinase. For this purpose we have used analog-sensitive mutant strain cdc2 as (h90 cdc2 asM17 bsdR ade6 M216 leu1 32 ura4 D18). 500 mL of cell culture (OD 600 = 0.65) was incubated for 2 h in the presence of 20 mM 1 NMPP1 inhibitor or without inhibitor for 1 hr at 25 °C. Subsequently, the cells were centrifuged and frozen in liquid nitrogen. After mechanical grinding of the cells, a whole-cell protein lysate was prepared. Cell lysates from the inhibitor sample (1.65 g) and without inhibitor (1.8 g) were then digested with trypsin. Phosphopeptides were enriched with Fe (III)IMAC iron column enrichment by FPLC chromatography followed by their fractionation by Strong Anion Exchange Chromatography. All fractions were then separated using a nano-HPLC system and electrosprayed into an Orbitrap mass spectrometer.

Results and conclusion

We have successfully identified and characterized changes in the phosphoproteome of *S. pombe* after inhibition of essential Cdc2 protein kinase. By our large-scale phosphoproteomic study we identified significant changes at 152 phosphorylation sites, while 14 of them have a linear motif for Cdc2 kinase.

Acknowledgements

This research was financially supported by the VEGA 2/0070/16, 2/0026/18, 2/0039/19 and by the Slovak Research and Development Agency under the Contract no. APVV-15-0375, APVV-16-0120, APVV-17-0130, APVV-18-0219 and ERDF (ITMS 26240120031, ITMS 26230120008) .

Literature

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. 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. Doreé, M., Hunt, T. From Cdc2 to Cdk1: when did the cell cycle kinase join its partner? *J* Cell Sci **2002,** 115, 2461 - 2464.
5. Elphick, L.M., Lee, S.E., Gouverneur, V. & Mann, D.J. Using chemical genetics and ATP
6. 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.

Mikrobiologické aspekty v potravinárstve

DETEKCE TVORBY BIOFILMŮ U OCTOVÝCH BAKTERIÍ V PRŮMYSLU VÝROBY NEALKOHOLICKÝCH NÁPOJŮ

Bambasová Lucie, Sedláčková Simona, Šviráková Eva

Ústav konzervace potravin, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, Česká republika

lucie.bambasova@vscht.cz

Úvod

Výskyt octových bakterií v nápojářském průmyslu je často spojován s nežádoucí kontaminací a potenciálním mikrobiologickým rizikem [1], a to především při výrobě nealkoholických ochucených nesycených nápojů na bázi sladké vody, minerální vody nebo sladké syrovátky. Produkty metabolismu octových bakterií mohou v nápojích způsobovat závažné senzorické defekty, například změnu chuti, vůně a textury.

Octové bakterie a jimi vytvořené povrchové biofilmy se mohou podílet na snížené zdravotní bezpečnosti a jakosti nealkoholických nápojů [2]. Biofilmy octových bakterií představují mikrobiální konzorcia, která jsou obtížně odstranitelná z povrchových i vnitřních částí výrobního zařízení a pomůcek. Oproti planktonním buňkám jsou odolnější například vůči teplotě, tlaku a působení dezinfekčních prostředků [3]. Z toho důvodu se při kontrole tvorby a výskytu biofilmů uplatňují v rychlé a spolehlivé detekční metody.

Cílem této práce bylo zjistit schopnost tvorby biofilmů u 9 kmenů octových bakterií, originálně pocházejících z potravinářského průmyslu jako nežádoucí kontaminace, s využitím klasických i moderních detekčních metod.

Experimentální část

K experimentům bylo použito celkem 9 sbírkových kmenů octových bakterií, z nichž šlo 3 kmeny *Gluconoacetobacter* spp. (*Gla. hansenii* CCM 1808, *Gla. liquefaciens* CCM 3621, *Gla. xylinus* CCM 3611), o 5 kmenů *Gluconobacter* spp. (*Glc. albidus* 2365, *Glc. cerinus* CCM 1792, *Glc. cerinus* CCM 1806T, *Glc. oxydans* CCM 1772, *Glc. oxydans* CCM 3618) a jeden kmen *Kozakia baliensis* CCM 7137.

Tvorba biofilmů u testovaných bakterií byla zjišťována kvalitativně i kvantitativně. Pro kvalitativní vyšetření biofilm pozitivity/negativity byly použity tři metody/testy, tj. Christensenova zkumavková metoda s modifikací v mikrotitračních destičkách, metoda využívající agar s kongo červení a sprejový test TBF 300S. Pro kvantifikaci biofilmů byla použita spektrofotometrická metoda (λ_{650}) využívající laboratorní spektrofotometr EPOCH 2 (BioTek Instruments, USA) s tím, že měření absorbance probíhalo při vlnové délce λ_{650}.

Výsledky

Vybrané výsledky uskutečněných experimentů, konkrétně kvalitativní výsledky zjištění tvorby biofilmů u testovaných kmenů octových bakterií s využitím třech detekčních metod, jsou presentovány v následující tab. 1 a představují průměr ze třech uskutečněných měření.

Tab. 1 Tvorba biofilmů u testovaných kmenů octových bakterií s využitím třech detekčních metod – kvalitativní výsledky

Testovaný kmen	Tvorba biofilmu (+/–)		
	Christensenova zkumavková metoda	Agarová metoda s kongo červení	Sprejový test (TBF 300S)
Gluconoacetobacter hansenii CCM 1808	+	+	+
Gluconoacetobacter liquefaciens CCM 3621	+	+	+
Gluconoacetobacter xylinus CCM 3611	+	+	+
Gluconobacter albidus CCM 2365	–	–	–
Gluconobacter cerinus CCM 1792	+	+	+
Gluconobacter cerinus CCM 1806T	+	+	+
Gluconobacter oxydans CCM 1772	+	+	+
Gluconobacter oxydans CCM 3618	–	–	–
Kozakia baliensis CCM 7137	+	+	+

+… kmen vykazující biofilm pozitivitu, –… kmen vykazující biofilm negativitu

Závěr

Bylo konstatováno, že pro zjištění tvorby biofilmů u testovaných octových bakterií byly vhodné všechny čtyři použité metody. Ze třech použitých kvalitativních metod/testů se jako nejvhodnější ukázal být sprejový test TBF 300S (Christeyns, BEL), a to zejména kvůli rychlosti a praktičnosti jeho provedení. Bylo zjištěno, že 7 z 9 testovaných kmenů vykazovalo biofilm pozitivitu.

Výsledky této práce mohou být využitelné zejména v průmyslu výroby nealkoholických nápojů při účinné eliminaci technologicky nežádoucích octových bakterií *Gluconacetobacter* spp., *Gluconobacter* spp. a *Kozakia* sp., včetně jejich povrchových biofilmů.

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.; Elizabeth, H. A. Gramnegative bacteria in brewing. Adv. Microbiol. **2016**, 6, 195-209.

[3] Flemming, H. -C.; Wingender, J.; Szewzyk, U.; Steinberg, P.; Rice, S. A.; Kjelleberg, S. Biofilms: an emergent form of bacterial life. Nat. Rev. Microbiol. **2016**, 14, 563-575.

DEVITALIZÁCIA *S. AUREUS* V ZÁVISLOSTI OD MENIACICH SA FAKTOROV PROSTREDIA

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

Počas tradičnej výroby parených ovčích syrov na Slovensku je východiskovou surovinou tepelne neošetrené mlieko, ktoré sa spracováva na ovčí hrudkový syr a ten následne podlieha jedinému tepelnému ošetreniu, a to procesu parenia. Nakoľko proces parenia prebieha v rozmedzí teplôt 60–70 °C, prirodzenou rezistenciou mnohých patogénnych mikroorganizmov voči zvýšeným teplotám, dochádza k zvýšeniu rizika ich prežitia počas procesu parenia a ich následného začlenenia do finálneho produktu [1; 2]. V súvislosti s konzumáciou parených syrov predstavuje významné riziko, okrem iných mikroorganizmov, aj potenciálne patogénny *Staphylococcus aureus* (ďalej *S. aureus*), ktorý vykazuje značnú odolnosť voči zvýšeným teplotám. Jeho epidemiologický potenciál spočíva najmä v premnožení sa na denzity vyššie ako 10^6 KTJ/g (ml) a v následnej produkcii termostabilných stafylokokových enterotoxínov, prostredníctvom ktorých môže u spotrebiteľov vyvolať závažné alimentárne intoxikácie – stafylokokové enterotoxikózy a ohroziť ich zdravie [3; 4].

Cieľ práce

Kvantitatívna charakterizácia devitalizácie izolátu *S. aureus* 14733 v modelovom prostredí GTK bujónu v závislosti od meniacich sa vonkajších (*T*) a vnútorných faktorov (*pH*, a_v) prostredia.

Experimentálna časť

Dynamiku devitalizácie buniek izolátu *S. aureus* 14733 sme pozorovali v modelovom živnom médiu GTK bujóne, a to v závislosti od zmeny *pH* (6,0; 5,5; 5,0; 4,5 a 4,0; úprava prídavkom 10 %-nej kyseliny mliečnej), aktivity vody a_v (0,99; 0,97; 0,95; 0,93; 0,91; 0,89 a 0,86; úprava prídavkom NaCl), ale aj ich vzájomnou kombináciou (a_v/*pH* 0,99/5,5; 0,99/5,0; 0,99/4,5; 0,97/5,5; 0,97/5,0 a 0,97/4,5) pri inkubačných teplotách 61 a 63 °C. Do 300 ml živného média predtemperovaného na požadovanú teplotu sme paralelne inokulovali 18 h kultúru *S. aureus* na počiatočné denzity približne 10^6 KTJ/ml. V závislosti od nastavených podmienok sme v pravidelných časových intervaloch odoberali vzorky na stanovenie aktuálnej denzity izolátu pomocou zrieďovacej kultivačnej metódy na GTK agare. Inkubácia prebiehala pri 37 °C po dobu 24 hodín za aeróbnych podmienok. Následne sme pomocou matematického modelu podľa Weibulla [5], popisujúceho prežívanie/odumieranie mikroorganizmov, vypočítali parametre devitalizácie *S. aureus* 14733 v závislosti od zvolených podmienok prostredia a príslušné *D*- hodnoty charakterizujúce termorezistenciu príslušného izolátu.

Výsledky a diskusia

Na základe dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že významný negatívny vplyv na schopnosť prežívania/odumierania izolátu 14733 pri inkubačných teplotách

61 a 63 °C bol zaznamenaný predovšetkým pri samostatnom pôsobení znižujúceho sa *pH*, a to najmä v oblasti hodnôt 4,5–4,0. Kým pri hodnote *pH* 6,24 bola $D_{63°C}$ = 7,44 min, pri *pH* 4,61 sa $D_{63°C}$ znížila na 3,60 min a pri *pH* 4,05 až na 1,55 min. Na druhej strane, pri oboch teplotách sme postupným znižovaním hodnôt a_v, resp. zvyšovaním prídavku soli, pozorovali zvyšovanie termorezistencie sledovaného izolátu. Túto skutočnosť si môžeme vysvetľovať faktom, že *S. aureus* je osmotolerantný mikroorganizmus schopný akumulovať osmoticky aktívne látky viažuce v bunke vodu a s ňou aj enzýmy nevyhnutné pre život. Keďže práve voda je nositeľom letálnej energie pre bunku, jej znižovaním, resp. odstránením, dochádza k zabráneniu poškodenia buniek, a teda môže dochádzať k súčasnému zvýšeniu termorezistencie [6]. Napríklad, pri teplote 61 °C a a_v = 0,932 sme zaznamenali $D_{61°C}$ = 20,48 min, čo je o takmer 17 min dlhší čas potrebný na zníženie počtu buniek o 1 log poriadok, ako pri tej istej teplote a hodnote a_v 0,989 ($D_{61°C}$ = 3,77 min). Rovnako, aj pri teplote o 2 °C vyššej, sme spozorovali, že pri a_v 0,965 sa *D*-hodnota predĺžila o 1,5 minúty v porovnaní s *D*-hodnotu pri a_v 0,984. V snahe priblížiť sa reálnym podmienkam prebiehajúcim počas výroby parených syrov, sme sa zamerali aj na sledovanie spoločného vplyvu a_v a *pH* na termorezistenciu izolátu *S. aureus* 14733. Pri teplote 61 °C, a_v = 0,987 a *pH* = 5,16, sme zaznamenali *D*-hodnotu 4,41 min, ktorá sa pri tej istej hodnote a_v, ale znížením *pH* na 4,55, skrátila o približne 1,5 minúty, na $D_{61°C}$ = 2,75 min. A rovnako, aj pri kombinácii a_v = 0,973 a *pH* = 5,14, sa prejavil ochranný účinok prídavku NaCl, čo dokumentuje vyššia hodnota, $D_{63°C}$= 7,25 min (čo je o 60 % dlhší čas ako pri kombinácii a_v = 0,987 a *pH* = 5,16 pri rovnakej teplote). Podobný trend protektívneho vplyvu prídavku soli na termorezistenciu sledovaného izolátu sme zaznamenali aj pri teplote 63 °C, kedy bola vypočítaná $D_{63°C}$ = 1,62 min (a_v = 0,984 a *pH* = 5,13), zatiaľ čo pri a_v = 0,973 a *pH* = 5,12 sa *D*-hodnota predĺžila na 3,57 minúty.

Záver

V snahe prispieť k mikrobiologickej neškodnosti a zdravotnej bezpečnosti parených syrov remeselne vyrábaných zo surového mlieka, sme sa zamerali na sledovanie termorezistencie potenciálne patogénnej baktérie *S. aureus* 14733 v závislosti od meniacich sa vnútorných (*pH*, a_v) a vonkajších (*T*) faktorov prostredia. Vzhľadom na reálne podmienky výroby, kedy pochopiteľne dochádza k spoločnému vplyvu spomínaných faktorov prostredia sme zistili, že v oblasti teplôt 61 a 63 °C, pri 5 %-nom prídavku soli a znížením *pH* na hodnoty 5,0–4,5, by z hľadiska bezpečnosti mal proces parenia prebiehať minimálne 4 až 8 min. Podľa našich predpokladov za tento čas dôjde k redukcii počtu buniek izolátu 14733 približne o 1 log poriadok.

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.

[2] Zimanová, M.; Greifová, M.; Body, P.; Herian, K.: Technológia výroby parených syrov. In *Chemické listy*, **2016**, vol. 110, p. 258-262.

[3] Valík, Ľ.: Stanovisko: Hodnotenie rizika expozície pre *S. aureus* v potravinovom reťazci v SR [online], **2012**, [cit. 2019-10-05], MPaVR SR. Dostupné: <http://www.mpsr.sk/index.php?navID=525&navID2=525>

[4] 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.

[5] Mafart, P.; Couvert, O.; Gaillard, S.; Leguerinel, I.: On calculating sterility in thermal preservation methods: application of the Weibull frequency distribution model. In *International Journal of Food Microbiology*, **2002**, vol. 72, p. 107-113.

[6] Görner, F.; Valík, Ľ.: Aplikovaná mikrobiológia požívatín. Bratislava: Malé centrum, **2004**, 1 vyd., 528 s. ISBN 80-967064-9-7.

KVANTIFIKÁCIA DYNAMIKY RASTU *GEOTRICHUM CANDIDUM* V MLIEKU V ZÁVISLOSTI OD TEPLOTY

Monika Trebichavská, Martina Koňuchová

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

trebichavska.monika@gmail.com

Úvod

Mlieko, ako aj výrobky z neho, sú nenahraditeľné pre zdravú výživu človeka. Sú bohaté na všetky dôležité zložky, ktoré by mal človek prijať v potrave, a to bielkoviny, tuk, mliečny cukor, minerálne látky, vitamíny a iné esenciálne látky. Okrem toho mliečne výrobky pozitívne vplývajú na metabolizmus a tým prispievajú aj k zdraviu konzumentov [1].

Mliečne produkty však zároveň patria medzi potraviny, ktoré ľahko podliehajú mikrobiálnemu kazeniu. V niektorých prípadoch sú kontaminované kvasinkami a vláknitými hubami v procese výroby, plnenia a/alebo balenia. Okrem toho, že môžu konzumentom spôsobiť rôzne zdravotné ťažkosti a zhoršenú kvalitu produktov, znehodnotenie mliečnych výrobkov mikroskopickými hubami môže zapríčiniť aj stratu ich výživovej hodnoty [2].

Mikroskopická huba *Geotrichum candidum* sa prirodzene nachádza v surovom mlieku a vo výrobkoch z neho. Jej prítomnosť však nemôžeme jednoznačne označiť iba za žiaducu alebo nežiaducu. Vykazuje dvojaké vlastnosti a to v závislosti od druhu mliečneho výrobku, v ktorom sa nachádza. Pre dosiahnutie lepších organoleptických vlastností sa pridáva do mnohých mliekarenských produktov, ako sú mäkké a polotvrdé syry, syry zrejúce s plesňou na povrchu a syry zrejúce pod mazom. Výskyt tohto mikroorganizmu je však neželaný v čerstvých syroch, smotane a rôznych smotanových produktoch, pretože spôsobuje ich kazenie a znehodnotenie [3].

Experimentálna časť

Cieľom našej práce bolo získať kvalitatívne a kvantitatívne údaje o vplyve teploty inkubácie na dynamiku rastu izolátu J druhu *G. candidum* v reálnom mliečnom médiu (UHT mlieko - 1,5 % tuku, Rajo a.s., Bratislava). Vybraný izolát bol získaný z bryndze. Kultivačné experimenty sme vykonali v celom spektre teplôt pre rast skúmanej mikroskopickej huby, a to pri teplotách 6, 8, 12, 15, 18, 21, 25, 30, 34, 35 a 37 °C.

Počas experimentov sme vo vybraných časových intervaloch stanovovali denzitu skúmaného izolátu pomocou zrieďovacej kultivačnej metódy. Získané výsledky z kultivačných experimentov sme vyhodnotili pomocou primárneho Baranyiho a sekundárneho kardinálneho modelu prediktívnej mikrobiológie.

Výsledky a diskusia

Pre zabezpečenie mikrobiologickej a hygienickej bezpečnosti mliečnych výrobkov a rovnako aj spokojnosti spotrebiteľov je veľmi dôležité dodržiavanie správnej výrobnej a hygienickej praxe a zásad HACCP. Okrem toho však treba poznať aj správanie kontaminujúcich mikroskopických húb, vrátane *G. candidum,* v mliečnom prostredí a získať údaje o ich raste. Pre mliekarenských technológov a mikrobiológov je nutné mať najskôr údaje o raste monokultúry a následne je možné tieto získané poznatky aplikovať aj pri predikcii rastu zmesných kultúr počas výrobného procesu.

Existuje mnoho spôsobov, ako sa dá ovplyvniť rast mikroorganizmov, vrátane druhu *G. candidum*, a tým dosiahnuť mikrobiálne stabilné a bezpečné potraviny. Jedným z riešení a zároveň najpoužívanejším, je zmena teploty vonkajšieho prostredia.

Pozorovaný izolát bol schopný rásť a rozmnožovať sa od 6 až po 35 °C avšak pri teplote 37 °C už vykazoval odumieranie. Najvyššiu rastovú rýchlosť dosiahol pri 30 °C, čo naznačuje, že táto teplota bola najbližšie k optimálnej pre jeho rast. Z nameraných údajov a tiež z priebehu grafického znázornenia primárnych a sekundárnych prediktívnych modelov je zrejmé, že so stúpajúcou kultivačnou teplotou smerom k optimálnym hodnotám (25 – 30 °C) sa postupne zvyšovala rastová rýchlosť izolátu v priebehu exponenciálnej fázy. Pomocou kardinálneho modelu sme stanovili optimálnu teplotu rastu izolátu J na 29,4 °C, čo je v súlade aj s výsledkami v odbornej literatúre [3, 4]. Naopak, pri teplotách vyšších, než bola optimálna teplota pre rast, rastová rýchlosť klesala.

Záver

Dôležitosť získaných údajov spočíva najmä v ich uplatnení v mliekarenskej praxi. Poznatky o účinku meniacej sa teploty a následnej rastovej aktivite druhu *G. candidum* je možné využiť napr. pri zlepšení kvality syrov počas ich výroby, kde slúži ako prídavná kultúra. Zvolením správnej výrobnej či skladovacej teploty možno podporiť žiaduce metabolické dráhy prídavných kultúr a dosiahnuť tak nutrične vyváženejšie mliečne produkty. Taktiež tieto experimentálne dáta umožňujú nastaviť vhodné podmienky pre výrobu, balenie alebo skladovanie potravín, ktoré podliehajú znehodnoteniu touto hubou, a tak je možné predísť ekonomickým stratám. Tieto experimentálne údaje navyše potvrdzujú nutnosť zabezpečenia správnej výrobnej a hygienickej praxe, vykonávanie pravidelných kontrol výrobkov a rovnako aj výber vhodných podmienok skladovania výrobkov.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-15-0006 a Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR a SAV na základe zmluvy č. VEGA 1/0532/18.

Literatúra

[1] HERIAN K. Mlék. listy. **2014**, 143, 1-6.
[2] GÖRNER, F., VALÍK, Ľ. *Aplikovaná mikrobiológia požívatín*. Bratislava: Malé centrum, **2004**, 528, ISBN 80-967064-9-7.
[3] KOŇUCHOVÁ, M., LIPTÁKOVÁ, D., ŠÍPKOVÁ, A., VALÍK, Ľ. 2016. Chem. listy. **2016**, 110, 491-497.
[4] BOUTROU, R., GUÉGUEN, M. Int. J. Food Microbiol. **2005**, 102, 1-20.

MIKROBIOLOGICKÁ AKOSŤ PARENÝCH SYROV SO ZAMERANÍM SA NA PRÍTOMNÚ MYKOBIOTU A KYSLOMLIEČNE BAKTÉRIE

Hatalová Ivana, Koňuchová Martina

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

xhatalova@is.stuba.sk

Úvod

Syry patria medzi najdôležitejšie a najvýznamnejšie výrobky mliekarenského priemyslu, na ich výrobu sa požíva približne tretina celosvetovej produkcie mlieka. Ponúkajú širokú diverzitu chutí a textúry [1]. Mnoho zo syrov obľúbených u spotrebiteľov sa výraba aj zo surového mlieka, napríklad Parmigiano Reggiano, Grana Padano, švajčiarsky Emmental [2], francúzsky Camembert, Brie [3], bryndza, hrudkový čerstvý syr a parené syry [4]. Prirodzená mikrobiota surového mlieka môže ako negatívne tak aj pozitívne ovplyvniť kvalitu a trvanlivosť z neho vyrobených syrov. Vo všeobecnosti sa za hlavné mikrobiálne nebezpečenstvo syrov vyrobených zo surového mlieka považuje možná prítomnosť patogénov (*Campylobacter coli*, *Campylobacter jejuni*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Yersinia enterocolitica*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella* sp., *Streptococcus* sp., *Clostridium botulinum*, *Brucella* sp., *Mycobacterium bovis*) [5]. Na druhej strane, v súčasnosti majú spotrebitelia stále vyšší záujem o syry zo surového mlieka. Dôvodom je vysoká nutričná hodnota surového mlieka a teda aj výrobky z neho. Po tepelnom ošetrení sa na jednej strane zabezpečí zdravotná bezpečnosť, avšak zdravotné výhody vyplývajúce z tejto nutrične bohatej suroviny sa znížia až úplne stratia. Navyše, výrobky zo surového mlieka, majú intenzívnejšiu chuť [1].

Experimentálna časť

V súvislosti s neustále sa zvyšujúcim dôrazom potravinárskych podnikov kladených na kvalitu, mikrobiologickú bezpečnosť mliečnych výrobkov a aj so zvyšujúcim sa trendom konzumácie výrobkov zo surového mlieka sme sa zamerali na proces výroby parených syrov s cieľom zvýšiť ich trvanlivosť, mikrobiologickú bezpečnosť a senzorickú hodnotu finálnych produktov.

Na výrobu parených syrov v laboratórnych podmienkach sme použili surové kravské mlieko z automatu (Lactovito, Borská 1, Bratislava). Parené syry boli vyrábané zo surového mlieka (PN1, PN2 a PN3) alebo termizovaného kravského mlieka (dlhotrvajúca pasterizácia, 63 °C, 30 min; PN4, PN5). Do mlieka zahriateho na 30 °C sme pridali syridlo, vďaka čomu prebehlo zrážanie mlieka. Na výrobu syrov PN2, PN3 a PN5 sme použili aj zákysovú kultúru, ktorú sme pridávali na začiatku zrážania mlieka. V prípade PN2 a PN5 sme pridali 1 % komerčnej kultúry Fresco a pri výrobe PN3 1 % acidofilnej kultúry. Syr PN4 bol vyrobený bez zákysovej kultúry, ale aktívnu kyslosť mlieka sme upravili prídavkom kyseliny mliečnej (pH ≈ 6). Syry PN5 a PN6 sme zámerne inokulovali izolátmi potenciálnych patogénov *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli*, tak aby dosiahli počiatočnú koncentráciu v syre približne 3 log KTJ/ml. Následne sme syrovinu krájali a dohrievali. Záverečným krokom bolo preliatie syroviny cez bavlnenú plachietku a oddelenie syroviny od srvátky. Hrudka zrela 24 hodín, pričom prvých 6 hodín pri laboratórnej teplote a ďalších 18 hodín pri 21 °C.

Po dosiahnutí pH < 5,5 sme hrudku nastrúhali a nasledovalo jej parenie pri teplote 63 °C po dobu 5 – 10 minút. Keď parený syr získal vhodnú elastickú konzistenciu, vyťahovali sme nite, ktoré sme vložili do 10 % soľného nálevu na 3 minúty. Vyrobené odkvapkané parené nite boli skladované pri teplote 6 °C v mikroténových vreckách, tak aj vákuovo zabalené. Počas celej doby skladovania

boli v pravidelných časových intervaloch odoberané vzorky na stanovenie počtov kvasiniek a vláknitých húb (STN ISO 21527-1) a baktérií mliečneho kysnutia (BMK, STN EN ISO 4833, STN EN ISO 15214).

Výsledky a diskusia

Pri výrobe syrov zo surového mlieka kyslomliečne baktérie zohrávajú významnú úlohu pri zachovávaní ich mikrobiologickej bezpečnosti. V našich experimentoch sa počas spracovania mlieka na hrudkový syr počet BMK postupne zvyšoval, pričom najvyšší nárast ich koncentrácie sme vo všeobecnosti zaznamenali v prvých hodinách zrenia. Prirodzene, v syroch s pridanou zákysovou kultúrou boli počty mliečnych paličiek aj mliečnych kokov vyššie o približne 1,3 a 2 log KTJ/g (v poradí) ako v syroch vyrábaných bez prídavku kultúr.

Parenie je tepelný proces, ktorý je charakteristický poklesom počtov mikrobiálnej populácie. Zníženie počtov BMK po parení syroviny sa potvrdilo pri výrobe všetkých syrov, kedy sme zaznamenali priemerný pokles počtov 3,4 a 2,3 log KTJ/g laktobacilov a laktokokov (v poradí). Počas skladovania parených nití vyrobených zo surového mlieka, bez ohľadu na spôsob ich balenia, počty BMK neklesli pod 3 log poriadky.

Prídavok BMK sa v mliekarenskom priemysle využíva aj ako prostriedok na zabránenie rastu kontaminujúcich a hygienicky relevantných mikroorganizmov, vrátane mikroskopických húb. Prostredníctvom metabolickej aktivity zákysových kultúr klesla počas zrenia hodnota pH, čím bol spomalený rast prítomnej mykobioty. V syre zo surového mlieka s prídavkom kultúry Acidko (PN3) sme počas zrenia pozorovali najnižší nárast počtov kvasiniek a vláknitých (o 2,3 log KTJ/g). Navyše, po procese parenia sme v parených nitiach vyrábaných s prídavkom zákysových kultúr (PN2, PN3, PN5) zaznamenali počty nepresahujúce úroveň predstavujúcu hygienické riziko, a to 3 log poriadky.

Počas mikrobiologickej analýzy sme sa zamerali aj na sledovanie organoleptických vlastností. Senzorickí posudzovatelia hodnotili vzhľad, chuť, vôňu, textúru a celkový dojem finálnych výrobkov a parené nite vyrobené s prídavkom zákysových kultúr posudzovali ako prijateľné a veľmi príjemné.

Záver

Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že prídavok zákysových kultúr sa prejavil vhodný nielen na reguláciu rastu mikroskopických húb, ale aj na zvýšenie organoleptických vlastností parených syrov zo surového mlieka. Avšak pri výrobe tradičných slovenských výrobkov, najmä tých zo surového mlieka, sa nemožno spoliehať na inhibičný potenciál kyslomliečnych baktérií. Z pohľadu mikrobiologickej bezpečnosti je nevyhnutné klásť dôraz na kvalitnú vstupnú surovinu a dodržiavanie sanitačných postupov, princípov správnej výrobnej a hygienickej praxe.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore APVV-15-0006 a VEGA 1/0532/18.

Literatúra

[1] Farkye, N. Int. J. of Dairy Technol. **2004**, 57, 91-98.
[2] Sepulveda, D.R., Esperaza-Chavez, A. Regulating Safety of Traditional and Ethinic Foods. **2016**, 187-204, ISBN 978-0-12-800605-4.
[3] Bachmann, H.P., Fröhlich-Wyder, M.T., Jakob, E., Roth, E., Wechsler, D. Encyclopedia of dairy sciences. **2011**, 1, 652-660, ISBN 978-0-12-374402-9.
[4] Keresteš, J. *Mlieko vo výžive ľudí*. **2016**, 485, ISBN 978-80-88969-72-3.
[5] Verraes, C., Vlaemynck, G., Van Weyenberg, S., De Zutter, L., Daube, G., Sindic, M., Uyttendaele, M., Herman, L. Int. Dairy J. **2015**, 50, 32-44.

MIKROBIOTA PARENÝCH SYROV

Kvočiková K., Hatalová I., Koňuchová M., 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:

Parené syry tvoria rozmanitú skupinu syrov, pričom v mnohých krajinách sa vyrábajú zo surového mlieka. Napriek mnohým nesporným benefitom konzumácie syrov, bolo v histórii zaznamenaných niekoľko ochorení súvisiacich s ich konzumáciou. Ich pôvodcami boli, okrem *Salmonella* spp. a *Listeria monocytogenes*, aj *E. coli* a *S. aureus*, pričom ich zdrojom bolo surové, nedostatočne pasterizované alebo postpasterizačné kontaminované mlieko (Little a kol., 2008). *S. aureus* patrí pre svoju schopnosť tvoriť celý rad termostabilných enterotoxínov a dobrý rast v mlieku k najsledovanejším mikrobiologickým ukazovateľom v ručne a strojovo nadojenom mlieku, ale aj v remeselne vyrobenom syre (Normano a kol., 2007). Počas výroby syrov je *S. aureus* koncentrovaný v zrazenine a jeho obsah v mladom syre je priamo závislý od jeho počtov v mlieku (Asperger a Zangerl, 2003). Z hľadiska konzumácie potravín je však najproblematickejšia jeho schopnosť tvoriť enterotoxíny, ktoré prežívajú aj proces pasterizácie a aj vtedy, ak sú bunky usmrtené (Medveďová a kol., 2017). *E. coli* je trvalým obyvateľom ľudského a zvieracieho črevného traktu a je rozšírená všade v prírode. Nachádzať sa môže aj tam, kde sa nepredpokladá priame fekálne znečistenie, napríklad v syroch alebo mäsových výrobkoch (Valík a Prachar, 2009). Pri výrobe syrov s nízkodohrievanou syrovinou fermentáciou zbytkovej laktózy vyvoláva ich skoré nadúvanie. Pasterizačné a sterilizačné teploty a *pH* menšie ako 5,0 *E. coli* devitalizujú, naopak, chladenie jej rast len spomaľuje (Burdová a Lauková, 2001).

Metodika:

Parené nite boli vyrábané z mlieka (automat firmy Lactovito, Bratislava), ktoré bolo počas transportu chladené, a ihneď po prevoze sme vyrobili syry buď zo surového (PN1-PN3) alebo pasterizovaného (pri 68 °C počas 30 minút) mlieka (PN4 a PN5). Do mlieka sme pridali potrebné množstvo syridla, prípadne zákysovej kultúry Fresco (PN2 a PN5) alebo kultúry A (PN3). V prípade syra PN4 sme použili len prídavok 10 %-nej k. mliečnej za účelom úpravy na *pH* 5,0. Koagulácia prebiehala pri 30 °C 30 minút, následne bol syr pokrájaný a dohriaty na 45 °C. Nasledovala synerézia a primárne zrenie syra trvalo 6 h pri laboratórnej teplote a ďalej 18 h pri 18 °C. Poslednými krokmi bolo parenie (pri 63 °C, počas 5 až 10 minút), formovanie nití a ich solenie v 10 %-nom roztoku NaCl. Parené nite sme skladovali 28 dní, pri 6 °C, a v pravidelných časových intervaloch sme odoberali vzorky na mikrobiologickú analýzu.

Výsledky a diskusia:

Na základe dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že v prípade syra vyrobeného len zo surového mlieka a bez prídavku zákysových kultúr baktérií mliečneho kysnutia (BMK), sa nežiaduce mikroorganizmy dokázali počas výroby hrudkového syra pomnožiť na počty vyššie ako 6 log poriadkov (v prípade koliformných baktérií – KFB a *E. coli*) a v prípade *S. aureus* a celkových stafylokokov (STAF) sa počty pohybovali na úrovni 3,5 a 5,5 log KTJ/g, v poradí. Následným

parením došlo k poklesu KFB a *E. coli* o 3-4 log KTJ/g, pričom počty STAF sa výrazne neznížili. Počas skladovania syra došlo k miernej inhibícii počtov *E. coli* o takmer 2 log KTJ/g, podobne aj počty *S. aureus* klesli za 28 dní o 1,5 log KTJ/g. V prípade syrov PN2 a PN3 sa počty KFB a *E. coli* vo vyrobenom syre pohybovali na úrovni 6,5, resp. 4 log KTJ/g a počty STAF a *S. aureus* dosahovali denzitu 4-5 log, resp. 2-4 log KTJ/g. Po parení klesli počty oboch sledovaných skupín o 1-5 log KTJ/g, avšak v syre PN3 sme po procese parenia zaznamenali mierne zvýšenie denzity *S. aureus* na 3,7 log KTJ/g. Na konci doby skladovania sa počty KFB pohybovali medzi 2-3 log KTJ/g a počty *S. aureus* a STAF dosahovali v syre PN2 hodnoty 1,3-2,5 log KTJ/g; v syre PN3 2,5-3,7 log KTJ/g. Ak sa na výrobu syrov použilo pasterizované mlieko s prídavkom kultúry Fresco (syr PN5), rast zámerne inokulovaných patogénnych mikroorganizmov bol ešte výraznejšie inhibovaný, čo sa prejavilo počtami STAF a KFB v hrudkových syroch na úrovni 3 a 4 log KTJ/g, v parených syroch na úrovni 3 a viac 6 log KTJ/g a na konci doby spotreby bol zaznamenaný pokles počtov v prípade STAF na úroveň 4 log KTJ/g a počty KFB boli na konštantnej úrovni v priebehu celej doby skladovania, t.j. na hodnote 6 log KTJ/g. Je teda zrejmé, že inhibícia zdravotne nežiaducich mikroorganizmov je zabezpečovaná poklesom *pH* vďaka metabolickej aktivite prítomných BMK, ale aj kompetíciou o živiny medzi zúčastnenými mikroorganizmami, čo potvrdzujú aj výsledky dosiahnuté pri analýze syra PN4. V tomto prípade bolo použité pasterizované mlieko, do ktorého boli opäť zámerne inokulované izoláty *E. coli* a *S. aureus*, ale pri výrobe ktorého sme použili len prídavok 10 %-nej k. mliečnej, na úroveň *pH* 5,0. Keďže po výrobe hrudky dosahovali sledované mikrobiálne skupiny denzitu 1,9 a 5,2 log KTJ/g, po parení sa ich počet znížil na úroveň 1,5 log KTJ/g a počty *S. aureus* klesli o 1 log KTJ/g, je zrejmé, že samotné pôsobenie k. mliečnej nepostačuje na zabezpečenie požadovanej mikrobiologickej kvality syrov.

Záver:

Záverom môžeme skonštatovať, že zníženie hodnoty *pH* malo za následok značnú inhibíciu rastu patogénnych baktérií *S. aureus* a *E. coli*. Pre dosiahnutie výroby mikrobiologicky bezpečných syrov je dôležité dodržiavať zásady správnej výrobnej a hygienickej praxe, a rovnako je potrebné na výrobu syrov používať kvalitné a bezpečné suroviny. Dôraz treba klásť aj na prídavok dostatočného množstva metabolicky aktívnych BMK, z dôvodu produkcie antimikrobiálnych látok a kompetície o živiny s inými, v produkte sa vyskytujúcimi mikroorganizmami, často aj patogénnymi.

Poďakovanie: *Táto práca bola podporená projektmi VEGA 1-0532-18 a APVV 15-0006.*

Literatúra

1. Asperger, H.; Zangerl, P. *Staphylococcus aureus*. In Roginsky, H.; Fuquay, J.W.; Fox, P.F. Encyclopedia of Dairy Sciences. San Diego: Academic Press, **2003**, 2563-2569.
2. Burdová, O.; Lauková, A. Zdravotná neškodnosť mlieka a mliečnych výrobkov. In *Mliekarstvo*, roč. 32, **2001**, č. 4, 16-17.
3. Little, C.L.; Rhoades, J.R.; Sagoo, S.K. et. al. Microbial quality of retail cheeses made from raw, thermized or pasteurized milk in UK. In *Food Microbiology*, **2008,** vol. 25, 304-312.
4. Medveďová, A.; Havlíková, A.; Valík, Ľ. *S. aureus* enterotoxin production in relation to environmental factors. In Enany, S.; Crotty, L.E.A. (eds.) Rise of virulence and antibiotic cresistance in *S. aureus* Zagreb: InTech. **2017**, ISBN 978-953-51-2983-7, 145-167.
5. Normano, G.; LaSalandra, G.; Dambrosio, A.; et al. Occurrence, characterization and antimicrobial resistance of enterotoxigenic *Staphylococcus aureus* isolated from meat and dairy products. In *International Journal of Food Microbiology*, **2004**, vol. 115, 290-296.
6. Valík, Ľ.; Prachar, V. Pôvodcovia ochorení z požívatín a minimalizácia ich rizika. 1. vyd. Bratislava: Nakladateľstvo STU v Bratislave, **2009**, ISBN 978-80-227-3200-0, 43.

ČREVNÝ REZISTÓM ZDRAVÝCH ĽUDÍ

Cverenkárová K., Krahulcová M., Matejová M., Bírošová L.

Ústav potravinárstva a výživy, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

klara.cverenkarova@gmail.com

Úvod

Pojmom črevná mikrobiota označujeme súbor baktérií, *Archae* a eukaryotov, ktoré kolonizujú gastrointestinálny trakt človeka. Počet buniek mikroorganizmov črevnej mikrobioty sa blíži k počtu 10^{14}. V prípade genomického materiálu, tzv. mikrobiómu, je to až 100-násobok ľudského genómu [1]. Vďaka rozsiahlemu používaniu antibiotík v humánnej medicíne a ich širokospektrálnym účinkom je veľmi pravdepodobné, že ľudský mikrobióm sa v ére antibiotík vyvinul a mohol sa stať rezervoárom génov rezistencie voči antibiotikám, tzv. rezistómu. Počas postupu bakteriálnej infekcie v ľudskom tele sa množiaci mikroorganizmus dostáva do kontaktu s komenzálnou mikrobiotou v mieste infekcie, kde vzniká možnosť pre výmenu genetického materiálu. V tomto prípade môže virulentný patogén získať mikrobiálnu rezistenciu horizontálnym prenosom génov rezistencie od komenzálnych mikroorganizmov, ktoré ich obsahujú [2]. Detekcia génov rezistencie je možná pomocou metód funkčnej metagenomiky na základe polymerázovej reťazovej reakcie (PCR). Práve tento princíp testovania citlivosti ľudskej črevnej mikrobioty na antibiotiká bol uplatnený aj v našom výskume, kde sme z celkovej DNA izolovanej zo vzoriek stolice zdravých ľudí zisťovali prítomnosť génov rezistencie voči antibiotikám. Na základe zloženia črevnej mikrobioty zdravého človeka sme sa zamerali na detekciu génu *vanA*, ktorý sa vyskytuje u enterokokov rezistentných voči vankomycínu (VRE). Ďalšou sledovanou skupinou boli gény kódujúce širokospektrálne betalaktamázy bla_{TEM}, bla_{SHV} a bla_{OXA}, ktoré sa vyskytujú u čeľade *Enterobacteriaceae*.

Experimentálna časť

Súbor vzoriek stolice pochádzal od dospelej populácie z Bratislavy a okolia. Jednalo sa o skupinu 73 subjektívne zdravých osôb, bez kardiovaskulárneho ochorenia, rakoviny, diabetu, ochorenia obličiek, tráviaceho traktu a štítnej žľazy. Probandi boli rozdelení na základe stravovacích návykov na vegetariánov a nevegetariánov. Súbor probandov pozostával zo 44 vegetariánov (22 mužov, 22 žien) a 29 nevegetariánov (14 mužov, 15 žien). Prítomnosť génov *vanA*, bla_{TEM}, bla_{SHV} a bla_{OXA} sme testovali pomocou PCR so špecificky nastavenými podmienkami. Pre získanie výsledku PCR sme zvolili rozdelenie fragmentov DNA na horizontálnej elektroforetickej aparatúre v agarózovom géli. Detekcia prebiehala pod UV transiluminátorom pri vlnovej dĺžke 300 nm [3].

Výsledky a diskusia

Pomocou optimalizovanej PCR pre detekciu génu *vanA* sme otestovali 73 vzoriek izolovanej DNA. Prítomnosť génu *vanA* bola zaznamenaná u 27 vzoriek (37 %). Ostatné vzorky (46) boli negatívne (63 %). Na základe týchto výsledkov môžeme tvrdiť, že v črevnej mikrobiote alebo v stolici 27 osôb bol prítomný mikroorganizmus, ktorý obsahoval gén kódujúci rezistenciu voči vankomycínu *vanA*. Jeho prítomnosť však nemusí znamenať, že daný gén bol exprimovaný a schopný

skutočne spôsobiť klinicky významnú rezistenciu. Pozitívny výsledok genotypizácie hovorí o určitom potenciáli pre vznik mikrobiálnej rezistencie [4]. Gén bla_{TEM} sme stanovili u 18 z 36 testovaných vzoriek (50 %), gén bla_{OXA} u 4 z 24 vzoriek (17 %) a gén bla_{SHV} nebol prítomný v žiadnej z 24 testovaných vzoriek. Vo výskume realizovanom s rovnakými vzorkami stolice sa autori venovali izolácii a kultivácii rezistentných izolátov koliformných baktérií a enterokokov [5]. Pri izolátoch enterokokov bola testovaná citlivosť na rôzne antibiotiká vrátane vankomycínu. 3 izoláty rezistentné voči vankomycínu podľa klinickej hranice od EUCAST pochádzali z rovnakej vzorky stolice, u ktorej sme z izolovanej DNA detegovali prítomnosť génu *vanA*. Taktiež bol zachytený vysoko rezistentný izolát *Enterococcus faecium*, avšak v celkovej DNA z rovnakej vzorky stolice nebol zachytený gén *vanA*. Vysvetlením môže byť obmedzená možnosť cielenej metagenomiky stanoviť iba gény rezistencie, pre ktoré poznáme resp. máme dostupné primery. Prítomnosť génov rezistencie v črevnej mikrobiote človeka je rizikový faktor v súvislosti so šírením mikrobiálnej rezistencie. Mikroorganizmy obsahujúce gény rezistencie sa odpadovými vodami šíria ďalej do čistiarní odpadových vôd, ktoré slúžia taktiež ako výborné miesta pre odovzdávanie mikrobiálnej rezistencie kvôli priaznivým životným podmienkam a veľkému množstvu mikroorganizmov.

Záver

Cieľom tejto práce bolo preukázať, že súčasťou celkovej DNA izolovanej zo vzoriek stolice zdravej populácie môžu byť aj gény kódujúce rezistenciu voči antibiotikám a teda tieto gény môžu byť aj súčasťou črevnej mikrobioty človeka. Väčšina vzoriek obsahovala gény *vanA*, ale vo vzorkách boli prítomné aj gény bla_{TEM} a bla_{OXA}.

Poďakovanie

Táto práca vznikla za finančnej podpory projektov VEGA 1/0096/17, APVV-16-0171, ITMS 2623012006 a ITMS 26240220022.

Literatúra

[1] Thursby, E.; Juge, N. Introduction to the Human Gut Microbiota. *Biochem. J.* **2017**, *474* (11), 1823–1836.

[2] Sommer, M. O.; Church, G. M.; Dantas, G. The Human Microbiome Harbors a Diverse Reservoir of Antibiotic Resistance Genes. *Virulence* **2010**, *1* (4), 299–303.

[3] Lépesová, K. 2018. Výskyt, štúdium a možnosti redukcie vybraných baktérií rezistentných voči antibiotikám v kaloch a vodách z čistiarní odpadových vôd : dizertačná práca. Bratislava : STU, 2018. 180 s.

[4] Forslund, K.; Sunagawa, S.; Coelho, L. P.; Bork, P. Metagenomic Insights into the Human Gut Resistome and the Forces That Shape It. *BioEssays* **2014**, *36* (3), 316–329.

[5] Matejová, M. 2018. *Výskyt koliformov a enterokokov rezistentných voči antibiotikám v hrubom čreve človeka* : diplomová práca. Bratislava : STU, 2018. 65 s.

VPLYV TEPLOTY A PRÍTOMNOSTI BAKTÉRIÍ MLIEČNEHO KYSNUTIA NA RAST *ESCHERICHIA COLI*

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

Escherichia coli je fakultatívne anaeróbna gramnegatívna tyčinkovitá baktéria pohybujúca sa s bičíkom žijúca v hrubom čreve teplokrvných živočíchov, vrátane ľudí. Tvorí dôležitú súčasť črevnej mikrobioty a jej prítomnosť je potrebá pre správny priebeh tráviacich procesov v čreve [1]. Ak sa vyskytne vo vonkajšom prostredí, hovoríme o jej fekálnom prapôvode. Vo väčšine požívatinách rastie, prežíva a fermentuje, avšak v mnohých z nich spôsobuje kazenie [2]. Nežiaducim javom je aj výskyt 6 rôznych patotypov *E. coli.* Preto je potrebné hľadať dostupné prostriedky vedúce k inhibícii jej rastu v požívatinách. Jednou z možností je aj prítomnosť baktérií mliečneho kysnutia, ktoré svojou antimikrobiálnou aktivitou pôsobia inhibične nielen voči *E. coli*. Vytvárajú látky a podmienky, ktoré sú pre baktérie nevyhovujúce. Konzervačné vlastnosti baktérií mliečneho kysnutia a produktov ich metabolizmu sa využívajú na predĺženie trvanlivosti potravín živočíšneho a rastlinného pôvodu [3; 4].

Experimentálna časť

V práci sme sledovali dynamiku rastu izolátov *E. coli* PSII (izolovaná z pareného syra) a *E. coli* BR (izolovaná z bryndze) v závislosti od prítomnosti kultúr kyslomliečnych baktérií a to mezofilnej kultúry Fresco a kultúry A v UHT mlieku v závislosti od inkubačnej teploty (15 a 18 °C). Ďalší aspekt, ktorý sme zaznamenávali, bola aj zmena hodnoty pH v závislosti od meniacich sa podmienok.

Výsledky a diskusia

Naším pozorovaním sme zistili, že hodnota pH kultivačného UHT mlieka pri 15 °C poklesla v dôsledku metabolickej aktivity prítomných baktérií mliečneho kysnutia z počiatočnej hodnoty 6,05 na priemernú hodnotu 4,40 na konci experimentu. To znamená, že kultúra Fresco ale aj kultúra A začala produkovať kyselinu mliečnu, čo viedlo k poklesu pH. V dôsledku toho sme pozorovali aj inhibíciu rastu oboch sledovaných izolátov *E. coli*. V prídavku kyslomliečnych baktérií na úrovni 3 log KTJ/ml sa rast nežiaducej baktérie zastavil na úrovni o približne 2 log KTJ/ml nižšej, ako počas monokultúrneho rastu *E. coli*. V prípade, ak počiatočný prídavok inhibične pôsobiacich mliečnych baktérií bol vyšší ako 6 log KTJ/ml, tak izoláty *E. coli* dosahovali v stacionárnej fáze počty na úrovni do 4 log KTJ/ml. Maximálny nárast *E. coli* bol okrem negatívneho antimikrobiálneho pôsobenia kyslomliečnych baktérií pozitívne stimulovaný vyššou inkubačnou teplotou.

Záver

Na základe dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že rast izolátov *E. coli* je pozitívne ovplyvnený teplotou inkubácie, ale negatívne na jej rast pôsobí prítomnosť kyslomliečnej kultúry. Nakoľko prítomnosť *E. coli* v požívatinách predstavuje značné riziko pre konzumentov, pretože jej výskyt v mlieku je čiastočne prirodzený, je potrebné zabrániť jej prežívaniu a rozmnožovaní. Na to je vhodné pridávanie metabolicky aktívnej kultúry kyslomliečnych baktérií do požívatiny, tak aby sa zabránilo vzniku alimentárnych ochorení u spotrebiteľa.

Poďakovanie

Práca bola podporená grantom VEGA 1/0532/18 a APVV-15-006.

Literatúra

[1] Fanning, S. - Rogers, L. - Power, K. - Gaora, P.Ó. Escherichia coli and other Enterobacteriaceae: Occurence and detection. In Caballero, B. - Finglas, P.M. - Toldrá, F. (eds.): Encyclopedia of Food and Health, Oxford: Academic Press Elsevier, 2016, ISBN 978-0-12-384947-2, s. 545-551.
[2] Valík, Ľ. – Medveďová, A. – Liptáková, D. Laboratórium z mikrobiológie potravín. Bratislava: STU v Bratislave, 2016, 158 s. ISBN 978-80-227-4635-9.
[3] Görner, F. - Valík, Ľ. Aplikovaná mikrobiológia požívatín. 1. vyd. Bratislava: Malé centrum, 2004. 528 s. ISBN 80-967064-9-7.
[4] Adams, M.R., Moss, M. O. *Food microbiology.* Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1995, 398 p., ISBN 0-85404-509).

Organická technológia a katalýza

KATALYTICKÁ PRÍPRAVA CYKLOPENTYLMETYLÉTERU

Igor Madacki, Tomáš Soták

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

igormadacki@gmail.com

Úvod

Rozpúšťadlá používané pri príprave chemických špecialít pre domácnosť a priemysel predstavujú jednu z najväčších environmentálnych záťaží dnešných čias. Tento fakt vedie organických chemikov ku vývinu zelených rozpúšťadiel, ktoré vieme aplikovať nielen v nových priemyselných procesoch ale aj tých už existujúcich.

Cyklopentylmetyléter (CPME) sa ukázal ako obzvlášť užitočné rozpúšťadlo, ktoré spĺňa nároky zelenej chémie. Na rozdiel od iných bežne používaných rozpúšťadiel má CPME jedinečné vlastnosti, ktoré umožňujú jeho použitie v priemyselných procesoch namiesto tetrahydrofuránu, metyl-*t*-butyléteru či dioxánu. Medzi tieto unikátne vlastnosti patria napr. nízka toxicita, nízka schopnosť tvorby peroxidov, vysoká teplota varu či hydrofóbnosť [1,2].

Súčasný spôsob výroby CPME však spočíva v priamej metylácii cyklopentanolu (CyPol) sírnymi zlúčeninami, kde vznikajú nebezpečné vedľajšie produkty. Preto je snaha vyrobiť toto rozpúšťadlo z chemikálii šetrnejších voči životnému prostrediu.

Experimentálna časť

Katalytická príprava CPME prebiehala v prietokovom reaktore s pevným lôžkom katalyzátora. V procese sa študovali katalyzátory na báze zeolitov pri zaťažení 0,25g.g_{kat}^{-1}.h^{-1}. Reakčná zmes (metanol a CyPol v pomere 5:1) sa dávkovala lineárnym dávkovačom na lôžko katalyzátora, kde prebiehala samotná reakcia. Reaktorom pretekal dusík, na zabezpečenie internej atmosféry počas priebehu reakcie. Produkty katalytickej reakcie boli chladené vzduchom a kondenzovali do slznej banky ponorenej v ľadovom kúpeli. Reakcie prebiehali po dobu 6h pri rôznych reakčných teplotách. Na stanovenie konverzie CyPol, výťažku a selektivity tvorby CPME bola použitá plynová chromatografia a metóda priamej kalibrácie.

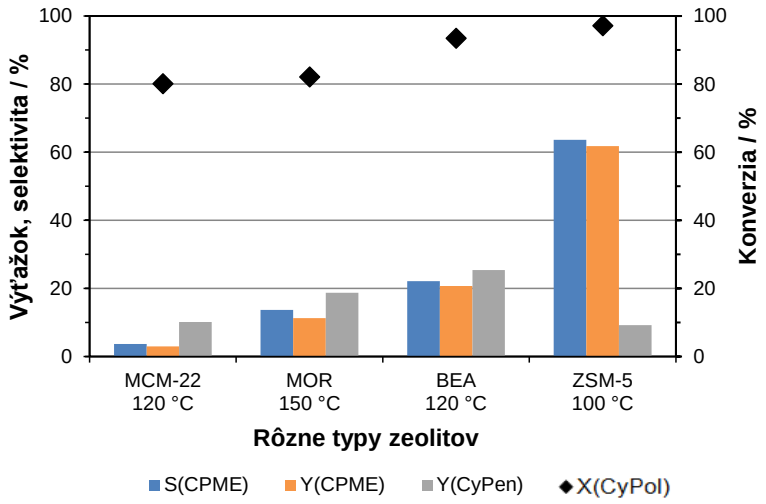
Cieľom práce bolo študovať vplyv reakčnej teploty v prítomnosti rôznych typoch zeolitov (MCM-22, mordenit, beta zeolit a ZSM-5) na výťažok a selektivitu tvorby CPME ako hlavného produktu reakcie.

Výsledky a diskusia

Najlepšie výsledky použitím katalyzátora MCM-22 sa dosiahli pri teplote 120°C, kde sa zaznamenala selektivita tvorby CPME 3,7% pri konverzii CyPol 80,1%. Reakciou však vznikalo omnoho viac nežiaduceho vedľajšieho produktu cyklopenténu (CyPen), a to 10,2%. Lepšie výsledky sa dosiahli použitím mordenitu ako katalyzátora. Najvyššia účinnosť tohto katalyzátora sa dosiahla pri teplote 150°C. Selektivita tvorby požadovaného CPME bola 11,3%, teda omnoho vyššia ako v prípade použitia katalyzátora MCM-22. Pri daných reakčných podmienkach sa zaznamenala tvorba vedľajšieho produktu CyPen vo výťažku 18,7%. Ešte lepšie výsledky selektivity tvorby CPME sa

dosiahnuté v prítomnosti beta zeolitu. Výťažok CPME pri 120°C bol 20,7% so selektivitou tvorby 22,1% pri 93,5%-nej konverzii CyPol. Použitím daného typu katalyzátora pri daných reakčných podmienkach však vznikal CyPen vo výťažku 25,4%, a teda je najvyšší spomedzi série testovaných katalyzátorov.

Jednoznačne najlepšie výsledky boli dosiahnuté použitím zeolitu ZSM-5 s pomerom Si/Al = 15. Konverzia CyPol už pri nízkej reakčnej teplote 100°C bola síce až 97,1%, avšak výťažok CPME dosiahol 61,8%. Selektivita tvorby želaného produktu bola 63,6%. CyPen pri týchto reakčných podmienkach vznikal v tejto sérii študovaných zeolitových katalyzátorov v najmenšom výťažku (len 9,2%).



Obr. 1 Účinnosť rôznych typov zeolitov ako katalyzátorov pre prípravu CPME.

Záver

Najvyšší výťažok a selektivita tvorby CPME ako aj nízka hodnota výťažku CyPen ako vedľajšieho produktu reakcie sa získali pri teplote reakcie 100°C použitím ZSM-5 katalyzátora. Požadovaný CPME pri vyššie uvedených reakčných podmienkach vznikol vo výťažku 61,8% so selektivitou tvorby 63,6% pri konverzii CyPol 97,1%. Daná reakčná teplota je zároveň najnižšia, pri ktorej katalyzátor dosiahol najvyššiu účinnosť z danej série testovaných zeolitov.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: grant VEGA 1/0808/18 a APVV-17-0302.

Literatúra

[1] Watanabe, K.; Yamagiwa, N.; Torisawa, Y. Org. Process Res. Dev. **2007**, 11, 251-258.
[2] Campos Molina, M. J.; Mariscal, R.; Ojeda, M.; López Granados, M. Bioresour. Technol. **2012**, 126, 321-327.

PRÍPRAVA CYKLOPENTYLMETYLÉTERU POUŽITÍM HETEROGÉNNYCH KATALYZÁTOROV

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

V súčasnosti sa pri organických syntézach často využívajú étericke rozpúšťadlá ako dietyléter, dimetyléter, tetrahydrofurán a metyltercbutyléter. Tieto rozpúšťadlá však pre svoje fyzikálno-chemické vlastnosti nie sú vhodné pre priemyselnú výrobu. Kvôli ich rozpustnosti vo vode a nízkemu bodu varu sú ťažko recyklovateľné a ich ľahká tvorba peroxidov predstavuje bezpečnostné riziko. Cyklopentylmetyléter (CPME) je na rozdiel od spomínaných rozpúšťadiel hydrofóbny, má vysokú teplotu varu (106 °C) a tvorba peroxidov je u neho výrazne nižšia.

Bežná výroba CPME spočíva v metylácii cyklopentanolu dimetylsulfátom (DMS). Pri tejto výrobe vznikajú vedľajšie produkty ako $MeSO_4OH$ alebo H_2SO_4, ktorých likvidácia je nákladná a náročná. DMS je navyše látka s karcinogénnymi a mutagénnymi účinkami.

Alternatívny spôsob výroby predstavuje éterifikácia zmesi cyklopentanolu (CYPol) a metanolu (MeOH) na kyslých katalyzátoroch, na ktorý sme sa v tejto práci zamerali. MeOH aj CYPol sú lacné, dostupné suroviny, ktoré je možné ľahko recyklovať a možno ich vyrobiť ekologicky z obnoviteľných zdrojov[1,2].

Experimentálna časť

Cieľom práce bola príprava CPME zo zmesi CYPol a MeOH v prítomnosti rôznych zeolitov ako katalyzátorov. Reakcie sa uskutočňovali v prietokovom reaktore s pevným lôžkom katalyzátora, na ktoré bola lineárnym dávkovačom dávkovaná reakčná zmes. Ako inert bol do reaktora privádzaný aj dusík. Vznikajúci produkt bol chladený vzduchom a odoberaný do slzovej banky ponorenej do ľadového kúpeľa. Reakcie prebiehali pri rôznych reakčných podmienkach, pričom sa sledoval vplyv teploty, hmotnostného pomeru MeOH:CYPol a zaťaženia katalyzátora. Výťažok a selektivita tvorby CPME ako aj konverzia CyPol sa stanovovali plynovou chromatografiou metódou priamej kalibrácie.

Výsledky a diskusia

V procese éterifikácie CYPol a MeOH boli testované zeolity s rôznymi topológiami pri rôznych reakčných teplotách. V grafe 1 sú porovnané výsledky pri zaťažení 0,25 $g \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$ a hmotnostnom pomere MeOH:CYPol 5:1 po určení optimálnej reakčnej teploty, pri ktorej daný zeolit poskytol najvyšší výťažok CPME.

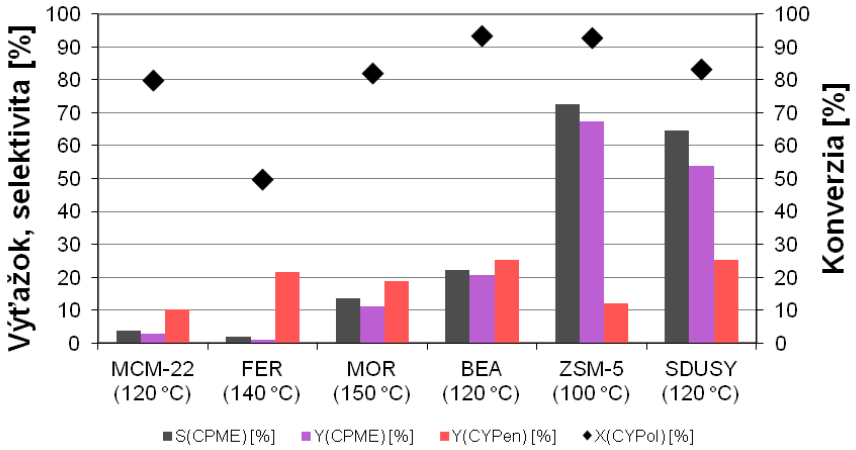
Najvyššiu účinnosť spomedzi testovaných zeolitových katalyzátorov preukazoval zeolit ZSM-5, preto sa tento katalyzátor ďalej testoval pri rôznych reakčných podmienkach. Sledoval sa pomer Si/Al v katalyzátore, vplyv reakčnej teploty, zaťaženia katalyzátora, a hmotnostného pomeru MeOH:CYPol na výťažok CPME.

Pri rôznych pomeroch Si/Al v katalyzátore boli selektivity porovnateľné, konverzie a výťažky so zvyšujúcim pomerom klesali. Štúdium ďalších vplyvov prebiehalo v prítomnosti ZMS-5 katalyzátora s Si/Al pomerom 40.

Pri nízkych reakčných teplotách sa dosahovali len veľmi nízke konverzie CYPol a výťažky CPME. So zvyšujúcou sa teplotou rástla konverzia aj výťažok. Najlepší výsledok sa dosiahol pri teplote 100 °C. Pri ďalšom zvyšovaní teplôt bola konverzia CYPol veľmi vysoká, avšak dochádzalo k zakoksovaniu katalyzátora a výťažky CPME boli nízke.

Pri malých hmotnostných pomeroch metanolu ku cyklopentanolu (1:1 až 2,5:1) sa dosahovali vysoké konverzie CYPol, avšak nízke výťažky CPME. Najvyšší výťažok CPME sa dosiahol pri pomere 5:1 a pri ďalšom zvyšovaní pomeru sa konverzia CYPol aj výťažok CPME opätovne znižovali.

Pri sledovaní vplyvu zaťaženia katalyzátora sa zistilo, že zvyšovaním zaťaženia klesala konverzia CYPol aj výťažok CPME, pričom selektivity boli stále pomerne vysoké. Najlepší výsledok sa dosiahol pri zaťažení 0,10 $g \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$.



Graf 1 Porovnanie účinnosti rôznych zeolitov

Záver

V procese prípravy CPME z CYPol a MeOH sa najlepšie výsledky sa dosiahli pri použití zeolitového katalyzátora ZSM-5 s Si/Al pomerom 40 pri teplote 100 °C, hmotnostnom pomere MeOH:CYPol 5:1 a zaťažení katalyzátora 0,10 $g \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$. Konverzia CYPol bola pri týchto podmienkach 96,2 % a výťažok CPME dosahoval 86,6 %.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: grant VEGA 1/0808/18 a APVV-17-0302.

Literatúra

[1] Di Tommaso, S.; Rotureau, P.; Crescenzi, O; Adamo, C. Phys. Chem. Chem. Phys. **2011**, 32, 14636-14645.

[2] Watanabe, K.; Yamagiwa, N.; Torisawa, Y. Org. Process Res. Dev. **2007**, 2, 251-258.

OXIDÁCIA FURFURALU V PRÍTOMNOSTI HETEROGÉNNYCH KATALYZÁTOROV

Kristína Košútová, Tomáš Soták

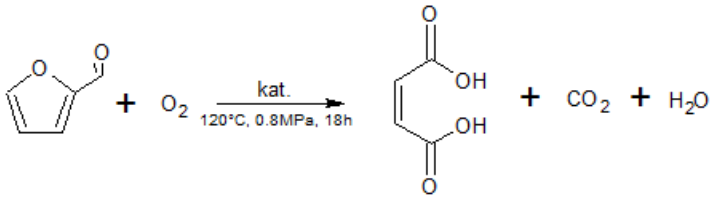
Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

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. Furfural (FUR) získavaný z biomasy je obnoviteľný zdroj vychádzajúci z poľnohospodárskeho odpadu. Získavame ho dehydratáciou xylózy prítomnej v hemicelulóze. FUR je významný intermediát, používaný pre viaceré priemyselné aplikácie, napríklad výrobu biopalív, či rôznych chemikálií.

Rôzni autori sa dodnes zaoberali štúdiom katalytickej premeny FUR v kvapalnej fáze[1,2]. Cieľom tejto práce bolo štúdium oxidácie FUR v kvapalnej fáze na organické kyseliny, so zameraním na kyselinu maleínovú (MA) v prítomnosti heterogénnych katalyzátorov na báze železa (Obr. 1).



Obr. 1 Oxidácia FUR na kyselinu maleínovú.

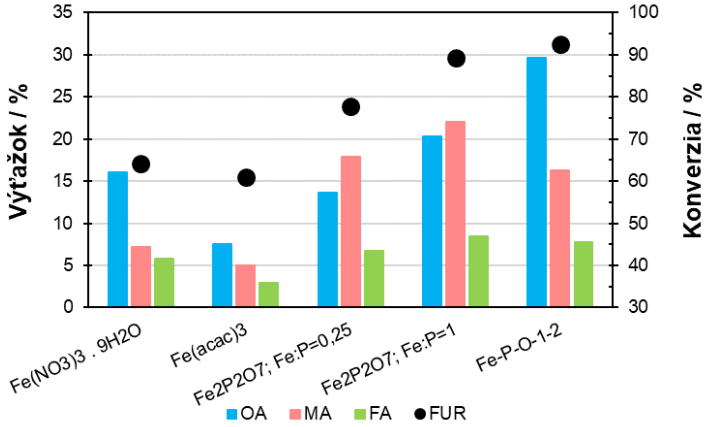
Experimentálna časť

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 sa vložili do vopred vyhriateho ohrevu so silikónovým olejom na 120 °C. Reakcie prebiehali po dobu 18 hodín pri neustálom miešaní. Po 18 hodinách sa reaktory vybrali z ohrevu a nechali ochladiť. Následne sa odtlakovali a reakčná zmes sa prefiltrovala, čím sa odstránil vzniknutý polymér a katalyzátor. Konverzia FUR a výťažky organických kyselín sa stanovovali vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC).

Výsledky a diskusia

Študoval sa vplyv rôznych typov Fe katalyzátorov (Obr.2). Pre porovnanie sa použili fosfátové typy $Fe_2P_2O_7$, fosfonát železa FePO-1-2, dusičnan $Fe(NO_3)_3$. $9H_2O$, ktorý slúži ako prekurzor na výrobu fosfátových katalyzátorov, ako aj organický acetylacetonát $Fe(acac)_3$. Reakcia prebiehala pri

teplote 120 °C, tlaku O_2 0,8 MPa po dobu 18 hodín. Cieľom bolo porovnať katalyzátory a zistiť, ktorý je najvhodnejší pre oxidáciu FUR.



Obr. 2 Porovnanie rôznych typov Fe katalyzátorov v procese oxidácie FUR na organické kyseliny.

Najnižšie výťažky MA boli dosiahnuté v prítomnosti katalyzátorov $Fe(acac)_3$ (5,0%) a $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (7,2%) pri 61,0% resp. 64,1% konverzii FUR. Použitím katalyzátora $Fe_2P_2O_7$ s mólovým pomerom Fe:P=0,25 vznikala MA vo výťažku 15,5%, pri konverzii FUR 77,8%. Zvýšením mólového pomeru Fe:P na 1 sa dosiahli najvyššie výťažky MA, a to 22,1%, pričom konverzia FUR bola 89,4%. Reakciou s katalyzátorom Fe-P-O-1-2 sa pri vysokej konverzii FUR (92,5%) získala MA vo výťažku 16,3%.

Ďalšími vznikajúcimi kyselinami boli kyselina šťavelová (OA) a kyselina mravčia (FA). Použitím katalyzátora $Fe(acac)_3$ sa rovnako ako pri MA dosiahli najnižšie výťažky OA (7,5%) a FA (2,9%). Reakciou v prítomnosti homogénneho katalyzátora $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ sa OA získala vo výťažku 16,1% a výťažok FA bol 5,8%. Tento katalyzátor však nie je vhodný pre náš proces, pretože ho nie je možné recyklovať. Vyššie výťažky OA (20,3%) a FA (8,5%) sa dosiahli v prítomnosti $Fe_2P_2O_7$ katalyzátora s mólovým pomerom Fe:P=1. Reakciou s katalyzátorom Fe-P-O-1-2 sa OA získala v najvyššom výťažku (29,6%), pričom výťažok FA bol v tomto prípade 7,8%.

Záver

Najlepší výsledok oxidácie furfuralu v kvapalnej fáze sa dosiahol použitím kalcinovaného $Fe_2P_2O_7$ katalyzátora s mólovým pomerom Fe:P = 1. V prítomnosti tohto katalyzátora pri optimálnych reakčných podmienkach sa získala kyselina maleínová vo výťažku 22,1%, kyselina šťavelová vo výťažku 20,3% a kyselina mravčia s výťažkom 8,5% pri 89,4% konverzii furfuralu.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: grant VEGA 1/808/18 a APVV-17-0302.

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.

Katalyzátory na báze uhlia v oxidácii cyklohexanónu a v oxidácii cyklopentanónu molekulovým kyslíkom

Martin Štrpka, Dana Gašparovičová

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

martinstrpka@gmail.com

Úvod

Kyselina adipová je dôležitý medziprodukt chemického priemyslu. Jej ročná výroba dosahuje 2,8 milióna ton. 63 % vyrobenej kyseliny adipovej sa používa na výrobu polyamidu 6,6. Zvyšný podiel sa spotrebúva pri výrobe polyuretánových živíc, zmäkčovadiel, liečiv a v potravinárskom priemysle [1]. Kyselina adipová sa vyrába oxidáciou KA oleja kyselinou dusičnou. Použitie HNO_3 ako oxidačného činidla predstavuje veľkú environmentálnu záťaž [2]. Výskum v tejto oblasti sa orientuje na používanie netoxických oxidačných činidiel a nových katalyzátorov. Kyselina glutárová sa využíva ako prekurzor pri výrobe polyamidov, ale aj zmäkčovadiel a inhibítorov korózie [3]. Vzniká ako vedľajší produkt pri výrobe kyseliny adipovej. V štádiu výskumu je proces priamej oxidácie cyklopentanónu na kyselinu glutárovú [2,4].

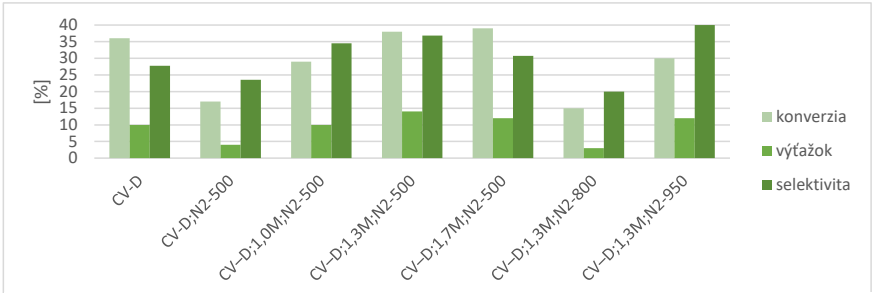
Experimentálna časť

Katalyzátory boli pripravené demineralizáciou uhlíkovej černe Vulcan XC-72, modifikáciou roztokmi močoviny s koncentráciami 1,0 M, 1,3 M a 1,7 M a kalcináciou v prúde dusíka pri teplote 500 °C, 800 °C alebo 950 °C. Množstvo celkových kyslých a bázických centier na povrchu uhlíkovej černe bolo stanovené metódou Boehmovej titrácie. Katalytické experimenty boli realizované v poloprietokovom reaktore so sklenenou vložkou pri teplote 90 °C, tlaku kyslíka 0,35 MPa 210 minút. Konverzia cyklohexanónu, konverzia cyklopentanónu a výťažky kyseliny adipovej, kyseliny glutárovej a kyseliny jantárovej vo forme esterov dikarboxylových kyselín boli stanovené plynovou chromatografiou metódou priamej kalibrácie.

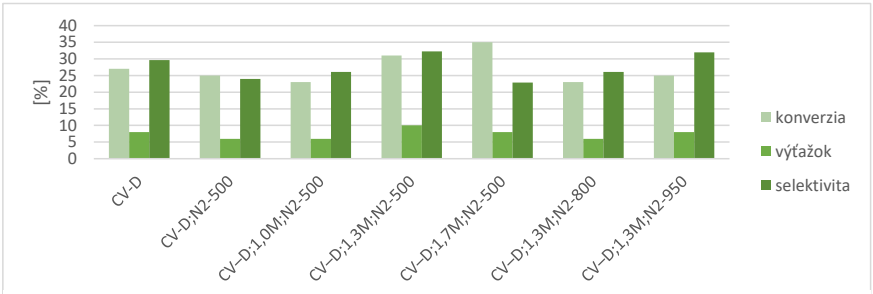
Výsledky a diskusia

Boehmovou titráciou bolo na povrchu demineralizovanej uhlíkovej černe stanovených 0,45 mmol/g kyslých a 0,07 mmol/g bázických povrchových centier. Aktivácia v prúde dusíka pri 500 °C viedla k poklesu kyslých povrchových centier. Impregnáciou demineralizovanej uhlíkovej černe v roztoku močoviny a následnou aktiváciou v prúde N_2 pri teplote 500 °C došlo k poklesu počtu kyslých centier, počet bázických centier vzrástol. Po zvýšení koncentrácie močoviny pri impregnácii sme pozorovali nárast počtu kyslých aj bázických povrchových centier. Pri katalyzátoroch pripravených impregnáciou 1,3 M roztokom močoviny aktivovaných pri vyšších teplotách sme pozorovali pokles kyslých aj bázických povrchových skupín na katalyzátore.

Výsledky katalytických testov pripravených katalyzátorov v oxidácii cyklohexanónu a v oxidácii cyklopentanónu sú na obr. 1 a na obr. 2.



Obr. 1 Porovnanie vplyvu katalyzátora na konverziu cyklohexanónu, výťažok kyseliny adipovej a selektivitu na kyselinu adipovú.



Obr. 2 Porovnanie vplyvu katalyzátora na konverziu cyklopentanónu, výťažok kyseliny glutárovej a selektivitu na kyselinu glutárovú.

Záver

Pozorovali sme vplyv koncentrácie močoviny a teploty aktivácie katalyzátora na priebeh oxidácie cyklohexanónu a oxidácie cyklopentanónu. V oxidácii cyklopentanónu sme s katalyzátorom pripraveným modifikáciou demineralizovanej uhlíkovej černe 1,3 M roztokom močoviny a aktiváciou pri teplote 500 °C dosiahli pri 31 %-nej konverzii cyklopentanónu selektivitu na tvorbu kyseliny glutárovej 32 %. Zvýšenie teploty aktivácie malo negatívny vplyv na rýchlosť oxidácie cyklopentanónu. V oxidácii cyklohexanónu sme s katalyzátorom pripraveným impregnáciou demineralizovanej uhlíkovej černe 1,3 M roztokom močoviny a aktiváciou pri teplote 950 °C zaznamenali pri konverzii cyklohexanónu 30 % selektivitu na kyselinu adipovú 40 %.

Poďakovanie

Autori ďakujú za finančnú podporu grantu VEGA 1/808/18 a grantu APVV-17-0302.

Literatúra

[1] Synthesis of Adipic Acid: On the Way to More Sustainable Production. Sustainable Industrial Processes; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009, 367-342.
[2] Adipic Acid. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
[3] Kim T. H., Khang U. T., Baritugo K.-A. et. al., Metab. Eng., 2019, 51, 99-109.
[4] Lisicki D., Orlińska B., Oxidation of cyclic ketones to dicarboxylic acids. Pol. J. Chem. Technol. 2018, 20, 4, 102 -107.

KATALYTICKÁ TRANSFROMÁCIA ETANOLU NA ZEOLITOCH, SÉPIOLITOCH A HYDROTALKITOCH

Matúš Petrík, Blažej Horváth

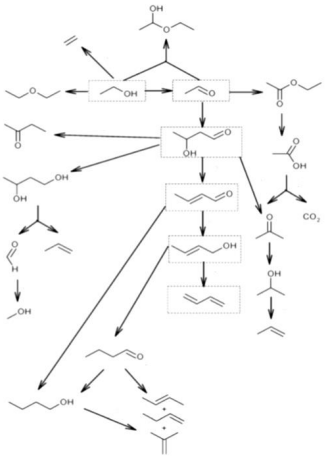
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

matus.petrik72@gmail.com

Úvod

V poslednej dobe sme svedkami trendu využitia palív z obnoviteľných zdrojov. K obnoviteľným zdrojom jednoznačne patrí aj bioetanol. Katalytickou transformáciou bioetanolu sa získavajú ľahké uhľovodíky, ale aj aromáty. Idea premeny etanolu na tieto priemyselne významné zlúčeniny vznikla ešte pred érou dominancie petrochemických surovín. Avšak stále sa hľadá vhodný katalyzátor, ktorý je kľúčový pre takúto výrobu, a ktorý by vykazoval vysokú konverziu bioetanolu a vysoké výťažky produktov. V tejto štúdií sa pozornosť zamerala predovšetkým na katalyzátory na báze zeolitov, sépiolitov a hydrotalkitov.

Primárnym cieľom tejto práce bolo 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:



Obr. 1: Reakčná schéma

Experimentálna časť

Pripravila sa séria katalyzátorov ktorých nosičmi boli zeolity, sépiolity a hydrotalkity, pričom ako modifikátory boli zlúčeniny medi, horčíka, draslíka, gália, železa, niklu, titánu. Pri katalytických testoch sa použili 2 g pripraveného katalyzátora, ktorý sa umiestnil do reaktora z nehrdzavejúcej ocele s prietokom etanolu 5 $ml.hod^{-1}$ a s prietokom nosného plynu dusíka 100 $ml.min^{-1}$. V niektorých prípadoch sa do etanolu nadávkovalo 5% acetaldehydu. Reakčná teplota bola v rozsahu 300 – 600°C. Reakčné produkty boli analyzované plynovým chromatografom vybaveným FID detektorom, niektoré kvapalné vzorky boli analyzované GC-MS technikou.

Výsledky a diskusia

Študovala sa aktivita katalyzátorov na báze zeolitových nosičov, napr. MCM22 a ZSM-5, ktoré obsahovali ako dopant najmä horčík a draslík. Ďalej sa skúmala aktivita sépiolitových katalyzátorov a hydrotalkitov s rôznym molárnym pomerom horčíka a hliníka. Identifikovali sa katalyzátory na ktorých jednotlivé nenasýtené uhľovodíky vznikali s najvyššími výťažkami. Najvyšší výťažok eténu (59,40 %) sa získal na sépiolitovom katalyzátore, najvyšší výťažok propénu (28,50 %) na katalyzátore ZSM5 s prídavkom gália. Najvyšší výťažok butadiénu (44,64 %) na sépiolitovom katalyzátore s prídavkom medi. Zistilo sa, že najmä gálium podporuje tvorbu aromátov, spomedzi ktorých sú najzaujímavejšie xylény a deriváty naftalénu.

Záver

Zistilo sa, že zeolitové katalyzátory na báze ZSM5 podporujú vznik propylénu a pri vyšších teplotách aj etylénu, pričom po pridaní gália ako aktívnej zložky sa výrazne zvýši aj výťažok C4 frakcií. Gálium tiež podporuje vznik aromátov pri kvapalných produktoch. Zeolitové katalyzátory typu MCM22 priaznivo pôsobia na vznik etylénu a C4 frakcie. Pri sépiolitoch s prídavkom medi sa zaznamenal výrazný výťažok butadiénu, kde výťažok bol až 44,64%. Hydrotalkity vykazujú vysokú selektivitu predovšetkým na etylén a acetaldehyd.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou APVV-17-0302 and VEGA 1/808/18.

Literatúra

[1] Gruver V.; Sun A.; Fripiat J. J., Catalysis letters, **1995**, 359-361
[2] Bi J., Guo X.; Liu M.; Wang X., Catalysis Today**, 2010**, 143-146
[3] Mao, R.L.V.; Nguyen, T.M.; McLaughlin, G.P., Appl. Catal. **1989**, 48, 265–277.

KATALYTICKÁ OXIDÁCIA FURFURALU

Patrícia Jamborová, Tomáš Soták

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

2jamborova2@gmail.com

Úvod

Postupné znižovanie fosílnych zásob a ich negatívny dopad na životné prostredie núti ľudstvo hľadať alternatívne zdroje využitia. Jedným z takýchto alternatívnych zdrojov je biomasa. Je to obnoviteľný zdroj, z ktorého možno získavať chemikálie s rovnakými vlastnosťami ako majú tie, ktoré sú vyrábané z fosílnych zdrojov. Mnoho štúdií sa v súčasnosti venuje katalytickej premene biomasy na biologické chemické platformy. Jednou z takýchto významných platforiem je furfural (FUR). FUR bol identifikovaný ako jedna z najdôležitejších chemikálií na báze biomasy a má potenciál ako náhrada za petrochemické suroviny pri výrobe chemikálií a pokrokových biopalív. Mnoho súčasných štúdií sa zameriava na selektívnu oxidáciu FUR na kyseliny[1,2].

Táto práca sa zamerala na katalytickú oxidáciu FUR v kvapalnej fáze na organické kyseliny, s hlavným zameraním na kyselinu maleínovú (MA) v prítomnosti katalyzátorov na báze vanádu.

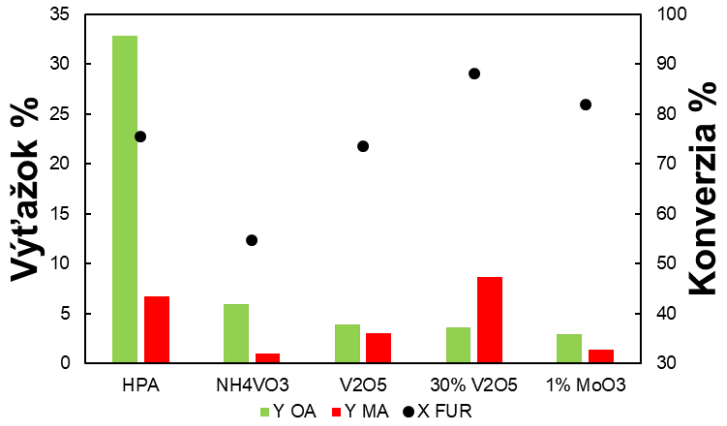
Experimentálna časť

Proces oxidácie FUR prebiehal v štyroch vsádzkových reaktoroch z nehrdzavejúcej ocele s objemom 10 ml. Vo vnútri každého reaktora sa nachádzala sklenená vložka, do ktorej sa navážilo príslušné množstvo FUR, katalyzátora a vody. Reaktory sa uzavreli, nasledovalo natlakovanie reaktorov kyslíkom na 0,8 MPa. Reaktory sa následne vložili do vopred vyhriateho silikónového ohrevu s teplotou 120°C. Reakcie prebiehali s neustálym miešaním po dobu 18 hodín. Po skončení reakcie sa reaktory vybrali z ohrevu a nechali ochladiť, odtlakovali sa a reakčné zmesi sa prefiltrovali cez filtračný papier, aby sa odstránil zvyšný katalyzátor a vzniknutý polymér. Na stanovenie oxidačných produktov reakcie sa použila kvapalinová chromatografia. Sledoval sa vplyv rôznych typov vanádových katalyzátorov, vplyv reakčnej teploty a tlaku kyslíka. Cieľom bolo štúdium vplyvu rôznych typov vanádových katalyzátorov na výťažky organických kyselín so zameraním na kyselinu maleínovú (MA).

Výsledky a diskusia

Použitím heteropolykyseliny (HPA) ako katalyzátora sa v procese oxidácie FUR dosiahol výťažok 6,7 mol.%, pričom vznikala aj kyselina šťaveľová (OA) vo veľmi vysokom výťažku 32,8 mol.%. Konverzia FUR bola 75,4 mol.%. Nakoľko uvedený typ katalyzátorov je homogénny, nie je možná recyklácia a opätovné využitie, čo stavia tento typ katalyzátorov do nevýhody v porovnaní s heterogénnymi typmi katalyzátorov. Ak sa na oxidáciu FUR použil heterogénny NH_4VO_3 katalyzátor, výťažok OA výrazne poklesol na 6,0 mol.%. Požadovaná MA vznikla vo výťažku 1,0 mol.% pri 54,7 mol.%-nej konverzii FUR. Nárast vo výťažku MA sa zaznamenal, ak sa na reakciu ako heterogénny katalyzátor použil V_2O_5. MA vznikla vo výťažku 3,0 mol.% a OA 3,9 mol. %. Konverzia FUR vzrástla na 73,5 mol.%. Nanesením fázy V_2O_5 na nosič SiO_2 sa zvýšila jeho účinnosť. V prítomnosti 30 hm.% V_2O_5/SiO_2 sa dosiahol najvyšší výťažok MA, ktorý predstavoval 8,7 mol % pri konverzii FUR 88,1 mol.%. Pri použití katalyzátora s promotórom MoO_3 ako zložky

s potenciálom zvýšiť účinnosť katalyzátora sa zaznamenalo markantné zníženie výťažku požadovanej MA na 2,0 mol.% a mierne zníženie OA na 2,2 mol.% pri 81,2 mol. %-nej konverzii FUR.



Záver

Najlepší výsledok v procese oxidácie furfuralu v kvapalnej fáze na organické kyseliny sa získal použitím nosičového katalyzátora 30 hm.% V_2O_5/SiO_2. V prítomnosti tohto katalyzátora sa pri teplote 120 °C a tlaku kyslíka 0,8 MPa získala požadovaná kyselina maleínová vo výťažku 8,7 mol.% pri konverzii furfuralu 88,1 mol %.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: grant VEGA 1/0808/18 a APVV-17-0302.

Literatúra

[1] Araji, N.; Madjinza, D. D.; Chatel, G.; Moores, A.; Jérôme, F.; De Oliveira Vigier, K. Green Chem., **2017**, 19, 98-101.

[2] Soták, T.; Hronec, M.; Gál, M.; Dobročka, E.; Škriniarová, J. Catal. Lett. **2017**, 147, 2714–2723.

Podniková ekonomika

KONKURENCIA SCHOPNOSŤ HORÚCICH NÁPOJOV VYBRANEJ SPOLOČNOSTI NA SLOVENSKOM TRHU

Miriam Uličná

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

miriam.ulicna@gmail.com

Úvod

Horúce nápoje sú univerzálnou kategóriou, ktorá je neoddeliteľnou súčasťou života každého spotrebiteľa. Táto kategória uspokojuje najrôznejšie ľudské potreby. Trendy nie sú len v móde, ale aj v druhej najpreferovanejšej tekutine spomedzi nápojov a to - káve. Cez zrnkovú kávu, ktorú bolo potrebné zomlieť sa trendy dostali až ku porcovanej káve v kapsulách. To pre akú kávu sa spotrebiteľ rozhodne nezáleží len od ceny výrobku, ale dôležité je aj umiestnenie výrobku v regáloch obchodných reťazcov, či stojanoch alebo priamo pri pokladni.

Experimentálna časť

Prvá časť práce je zameraná na kávu ako surovinu vo svete nielen pre obchodníkov, ale práve to ako sa javí v očiach samotných koncových spotrebiteľov. A v druhej časti práca mapuje konkurencia schopnosť horúcich nápojov vybranej spoločnosti.

Výsledky a diskusia

Z prieskumu trhu spotrebiteľov vo veku 20-70 rokov sú zistenia nasledovné : spotrebiteľ pije kávu sedemkrát za týždeň. Jedna šálka kávy (cca180 ml) každý deň. Tiež sa zistilo, že nákup horúcich nápojov je plánovaný. Až 80% spotrebiteľov plánuje kúpiť kávu, ešte pred vstupom do obchodu. Prieskum potvrdil, že každý má doma nejaký horúci nápoj a že nákup tohto nápoja je s frekvenciu každé 2 týždne, čo predstavuje celkovo 26krát za rok. Najviac kávy sa predá z regálu v obchodných reťazcoch a to až 80%, zvyšných 20% je predaj zo stojanov. Z prieskumu sme zistili aj to, že mletá káva stratila podiel vo všetkých vekových skupinách od veku 20 až 70. V rovnakom čase sa v týchto vekových skupinách zvýšil podiel rozpustnej kávy.

Z porovnaní s konkurenciu vybraná spoločnosť je stále číslo jeden na trhu a teda má väčší podiel na trhu spomedzi všetkých značiek. Pri kategórii kávy vyššej rady (premium a superpremium) pokrýva v porovnaní s konkurenciou až 48%. A v kategórii instantné kakao, ktoré tiež spadá do kategórie horúcich nápojov je podiel na trhu až 89%.

Záver

Nápoje, ktoré sú primárne pripravované „horúcou cestou“, uspokojujú počas celého dňa potreby spotrebiteľa, počnúc rannou stimuláciou, sprevádzajúc počas celého dňa až do poslednej šálky večer. Nielen káva, či čaj aj nekávovinové zmesi sa tešia veľkej obľube všetkých spotrebiteľov. Preto je dôležité ich predaj podporiť a zatraktívniť napríklad aj správnym uložením výrobkov v jednotlivých regáloch priamo v obchodnom reťazci, aby spotrebiteľ mal nielen prehľad o výrobkoch, ale aby si vybral, vždy len to najlepšie.

Literatúra:

[1] J.BOROVSKÝ. 2005. Manažment zmien- cesta k rastu konkurencieschopnosti; Bratislava : Eurounion; 2005. 142str. ISBN: 9788088984665

[2] súkromný archív vybranej spoločnosti

[3] Nespresso - NAŠA KÁVA [online]. Dostupné na: https://www.nespresso.com/sk/sk/order/capsules

[4] Nestlé Slovensko s.r.o [online]. Dostupné na: https://www.nestle.cz/sk/nase-vyrobky/napoje

OBCHODOVANIE NA FINANČNOM TRHU

Bc. Mária Mičíková

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

maria.micikova1@gmail.com

Úvod

Finančný trh je sféra ekonomiky, v ktorej sa realizujú špecifické ekonomické vzťahy medzi jednotlivými ekonomickými subjektmi. Na finančných trhoch tieto subjekty obchodujú s *finančnými nástrojmi*, resp. s cennými papiermi predstavujú rôzne dokumenty, vyjadrujúce rôzne práva ich majiteľa vo vzťahu k ich emitentovi [1].

Burza je špecifický organizovaný trh na ktorom sprostredkovatelia realizujú svoje obchody. Aby bola investícia do daného finančného nástroja správna, je potrebné najprv previesť analýzu, z ktorej potom vyplynie obchodné rozhodnutie. Treba sa rozhodnúť nielen, či na daný trh vstúpiť, ale taktiež kedy vystúpiť a akú veľkú čiastku z celkového kapitálu zvoliť pred daný špekulatívny, či investičný zámer. Medzi základné metódy analýzy na finančných trhoch patria fundamentálna a technická analýza, ktorá umožní predikovať budúci vývoj hodnoty finančného nástroja. Hlavnými kritériami pri obchodovaní na finančnom trhu je výnos, riziko a likvidita. Investor musí dbať na to, aby efektívne využíval finančnú páku a nepodstupoval prílišné riziko pri dosahovaní požadovaného výnosu [2].

Medzi najdôležitejšie súčasti obchodovania na burze je obchodná platforma. Je to v podstate obdoba terminálu, ktorý umožňuje rôznym subjektom obchodovať na svetových finančných trhoch. Na internete si záujemcovia o obchodovanie môžu vybrať zo širokého spektra rôznych obchodných platforiem. Výber správnej platformy je pri úspešnom obchodovaní veľmi dôležitý, pretože každá z platforiem ponúka rôzne podmienky pre investorov a líšia sa aj výšky poplatkov [3].

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bolo obchodovať na finančnom trhu v demo účte platformy Plus500 po dobu dvanástich týždňov a dosiahnuť vytýčené zhodnotenie finančných prostriedkov. Pomocou obchodných techník dosiahnuť v tomto reálnom prostredí zisk 30% zo sumy, ktorá bola východiskovou hodnotou demo účtu. Hodnota vlastného imania (východisková hodnota) na demo účte bola 40 000 € a cieľová hodnota, bola 52 000 €. Pri jednotlivých operáciách na finančnom trhu sa využívala technická a fundamentálna analýza, s cieľom čo najlepšie vyhodnotiť obchodné rozhodnutia a rozumne investovať dostupný kapitál do rôznych finančných nástrojov.

Výsledky a diskusia

Počas dvanásť týždňového obdobia sa mi podarilo niekoľko veľmi ziskových obchodov, ale súčasne aj veľa stratových obchodov. Stratégia obchodovania sa niekoľkokrát zmenila, pretože požadované výsledky sa nedostavovali. Začiatky obchodovania sa vyznačovali minimalizáciou rizika a diverzifikáciou. Investovaný kapitál som umiestnila v menších objemoch do rôznych finančných nástrojov. V tom období sa moje portfólio skladalo z akcií, opcií, komodít, forexových párov, kryptomien a indexov. Plánom bolo využitie stratégie *buy and hold*. Nakoľko doba, po ktorú sa obchodovanie realizovalo nebola dostatočné dlhá, neprinášala potrebné zisky, ktoré by boli uspokojujúce. To vyvolalo zmenu môjho správania sa na trhu a zmenila som stratégiu na *trading*. Obchodné rozhodnutia sa zmenili a boli orientované na rýchly zisk. Z ponúkaných finančných nástrojov som sa zamerala na obchodovanie s opciami, resp. ich s hodnotou ich opčnej prémie,

ktorá sa dokázala v priebehu niekoľkých dní zmeniť o desiatky percent. Na jednej strane to predstavovalo veľké riziko, no na druhej strane obrovskú príležitosť zisku. Podkladovým aktívom týchto opcií boli akcie veľkých korporácií ako Amazon, Boeing, Apple či Facebook. S touto stratégiou som uzavrela obchod so ziskom 79 361,55 €, čo bol najziskovejší obchod, aký som realizovala. Po tomto obchode som však inkasovala sériu stratových obchodov a moje imanie sa opäť priblížilo k východiskovému bodu. Po ukončení dvanástich týždňov stav môjho imania bol 55 650,11 €, čo prestavuje 39 % zhodnotenie vloženého kapitálu. Podarilo sa mi naplniť stanovený cieľ a dokonca prekonať ho o deväť percent.

Záver

Obchodovanie na finančných trhoch je veľmi rizikové a vo všeobecnosti sa neodporúča obchodovať bez akýchkoľvek skúseností s vlastnými prostriedkami. Preto platformy poskytujú demo účty, kde si záujemca o obchodovanie vyskúšať „na nečisto“ a realizovať obchody v reálnom čase s virtuálnym kapitálom a tým neriskovať nič. Cieľom tejto práce bolo vyskúšať si obchodovanie na demo účte platformy Plus500 a dosiahnuť 30% zhodnotenie východiskového imania. Tento cieľ bol dosiahnutý a za obchodované obdobie sa imanie zhodnotilo o 39%, čo možno považovať za úspech.

Literatúra

[1] CHOVANCOVÁ Božena a kol.: Finančný trh. Nástroje, transakcie, inštitúcie. Iura Edition, Bratislava, 2006, ISBN: 978-80-8168-006-9

[2] TUREK, L. První kroky na burze. 1.vyd.2008. Brno: Computer Press. ISBN 978-80-251-1915-0

[3] Porovnanie obchodných platforiem: [cit.18.10.2019] online: <https://uspesnynaburze.sk/porovnanie-obchodnych-platforiem/>

ANALÝZA POVEDOMIA O ZDIEĽANEJ EKONOMIKE NA SLOVENSKU

Bc. Blanka Zachariášová

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Radlinského 9, Bratislava, 912 37

blanka.zachariasova@gmail.com

Úvod

Zdieľaná ekonomika je ekonomický model, v ktorom ľudia zdieľajú majetok alebo služby. Za posledné roky tento systém rastie geometrickým radom. Tento trend súvisí s radikálnou zmenou hodnôt, požiadaviek a potrieb najmä mladých spotrebiteľov. Základom pre fungovanie zdieľanej ekonomiky sú internetové platformy, ktoré začali vznikať vďaka pokroku moderných technológií v posledných rokoch. Tieto platformy priamo prepájajú ľudí s ponukou a dopytom prostredníctvom web stránky alebo aplikácie. Základným princípom zdieľanej ekonomiky je efektívnejšie využívanie majetku, ktorý jeho majitelia nevyužívajú vôbec alebo len sporadicky. Existujúce zdroje sa požičiavajú medzi ľuďmi, z čoho profitujú obe strany, majiteľ aj zákazník.

Cieľ a metodika

Cieľom predkladanej práce bolo teoreticky spracovať problematiku zdieľanej ekonomiky, popísať jej hlavné princípy a pozitívne aj negatívne stránky tohto novodobého fenoménu. V praktickej časti potom analyzovať a vyhodnotiť povedomie mladých ľudí na Slovensku o zdieľanej ekonomike a využívaní jej možností. Teoretická časť práce bola spracovaná formou literárnej rešerše, pri ktorej boli skúmané aj výsledky výskumov v tejto oblasti zo sekundárnych zdrojov. V praktickej časti práce bol zrealizovaný priamy výskum na vzorke 1075 respondentov, pričom bol využitý internetový dotazník. Výsledky výskumu boli vyhodnotené a údaje boli spracované aj graficky.

Výsledky a diskusia

Podľa údajov Európskeho štatistického úradu Eurostat v roku 2018 využilo ponúkané služby zdieľanej ekonomiky 19 % Európanov, pričom na Slovensku sme boli blízko priemeru Únie (18 %). Ľudia najviac využili možnosť vybrať si ubytovanie cez ubytovacie internetové platformy. Do roku 2025 sa očakáva 24-násobný rast zdieľanej ekonomiky. To so sebou prináša mnohé pozitíva pre zákazníkov aj firmy, no aj možné výzvy.

Na základe vyhodnotenia údajov primárneho výskumu možno konštatovať, že 63,8 % respondentov poznalo pojem zdieľaná ekonomika, Ale až 84 % respondentov označilo, že využívajú aspoň jednu internetovú platformu. Z uvedeného vyplýva, že mladí ľudia využívajú vo veľkej miere tento rozvíjajúci sa trend, aj keď nepoznajú priamo pojem, ktorý ho označuje. Za najviac využívané platformy označili respondenti spoločnosti pôsobiace v oblasti ubytovania (45,7 %) a cestovania (47,2 %). Ďalej nasledovali spoločnosti poskytujúce internetové streamingové médiá ako hudbu, videá či filmy (44,5 %) a štvoricu uzatvára požičiavanie náradia (35,8 %).

Najviac využívanou platformou medzi mladými ľuďmi v Bratislavskom kraji je Spotify so 63,3 %. Na druhom mieste sa umiestnil Uber poskytujúci taxislužby s 50,8 % a tretie miesto obsadila ubytovacia platforma AirBnB s 50 %.

Záver

Práca skúmala povedomie mladých ľudí na Slovensku o zdieľanej ekonomike a následne to, v akej miere poskytované služby využívajú a ktoré z platforiem preferujú. Podľa získaných informácií možno potvrdiť slová ekonómov a odborníkov pracujúcich v oblasti ekonomiky, že zdieľaná ekonomika hýbe svetom.

Príchod zdieľanej ekonomiky ukázal ľuďom, že majú v skutočnosti oveľa viac kapitálu a možností pracovať, ako si doteraz mysleli. To v konečnom dôsledku znamená vyšší blahobyt a väčší výber pre spotrebiteľov, viac inovácií, väčšia diferenciácia služieb, intenzívnejšia špecializácia a teda aj efektivita na strane poskytovateľov. Diskutabilným aspektom tohto spôsobu podnikania je otázka čistoty konkurenčného boja, nakoľko v súčasnosti na Slovensku nie je zdieľaná ekonomika ukotvená v žiadnom zákone, čím nemožno predchádzať čiernej práci alebo iným daňovým a odvodovým podvodom. Podobný problém riešia i mnohé ďalšie štáty po celom svete, ktoré súhlasia a prikláňajú sa k názoru, že novodobá ekonomika musí byť aspoň sčasti regulovaná, pretože jej chýbajú základné pravidlá. Vyriešením tohto problému by aj samotný štát mohol zvýšiť povedomie ľudí o zdieľanej ekonomike a vo väčšej miere podporiť spoločnosti podnikajúce v tejto oblasti, čím by sme v celkovom ponímaní prispeli k rozvoju nových obchodných modelov.

Poďakovanie

Ďakujem vedúcej práce Ing. Jane Plchovej, PhD. a tiež všetkým pedagógom na Oddelení manažmentu chemických a potravinárskych technológií ÚM STU za ich odbornú pomoc a cenné rady.

Literatúra

[1] ZELENÝ, M.: Všechno bude jinak: z nového světa podnikání. Bratislava: Karmelitánske nakl., 2011. 175 s. ISBN 978-80-89231-83-6.
[2] CHOVANCULIAK, R.: Zdieľaná ekonomika. [online][cit. 2019-10-16] Dostupné na internete: iness.sk./stranka/10908-zdielana-ekonomika.html
[3]STRACHOVA, K.: Sdilená ekonomika v ČR roste, potrebuje ale pravidla. [online] [cit.2019-10-16] Dostupné na internete: https://www.mediaguru.cz/2016/12/sdilena-ekonomika-v-cr-roste-potrebuje-ale-pravidla
[4] RUSIŇÁKOVÁ, B.: Digitálna ekonomika, časť druhá: Zdieľaná ekonomika rastie aj na Slovensku. 2019 [online][cit. 2019-10-16] Dostupné na internete: https://dennikn.sk/blog/1378387/digitalna-ekonomika-cast-druha-zdielana-ekonomika-rastie-aj-na-slovensku/

VNÍMANIE UDRŽATEĽNÉHO OBCHODOVANIA MLADÝMI ĽUĎMI

Bc. Attila Múčka

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

mucsix1992@gmail.com

Úvod

Táto práca je venovaná problematike nútenej práce a vykorisťovaniu a ich vplyvom na nákupné správanie mladých ľudí.

Vykorisťovanie je možné zadefinovať ako nemorálne využívanie ľudskej práce bez finančného ohodnotenia, alebo za neadekvátnu mzdu, častokrát vo veľmi zlých pracovných podmienkach, alebo v podmienkach spôsobujúcich zdravotné ťažkosti. Z právneho hľadiska je možné vykorisťovanie rozdeliť na legálne a nelegálne. Nútená práca ako forma novodobého otroctva je nelegálna a slúži na označenie špecifickej situácie, kedy muži, ženy alebo deti sú nútené pracovať proti svojej vôli. Donútenie väčšinou prichádza zo strany zamestnávateľa, využívaním hrozby, násilia alebo odobratím identifikačných dokladov. [1]

Podľa údajov z globalslaveryindex.org je až 24,9 miliónov ľudí nútených takúto prácu vykonať. Najviac zainteresované oblasti sú juhovýchod Ázie a Pacifik, Latinská Amerika a Subsaharská Afrika. [2]

Vykorisťovanie ale nemusí byť len nelegálne, môže sa vyskytnúť aj v prípade, keď sa legálny priemysel stretne s nemorálnou, alebo nelegálnou formou práce. Silná globálna konkurencia núti medzinárodné spoločnosti zvyšovať zisk znížením nákladov. Práve dopyt po lacnej pracovnej sile v priemysle podporuje presun výroby do rozvojových krajín južnej a juhovýchodnej Ázie, kde vykorisťovacie praktiky (veľmi nízke mzdy, dlhý pracovný čas, nepostačujúce pracovné podmienky) nie sú ničím výnimočným [3].

Napríklad v roku 2016 žilo v Indii vyše 400 miliónov ľudí pod prahom chudoby. [4]

V Číne žije približne 372 miliónov ľudí z menej než 5,50 USD na deň. [5]

Experimentálna časť

Prácu je možné rozdeliť na dve časti, a to teoretickú a praktickú. V teoretickej časti sú vymenované potrebné pojmy na pochopenie problematiky a taktiež aj opis súčasného stavu novodobého otroctva a vykorisťovania. Druhá, praktická časť skúma nákupné správanie mladých ľudí pri výbere fair trade výrobkov. Praktická časť bola robená dotazníkovou formou a bola zameraná predovšetkým na mladých ľudí do 35 rokov. Dotazník pozostával z 18 otázok a vyplnilo 130 respondentov.

Výsledky a diskusia

Až 77 % respondentov boli ženy a až 48 % opýtaných patrí do vekovej skupiny 18 – 25 rokov. 93,1 % si myslí, že inštitút otroctva existuje ešte aj v dnešnom svete, pričom 86,2 % už počulo pojem vykorisťovanie. Väčšina respondentov aj vedela opísať, alebo zadefinovať pojem vykorisťovanie vlastnými slovami. Ďalšie otázky boli zamerané na iniciatívu Fair Trade a jej podobné. Necelých

54 % pozná značku Fair Trade, pričom vyše 82 % mladých ľudí si pri nákupe nesleduje, či boli dané výrobky vyprodukované vo férových podmienkach. Ľudia, ktorí dané označenie sledujú, sa zameriavajú hlavne na oblečenie, kávu, čaj, čokoládu a exotické ovocie.

Až 91,3 % respondentov nepozná žiadnu inú iniciatívu, alebo organizáciu, ktorá by podporovala výrobky vyprodukované vo férových podmienkach, za čo môže jednak nedostatočná zainteresovanosť mladých do problematiky a taktiež aj nepostačujúca propagácia daných iniciatív.

83,8 % si myslí, že iniciatívy ako Fair Trade, Rainforest Alliance a podobné majú zmysel. V poslednej otázke mohli napísať respondenti vlastný názor o ovplyvnení výrobných spoločností zmenou nákupného správania zákazníkov. Väčšina ľudí si myslí, že výraznou zmenou v nákupnom správaní je možné pozitívne zmeniť podmienky, v akých boli nakupované výrobky vyprodukované, nakoľko spoločnosti sú nútené reagovať na pokles dopytu po daných výrobkoch.

Záver

Na elimináciu vykorisťovania je potrebná zmena nákupného správania veľkého počtu zákazníkov, pričom na dosiahnutie tejto zmeny treba viac propagovať iniciatívy ako Fair Trade a poskytnúť ľudom potrebné informácie ohľadne zaobchádzania so zamestnancami hlavne v rozvojových krajinách. Okrem toho je potrebné, aby jednotlivé krajiny nastavili legislatívu v prospech zamestnancov a kontrolné orgány mali dostatočné právomoci zasahovať v prípade neférového zaobchádzania so zamestnancami.

Literatúra

[1] International Labour Organization: 21 million people are now victims of forced labour, ILO says. [online]. [cit. 2019-10-18]. Dostupné na internete: <http://www.ilo.org/global/about-the-ilo/newsroom/news/WCMS_181961/lang--en/index.htm>

[2] Global Slavery Index [online]. [cit. 2019-10-18]. Dostupné na internete: <https://www.globalslaveryindex.org/2018/findings/highlights/>

[3] Lietavcová, I. *Moderné otroctvo vo svetovej ekonomike.* [online]. [cit. 2019-10-18]. Dostupné na internete: <https://is.muni.cz/th/i9kco/Lietavcova_Ivana_-_diplomova_praca_final.pdf>

[4] The World Bank: India. [online]. [cit. 2019-10-18]. Dostupné na internete: <https://data.worldbank.org/country/india>

[5] The World Bank: China Overview. [online]. [cit. 2019-10-18]. Dostupné na internete: <http://www.worldbank.org/en/country/china/overview>

VPLYV MOTIVAČNÝCH FAKTOROV NA VÝKON ŠTUDENTOV

Bc. Jakub Mesároš, Bc. Lukáš Mráz

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

lukasmraz94@gmail.com, jakub.mesaros@gmail.com

Úvod

V odbornej literatúre sa môžeme stretnúť s viacerými definíciami motivácie. Pre naše potreby budeme definovať motiváciu ako súbor hybných procesov a činností podnecujúcich výkon jednotlivca respektíve skupiny. Motiváciu budeme ďalej chápať ako dvojzložkový komplex, skladajúci sa z vnútornej motivácie (faktory, ktoré si ľudia vytvárajú sami a ktoré ich ovplyvňujú aby sa chovali určitým spôsobom, alebo ich usmerňujú) a vonkajšej motivácie (všetko to, čo sa robí pre motiváciu ľudí, radíme sem odmeny, pochvaly ale tiež tresty, kritiku a podobne)

Existuje mnoho štúdii zaoberajúcich sa témou motivácie zamestnancov vo firmách a rôznych spoločnostiach. Zamysleli ste sa však, že ako spoločnosť môžeme vnímať aj prostredie vysokej školy? Práve v tomto prostredí je motivácia veľmi dôležitým faktorom úspechu. Na vysokej škole už neexistuje povinnosť školskej dochádzky a tlak na úspešné ukončenie štúdia, vo väčšine prípadov sa minimalizuje tlak okolia (rodiny) oproti strednej alebo základnej škole. Preto omnoho väčšiu rolu zohrávajú práve iné formy motivácie študenta. V tejto práci sme sa zamerali na vplyv vnútorných a vonkajších motivačných faktorov na výsledný výkon študentov.

Experimentálna časť

Pri formulácii našej hypotézy sme vychádzali z predpokladu, že viac motivovaný študent by mal dosahovať lepšie výkony. Ako mieru výkonu sme použili úroveň dosiahnutých výsledkov študentov, ktorý je reprezentovaný známkami. Pre naše potreby sme vytvorili dotazník zameraný na študentov FCHPT STU za účelom verifikácie stanovenej hypotézy. V dotazníku sme definovali jednotlivé základné motivačné faktory, ku ktorým respondenti mali priradiť mieru vplyvu daného faktoru. Rovnako sme sa pýtali aj na vnímanie rôznych problémových oblastí, ktoré môžu mať demotivačný charakter. Ďalej sme zisťovali čo pôsobí na študentov ako hlavný motivačný faktor pri predmetoch, z ktorých dosahovali nadpriemerné výsledky

Výsledky a diskusia

Zber dát sme uskutočnili na vzorke 95 respondentov z FCHPT STU, pričom sa zapojili študenti všetkých troch stupňov vysokoškolského štúdia (Bc., Ing., PhD.). Z výsledkov vyplýva, že študenti vnímajú ako najvýraznejší motivačný faktor vidinu budúceho zamestnania, resp. perspektívnosť študovaného smeru. Za najväčší problém vnímajú však prepojenie študovaného odboru s praxou. Aj keď za meradlo úspechu považujeme prospech študenta, známky ako zdroj motivácie nezohrávajú významnú rolu. Môžeme pozorovať výrazné rozdiely vplyvu jednotlivých faktorov v závislosti od stupňa štúdia. V závislosti od stupňa štúdia tiež pozorujeme rozdielne vnímanie hlavného problému štúdia.

Záver

Motiváciu možno považovať za základný predpoklad úspešného štúdia na vysokej škole. Sformulovali sme možné zdroje motivácie a následne sme vykonali zber dát, opísaný v experimentálnej časti. Zaujímavým paradoxom, ktorý vyplýva z prieskumu je vnímanie vidiny zamestnania ako hlavného zdroja motivácie, pričom ale respondenti považujú za problém štúdia nedostatočnú prepojenosť na prax v odbore.

Literatúra

[1] Molčák, T. (2015). *Motivácia a odmeňovania ako nástroje zvyšovania výkonnosti firmy* (Doctoral dissertation, Vysoká škola regionálního rozvoje a Bankovní institut–AMBIS, Bankovní institut vysoká škola SK).

[2] Budjáčová, D. (2010). *Zlepšenie motivačného systému v podniku KOAM s.r.o. Dubnica nad Váhom.* (Diplomová práca, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta v Trnave)

[3] Odlerová, M. Úroveň a faktory motivácie študentov Akadémie Policajného zboru v Bratislave.

[4] Fuchsová, K., & Kravčáková, G. (2004). Manažment pracovnej motivácie. Iris.

VPLYV KREATIVITY NA INOVAČNÉ PROCESY PODNIKU

Bc. Bianka Belanská, Bc. Dominika Hanakovičová

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

bbelanska33@gmail.com, d.hanakovicova@gmail.com

Úvod

Ak chce byť podnik úspešný, musí vedieť primerane a rýchlo reagovať na potreby svojich zákazníkov. V dnešnom svete, kde razantne stúpa dopyt na kvalitu produktu, je inovatívnosť výrobcov dôležitou podmienkou nielen konkurencieschopnosti, ale aj samotného udržania na trhu. Strategickým a veľmi podstatným bodom v procese inovácii je ľudská kreativita, ktorá sa považuje za konkurenčnú výhodu. Ak chce podnik proaktívne prinášať zmenu vo svojom odvetví, musí zamestnávať ľudí, ktorí budú týmto systémom pracovať, preto by súčasťou inovačnej stratégie podniku mala byť stimulácia kreativity jeho zamestnancov. Európsky štatistický systém, ktorý v krajinách EÚ zabezpečuje spoločné zisťovanie o inováciách, zaradil do svojich vyhodnotení aj ukazovateľ podpory kreativity a tvorivých zručností zamestnancov. Tieto údaje však neboli povinné, preto ich niektoré krajiny uvedené nemajú.

Experimentálna časť

Cieľom práce bolo analyzovať a porovnať Slovenskú republiku voči krajinám Európskej únie v podpore kreativity zamestnancov. Zisťovali sme, či podniky využívali jednu z metód pre stimuláciu nových myšlienok, ako napríklad brainstorming, viacodborové pracovné tímy, rotácia zamestnancov po oddeleniach v rámci podniku, finančné bonusy, nefinančné bonusy alebo školenia, či workshopy.

Výsledky a diskusia

Z výsledkov CIS (Community Innovation Survey) z roku 2010 vyplýva, že brainstorming je najúčinnejšou metódou podnecovania kreativity podľa inovujúcich podnikov Európskej únie. Druhou najúčinnejšou metódou sú viacodborové alebo viacfunkčné pracovné tímy. Školenia zamestnancov o tom, ako rozvíjať nové nápady a kreativitu, sú tiež považované za úspešnú metódu stimulácie kreativity zamestnancov.

Brainstorming ako najúčinnejšiu metódu používa v SR 30,0 % inovujúcich podnikov, čo nás medzi hodnotenými 20 štátmi zaraďuje na 12. miesto. Viacodborové alebo viacfunkčné pracovné tímy zavádza v SR 27,4 %, prislúcha nám 8. miesto v rámci štátov EÚ. Treťou najúčinnejšou metódou sú školenia zamestnancov. Túto metódu využíva 22,6% podnikov na Slovensku a zaraďuje nás to na 9. miesto.

Podniky pôsobiace v Slovenskej republike patria v rámci EÚ k tým, ktoré síce využívajú metódy pre stimuláciu nových myšlienok a kreativity zamestnancov, problémom však ostáva, že nedostatočne využívajú práve tie najúčinnejšie z nich.

Je dôležité zamerať pozornosť práve na brainstorming a viacodborové alebo viacfunkčné pracovné tímy ako najúspešnejšie metódy stimulácie nových myšlienok a kreativity zamestnancov v podnikoch Európskej únie.

Záver

Bez ohľadu na veľkosť podniku a sektor v ktorom pôsobí, kreativita zamestnancov je dôležitou podmienkou úspešných inovácií. Preto by stimulácia kreativity jeho zamestnancov mala byť súčasťou inovačnej stratégie každého podniku. Podporiť tvorivosť môže zahŕňať procesy ako: zvýšenie podielu tvorivých pracovníkov v organizačnej štruktúre, stimulovanie tvorivého prostredia alebo podpora tréningu osvojovania si metód a techník tvorivosti.

Na základe uvedených výsledkov Slovensko nepatrí medzi najhoršie krajiny EÚ v oblasti tvorivosti a inovácií, je však žiadúce oveľa viac ako doposiaľ venovať pozornosť kreativite a inováciám. Pri rozhodovacom procese majú významné postavenie vládne orgány, vysoké školy, podniky, média a mimovládne organizácie. V budúcnosti sa bude vyžadovať oveľa väčšia spolupráca uvedených aktérov a uvoľnenie ešte väčšieho množstva finančných prostriedkov štátu do vzdelávania, najmä do rozvoja kreatívnej klímy, vedy a výskumu a podpory malého a stredného podnikania. Podnikateľský sektor by mal vynakladať viac financií na výdavky na výskum a vývoj v malých a stredných podnikoch. Uvedomenie si významu vzťahu tvorivosti a inovácií má zásadný význam pre zlepšenie konkurencieschopnosti SR, a to nielen v európskom, ale aj celosvetovom ponímaní.

Literatúra

[1] Zajko, M.; Inovačné procesy a konkurenčná schopnosť malých a veľkých podnikov v SR: (Innovation processes and competitive ability of SMEs in Slovakia), Brno: Knowler, **2014**, 163-181.

[2] Vetráková, K.; Financovanie inovačných procesov v podniku. [Bakalárska práca], Bankovní inštitut vysoká škola Praha, zahraničná vysoká škola Banská Bystrica. Katedra Financií a bankovníctva, **2014**.

ENVIRONMENTÁLNE ASPEKTY NÁKUPU

Bc. Denisa Hrabčáková, Bc. Alžbeta Lapšanská

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

lapsan.al@gmail.com, denisahrabcakova995@gmail.com

Úvod

Spolu s hospodárskym rastom priemyslu a obchodu rastie aj objem odpadu negatívne vplývajúceho na životné prostredie krajín. V posledných rokoch však rastie ekologické povedomie podnikateľov, ktorí v snahe zabezpečiť udržateľný rozvoj a kvalitu životného prostredia ako faktoru limitujúceho ekonomický rozvoj krajín, zavádzajú politiku ekologických procesov vo svojej činnosti. Cieľom práce je zistiť záujem zákazníkov o životné prostredie v procese nákupného rozhodovania a oboznámiť sa s procesom environmentálneho nákupu ako predajcu tak kupujúceho.

Experimentálna časť

V uvedenej práci definujeme problémy spojené s ekologickým nákupom potravín konkrétneho obchodu na základe predikcie konštantne rastúceho dopytu po výrobkoch, ktoré sú nielen ekologické, ale aj pozadie ich nákupu a predaja je ekologicky prijateľné. Na základe dotazníka sme zisťovali záujem a povedomie verejnosti o tento druh tovaru. Z hľadiska segmentu sme sa zamerali na ľudí vo vekovom rozpätí 18 – 45 rokov. Zisťovali sme hodnoty obyvateľstva z hľadiska pomeru úžitku z tovaru a z toho vyplývajúcich finančných a nefinančných nákladov. V rozhovore s majiteľkou obchodu „Bezobalovo“ v Bratislave, Andreou Sládečkovou Schulczovou, sme riešili otázky, ako sa vysporiadať s nevyhnutným odpadom vzniknutým z nákupu tovaru od dodávateľov, podľa akých kritérií volí svojich dodávateľov a aké problémy vznikajú v procese vedenia tohto druhu podnikania.

Výsledky a diskusia

Výsledok práce priniesol pozitívne výsledky. Väčšina opýtaných respondentov má pozitívny prístup k ochrane životného prostredia. Hodnotu tovaru zvyšovalo jeho pozadie environmentálneho nákupu sprostredkovateľa, ako aj vedomie ich príspevku k ochrane planéty. Precedens vyššej ceny za takéto výrobky je stále v populácii prítomný. Pravdou však je, že s narastajúcim dopytom ceny klesajú, čoho dôkazom je aj dotknutý obchod Bezobalovo v Bratislave, ktorého myšlienkou bolo priblížiť tovar priemerne zarábajúcemu človeku.

Záver

Na záver môžeme konštatovať, že cieľ práce bol splnený. Pozitívne smerovanie environmentálneho nákupu je nepopierateľný. Ľudia sa snažia eliminovať odpad a uvažovať o dopadoch svojho nákupného správania na ďalšie generácie.

Literatúra

[1] Kollár, Vojtech. *Environmentálne aspekty manážerstva.* Bratislava : EKONÓM, 1998. ISBN 80-225-1060-2.

[2] Malcolm McInnes Barbara Morton. *Environmental Purchasing in Practice.* s.l. : Green Coat Velvet Plus, 2002. ISSN 1473-849X.

Potravinárska a kozmetická chémia a technológia

SÚ MEDIALIZOVANÉ RASTLINNÉ OLEJE SKUTOČNE ÚČINNÉ PRI OCHRANE KOŽE PRED SLNEČNÝM ŽIARENÍM?

Lívia Janotková, Jarmila Hojerová

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

V ostatnom období sa cez médiá a sociálne siete rozširujú informácie, že bežné chemické UV filtre je možné (a priam potrebné) nahradiť určitými rastlinnými olejmi. Vďaka ich (údajne) extrémne vysokým hodnotám SPF (8 – 50) sú najviac podporované oleje malinový, mrkvový, šípkový, kokosový a olej z pšeničných klíčkov [1, 2]. Cieľom tejto práce bolo zhodnotiť skutočnú efektivitu celkovo 27 neprchavých a 7 prchavých olejov (silíc) absorbovať UVB žiarenie, a to metódou *in vitro* v súlade s princípmi potreby náhrady testov *in vivo* (3 Rs: *Replacement*, *Reduction* and *Refinement*).

Experimentálna časť

Oleje sme vybrali na základe publikovaných a medializovaných indícií o možných fotoprotektívnych schopnostiach. Väčšinu olejov sme získali od spoločností *(i)* M+H Slovakia, s.r.o., Levice a *(ii)* Calendula, a.s. Nová Ľubovňa. Ostatné oleje sme zakúpili v maloobchodnej sieti na Slovensku: *(iii)* Dr. Feelgood/Bratislava a *(iv)* Tesco/Bratislava, *(v)* osobne priviezli zo spracovateľských fariem v Maroku, *(vi)* získali od troch iných spoločností.

Hodnotené neprchavé oleje: argánový bio raw *(v),* avelánový bio raw *(iii),* avokádový bio *(i),* borákový bio *(i),* čierna rasca bio *(i),* chia bio *(i),* jojobový bio *(i),* kokosový 1 bio *(i),* kokosový 2 bio *(iv),* kokosový 3 rafinovaný *(iv),* konopný bio *(i),* malinový bio *(i),* makadamový *(i),* mandľový *(i),* moringový *(vi),* mrkvový bio raw *(iv),* rakytníka rašetliakového *(vi),* z pšeničných klíčkov *(i),* olivový *(i),* opunciový bio raw *(v),* ricínový *(i),* sezamový bio *(i),* slivkový bio *(i),* šípkový_1 bio-extrahovaný do CO_2 *(i),* šípkový_2 bio raw *(iii),* tamanu bio raw *(iii).* Tuk: bambucké maslo bio raw *(iii).*

Hodnotené silice: bazalková *(ii),* borievková *(vi),* čajovníková *(ii),* eukalyptová *(ii),* levanduľová *(ii),* mätová *(ii),* tymiánová *(ii).*

Metodika

Na stanovenie fotoprotektívnej účinnosti *in vitro* existujú dve skupiny metód: (i) na platničkách a páskach imitujúcich reliéf kože a (ii) v roztoku. Vzhľadom k nízkej viskozite olejov a prchavosti silíc sme zvolili analýzu v roztoku metódou podľa Mansura a kol. [3]. Princípom je stanovenie absorbancie látky patrične nariedenej v UV-etanole (96 %) v rozsahu 290 – 320 nm v 5 nm odpočtoch. Analýzy (najmenej v troch paralelkách) sme uskutočnili cez 1 cm vrstvu roztoku v kremennej kyvete dvojlúčovým spektrofotometrom Shimadzu UV-Vis 1800 a UV-Probe software (Japonsko) oproti UV-etanolu (96 %) [3].

Pre výpočet hodnoty SPF sme použili matematický vzťah podľa Mansura a kol. [3]:

$$\mathbf{SPF = CF\ x \sum_{290}^{320} EE\ (\lambda)\ x\ I\ (\lambda) x\ Abs\ (\lambda)\ x\ zrieďovací\ faktor}$$

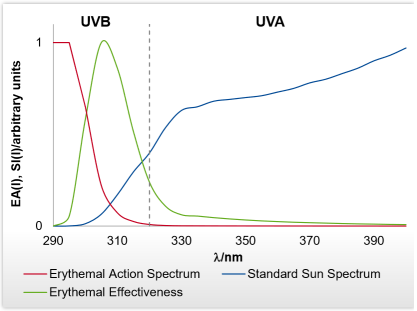


Table 1. Normalized product function which are used in the calculation of SPF (Sayre et al., 1979)

Wavelength (λ nm)	EE x I (normalized)
290	0.0150
295	0.0817
300	0.2874
305	0.3278
310	0.1864
315	0.0839
320	0.0180
Total	1

SAYRE R.M., AGIN P.P., LEVEE G.J. & MARLOWE E. (1979)
A comparison of in vivo and in vitro testing of sunscreening formulas.
Photochem and Photobiol, 29, 559-566

Výsledky a diskusia

Výsledky spektrofotometrického stanovenia 27 neprchavých a 7 silíc potvrdili, že 26 hodnotených olejov a 6 silíc neposkytuje ŽIADNU ochranu pred UVB žiarením (bude prezentované). Ich hodnoty SPF boli iba ≤ 1. Preukázali sme, že medializované informácie o ich fotoprotektivite sú založené na nesprávnej interpretácii Mansurovho protokolu pre stanovenie SPF (bude prezentované). Určitú UVB fotoprotektívnu účinnosť prejavili iba ***tamanu olej*** (SPF 7,5) a ***bazalková silica*** (SPF 2,6). Správnosť nášho postupu sme overili na nami pripravenom referenčnom prípravku v súlade s protokolom FDA (2018) a Mansura a kol. (1986) obsahujúcom 8 % UVB filtra (homosalát) [2]. Nami stanovená hodnota SPF 3,30 ±0,04, spĺňala požiadavku FDA (SPF = 4,47 ±1,28), čo potvrdzuje správnosť nami stanovených žiadnych alebo zanedbateľných fotoprotektívnych účinkov neprchavých olejov a silíc [4]. Naše výsledky súhlasia s výsledkami Gause a kol. [5], ktorí taktiež nepotvrdili žiadnu UVB fotoprotektivitu viacerých z nami hodnotených olejov.

Záver

Hodnotené oleje majú nepochybné kozmetické benefity pre kožu človeka. Žiadne ochranné účinky voči nadmernej expozícii UVB žiareniu sa však nepreukázali. Medializované informácie o ich hodnotách SPF sú nepravdivé, spotrebiteľov zavádzajúce až zdravotne škodlivé.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-16-0088 a vedeckou grantovou agentúrou VEGA 1/0012/19.

Literatúra

[1] Kaur, C.D.; Saraf, S.; J. Pharm. Pharmacogn. Res. **2010**, 2(1), 22–25.
[2] Suryawanshi, S.J.A., Int. J. Pharm. Res. **2016**, 6(1) 37–43.
[3] Mansur, J.S., et al., An. Bras. Dermatol. **1986**, 61, 167–172.
[4] FDA. CFR. **2018**. https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=352.70 (dostupné 16.10.2019).
[5] Gause, S.; Chauhan A. Int. J. Cosmet. Sci.. **2016**. 38(4), 354–63.

REDOXNÉ STAVY KOENZÝMU Q10: ICH BIOLOGICKÁ AKTIVITA A ANTIOXIDAČNÝ POTENCIÁL

Natália Karasová, Silvia Martiniaková, Aneta Ácsová

FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xkarasovan@stuba.sk

Úvod:

CoQ10 je dôležitá látka, ktorá sa prirodzene nachádza v ľudskom tele, ale pridáva sa aj do kozmetických výrobkov a výživových doplnkov [1]. Je nevyhnutný pre správne fungovanie ľudského organizmu a priaznivo pôsobí na celkové zdravie človeka, nakoľko má niekoľko dôležitých funkcií v organizme. Vyskytuje sa v dvoch formách - ubichinón a ubichinol. Pôsobia ako redoxný pár, u ktorého konverzia jednej formy na druhú môže nastať v závislosti od potrieb organizmu. Ubichinón je nevyhnutný v procese produkcie energie; hlavnou funkciou ubichinolu je antioxidačná aktivita [2, 3].

Experimentálna časť:

Cieľom našej práce bolo vykonať prieskum o zastúpení oboch foriem CoQ10 vo výživových doplnkoch a v kozmetických výrobkoch dostupných na trhu SR.

Pilotne overiť vhodnú mobilnú fázu pre chromatografickú analýzu ubichinónu pomocou vysokoúčinnej kvapalinovej chromatografie. Na analýzu sme použili HPLC Chromatograf Deltachrom SDS 030, HPLC detektor PHILIPS PU 4225 UV a HPLC kolóna 150 x 4,6 mm, Kromasil 100 C18 5µm.

Overiť, či pri selektovanej mobilnej fáze HPLC nebude elučný čas ubichinónu korelovať s elučným časom výluhov z prasacích kožných membrán, ktoré budú použité v budúcich experimentoch v rámci *in vitro* transdermálnych štúdií s látkou ubichinón.

Výsledky a diskusia:

Predmetom výskumu sú adície výživovými doplnkami a topickými prípravkami. Súčasťou mojej práce bol preto prieskum zastúpenia CoQ10 v týchto produktoch dostupných v maloobchodnej sieti drogérií, v lekárňach a na internete. Z 30 výživových doplnkov a 30 kozmetických výrobkov od rôznych výrobcov 17 a 23 produktov malo na obale uvedené obsahuje „CoQ10“ bez špecifikácie konkrétnej formy, oxidovaná forma „ubichinón“ bola deklarovaná na obale 10 a 7 produktov a redukovaná forma „ubichinol“ len na 3 a 0 z hodnotených produktov, i keď práve u ubichinolu bola preukázaná trojnásobne vyššia biologická dostupnosť než u ubichinónu.

S perspektívou adície do kozmetických výrobkov, súčasťou práce bolo experimentálne overiť mobilnú fázu a vhodné podmienky pre kvantitatívnu analýzu ubichinónu metódou HPLC. Testovali sme 4 mobilné fázy v rôznych pomeroch. Analýzou všetkých mobilných fáz sme zistili, že ako najvhodnejšia fáza pre náš štandardný roztok ubichinolu o koncentrácii 1 mg/ml je fáza propanol : metanol v objemovom pomere 60 : 40. Ubichinón eluuje v 11. minúte, čo je podstatne kratší čas ako pri predchádzajúcich analýzach.

Po nájdení vhodnej mobilnej fázy sme prešli k ďalšiemu stanoveniu v rámci experimentálnej časti. Naším cieľom bolo zistiť, v akom čase eluujú zložky prasacích kožných membrán v čistom fyziologickom roztoku, ako aj vo fyziologickom roztoku s prídavkom polyetylénglykolu. Pripravené vzorky sme podrobili HPLC analýze, pri ktorej sme použili vhodnú mobilnú fázu propanol : metanol

v objemovom pomere 60:40. Analýza vzorky, ktorá bola pripravená vo fyziologickom roztoku s prídavkom polyetylénglykolu prebehla lepšie ako tá, ktorá bola pripravená len v čistom fyziologickom roztoku. Dôvodom je práve to, že polyetylénglykol je látka, ktorá pomáha pri prestupe látok z kožných membrán do roztoku. Pri nami zvolenej mobilnej fáze ubichinón eluuje v 11. minúte a výluhy z kože približne v 2. minúte. Toto nám umožní bezproblémové odčítanie ubichinónu pri dermálnom prestupe cez kožu.

Záver:

V našej práci sme sa zamerali na testovanie 4 mobilných fáz. Hľadali sme najvhodnejšiu fázu pre HPLC analýzu štandardného roztoku ubichinónu o koncentrácii 1 mg/ml. Preukázali sme, že najvhodnejšou mobilnou fázou je propanol:metanol v objemovom pomere 60:40.
V druhej časti experimentu sme použili vhodne nájdenú mobilnú fázu propanol:metanol. Pri tejto mobilnej fáze sme analyzovali výluhy z prasacích kožných membrán, ktoré boli pripravené v čistej receptorovej kvapaline PBS ako aj v PBS s pridaním PEG. ~~Dôvodom~~ Cieľom tohto experimentu bolo zistiť, v akom čase eluujú výluhy z kožných membrán pri nami zvolenej mobilnej fáze, aby nedošlo k prekrytiu píku ubichinónu. Toto je dôležité pri meraní prestupu ubichinónu cez kožu, ktorému sa bude ďalej venovať výskumný kolektív v laboratóriách kozmetológie. Budeme tiež hľadať podmienky pre HPLC detekciu ubichinolu, kedže obe formy koenzýmu Q10 sú pre organizmus dôležité.

Poďakovanie:

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. **APVV-16-0088** a vedeckou grantovou agentúrou **VEGA 1/0012/19**. Táto práca bola taktiež podporená Programom na podporu mladých výskumníkov - projektom **Mladý výskumník 1616** a Excelentný tím **1671 BioPotraviny**.

Literatúra:

(1) Rodick, T. C.; Seibels, D. R.; Babu, J. R.; Huggins, K. W.; Ren, G.; Mathews, S. T. Nutr. Diet. Suppl. **2017**, 10, 1-11.
(2) Boreková, M.; Hojerová, J.; Koprda, V.; Bauerová, K. Czech J. Food Sci. **2008**, 26, 229-241.
(3) Dominiak, K.; Koziel, A.; Jarmuszkiewicz, W. Redox Biol. **2018**, 18, 256-265.

OSLIE MLIEKO – VÝHODY A TECHNOLOGICKÉ VÝZVY

Petra Labačková, Mária Greifová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.

petra.labackova@gmail.com

Úvod:

Ľudské mlieko poskytuje primeranú zásobu všetkých živín potrebných na podporu postnatálneho rastu a vývoja. Dojčenie sa považuje za ideálny príjem výživy pre normálne a zdravé telo dieťaťa, imunitu, ako aj kognitívny vývoj. Pre výživové požiadavky dojčiat je kravské mlieko nutrične bohaté, poskytuje dostatočné množstvo vápnika a iných minerálov, vitamínov, proteínov a energie. V posledných rokoch sa však počet jedincov postihnutých intoleranciou a alergickými príznakmi odvodenými od konzumácie kravského mlieka a jeho produktov zvýšil v počte vedúcich k hľadaniu alternatív. Oslie mlieko nedávno stimulovalo vedecký záujem o jeho atraktívne nutričné vlastnosti, vďaka ktorým je vhodný na použitie u pacientov postihnutých alergiou na proteíny kravského mlieka ako najlepšia alternatíva k ľudskému mlieku v detskej výžive. Cieľom tohto rešeržného prehľadu je preto kriticky zhrnúť súčasný výskum, ktorý umožní pochopiť jeho jedinečné funkčné vlastnosti, konkrétne antimikrobiálnu aktivitu, imunomoduláciu a hypoalergenicitu, najmä zdôrazňujúc ich vplyv na ľudské zdravie. Diskutovaný je aj nutričný profil a technológia oslieho mlieka. Okrem toho sa navrhuje, aby sa preskúmali nové sľubné výskumné dôvody s cieľom doplniť existujúce poznatky.

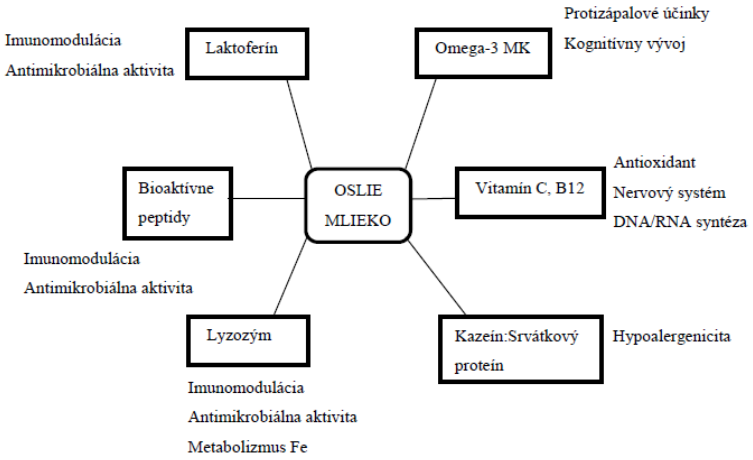
Diskusia:

Mliečna kompozícia osla sa podobá skôr zloženiu ľudského mlieka ako hospodárskych zvierat produkujúcich mlieko (napr. kravy, ovce, kozy a ťavy). Oslie a ľudské mlieko majú podobný obsah laktózy, celkový proteín a obsah srvátkových proteínov. Kazeíny sú prítomné v oslom mlieku, ale s omnoho nižším obsahom ako v kravskom mlieku.

Tab.1 Chemické zloženie a pH hodnoty oslieho, kravského a ľudského mlieka (Aspri et al., 2017)

Zloženie (g/100g)	Oslie mlieko	Kravské mlieko	Ľudské mlieko
sušina	8,8-11,7	12,5-13,0	11,7-12,9
tuky	0,3-1,8	3,5-39	3,5-4,0
laktóza	5,8-7,4	4,4-4,9	6,3-7,0
popol	0,3-0,5	0,7-0,8	0,2-0,3
bielkoviny	1,5-1,8	3,1-3,8	0,9-1,7
kazeín	0,64-1,03	2,46-2,80	0,32-0,42
srvátkové bielkoviny	0,49-0,80	0,55-0,70	0,68-0,83
pH	7,0-7,2	6,6-6,8	7,0-7,5

Terapeutické vlastnosti oslieho mlieka sú známe už od staroveku, ale v súčasnosti sa výskum zameriava na jeho zloženie živín a potenciálne účinky na zdravie. Mlieko sa stáva v Európe čoraz dôležitejším, najmä vo Francúzsku, Taliansku, Maďarsku a Holandsku.



Obr. 1 Hlavné funkčné vlastnosti oslieho mlieka (Aspri et al., 2017)

Hippokrates ho používal ako liek pri liečbe artritídy, kašľa, chirurgických rán a vredov. Egyptská kráľovná Kleopatra ho použila ako kúpeľ na udržanie mäkkej a vlhkej pokožky. Avicenna ho odporúčal na posilnenie zubov a na liečbu kašľa, hemoptýzy, vredov, rán a ascitu. V súčasnosti sa používa v Sudáne ako natívny liek na liečbu čierneho kašľa a v Indii na liečbu chikunguny, pravdepodobne kvôli vysokému obsahu imunoglobulínov. Vo Francúzsku a Taliansku sa používa ako náhrada a vo výrobe kozmetických mydiel a krémov.

Vďaka svojim chemickým a mikrobiologickým vlastnostiam by oslie mlieko mohlo byť zaradené medzi nápoje novej generácie na báze fermentovaného mlieka. Pozorovalo sa, že kultúra *Lactobacillus rhamnosus* inokulovaná v pasterizovaných vzorkách oslieho mlieka sa počas inkubačnej fázy mierne zvýšila a zostala v podstate stabilná počas skladovania a vysoko životaschopná po 15 dňoch skladovania pri 4 ° C a pri nízkom pH (3,7-3,8), čo svedčí, že je dobrým kandidátom na probiotické potraviny (Brumini et al., 2016)

Záver:

Oslie mlieko má jedinečné nutričné vlastnosti porovnateľné s vlastnosťami ľudského mlieka. Potenciálne použitie oslieho mlieka ako bioaktívnej zlúčeniny vo formuláciách nových funkčných potravinových produktov sa musí ďalej stanoviť *in vitro* a *in vivo*. Preto je nevyhnutný interdisciplinárny prístup veterinárov, vyživárov, potravinárskych technológov a lekárov. Náklady na oslie mlieko na liter sú úmerné nízkemu výnosu mlieka a vzácnosti produktu..

Poďakovanie:
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA 1/0569/16 .

Literatúra

[1] Aspri, M.; Economou, N.; & Papademas, P.; Food Rev. Int. **2017**, 33(3), 316–333.

[2] Brumini, D.; Criscione, A.; Bordonaro, S.; Vegarud, G. E.; Marletta, D.; Dairy Sci. Technol. **2016**, 96(1), 1–14.

ANTIRADIKÁLOVÝ POTENCIÁL RASTLINNÝCH SILÍC *IN VITRO*

Dominika Maďarová, Aneta Ácsová, Silvia Martiniaková

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie. Radlinského 9, 8123 37 Bratislava

madarova.dominika@gmail.com

Úvod:

Antioxidanty sú zlúčeniny zodpovedné za zachytávanie voľných radikálov a znižovanie resp. zabránenie poškodeniu tkanív týmito radikálmi. Ochraňujú bunky pred degeneratívnymi účinkami reaktívnych foriem kyslíka vznikajúcich v priebehu oxidačného stresu. Pri trende popularizácie esenciálnych olejov v kozmetických výrobkoch je potrebné hľadať nové zdroje bezpečných, účinných, ekologických a cenovo dostupných antioxidantov [1].

Fenolové zlúčeniny sú v rastlinnej ríši všadeprítomné, ale ich distribúcia závisí od časti rastliny/tkaniva. Fenolické zlúčeniny pochádzajú z fenylalanínu a tyrozínu, majú aromatický kruh nesúci jeden alebo viac hydroxylových substituentov a sú sekundárnymi metabolitmi rastlín [2]. Pôsobia ako redukčné činidlá, donory vodíka a látky zhášajúce singletový kyslík. Niekoľko štúdií preukázalo antiradikálové vlastnosti mnohých prírodných produktov, vrátane esenciálnych olejov, *in vitro*. Kvôli ich schopnosti vychytávať voľné radikály sú priamo spájané s antimutagenicitou a antikarcinogenitou [3].

Experimentálna časť:

Stanovenie antiradikálových účinkov 14 silíc, rovnako ako aj ich vybraných kombinácií sa uskutočnilo dvoma metódami, pričom v oboch prípadoch bol použitý ako štandard overený prírodný antioxidant α-tokoferol (Sigma-Aldrich, Nemecko) a ako syntetické antioxidanty BHA (butylhydroxanyzol) a BHT (butylhydroxytoluén). Pri každej metóde sa uskutočnila analýza 3x.

Jedna z použitých analýz bola **modifikovaná DPPH metóda** podľa Brand-Williamsa et al. (1995). Hodnotila sa schopnosť silice rozpustenej v 96 % UV-etanole zachytávať radikál **2,2-diphenyl-1-picrylhydrazylu**. Nespárený elektrón na dusíku v DPPH radikále sa prijatím atómu vodíka z antioxidantu redukuje na derivát hydrazínu. Dôsledkom je zmena farby hodnoteného roztoku z *fialovej* na *svetlo žltú*. Zmena absorbancie bola meraná pri 517 nm. Absorbancia stanovovanej silice o dvoch koncentráciách (5 mg/mL a 2 mg/mL) v 96 % UV-etanole bola uskutočnená v 96-jamkových platničkách (ImmunoReagents, USA) oproti UV-etanolu (blank) v intervale 10 min počas 60 min prístrojom Epoch 2 Microplate Spectrophotometer. Antiradikálová účinnosť silice sa vyjadrila percentom inhibície DPPH radikálu, tzv. *Scavenging Effect, SE %*.

Ďalšou použitou *in vitro* chemickou metódou na sledovanie antioxidačnej aktivity bola **FRAP metóda** (*Ferric Reducing Antioxidant Power*) modifikovaná podľa Benzie a Strain (1996). Sila antioxidantu sa hodnotila mierou schopnosti redukovať ióny Fe^{3+} na Fe^{2+}, čo sa prejavuje zmenou *bezfarebného* (2-pyridyl)-s-triazín-železitého komplexu (Fe^{3+}-TPTZ) na *modrý* komplex Fe^{2+}-TPTZ, ako zmena absorbancie pri vlnovej dĺžke 593 nm. Meranie esenciálneho oleja opäť v dvoch koncentráciách (2 mg/mL a 5 mg/mL) v 96 % UV-etanole sa stanovila rovnakým prístrojom ako

pri DPPH metóde, v intervale 10 min počas 30 min. Výsledky sa vyjadrili z kalibračnej závislosti Troloxu ako štandardu.

Výsledky a diskusia:

Najvyššiu schopnosť zachytávať **DPPH radikál** z hodnotených silíc prejavila **archangeliková silica** (~ 94 %), nasledovaná **škoricovou, klinčekovou, levanduľovou** a **tymiánovou silicou** (~ 90 až 70 %). Naopak, najmenšiu antiradikálovú aktivitu z hodnotených silíc voči DPPH radikálu prejavila rozmarínová silica (~ 12 %). Ostatné analyzované silice prejavili účinnosť inhibície DPPH radikálu v rozmedzí od 13 do 31 % inhibície DPPH radikálu.

Na základe výsledkov FRAP metódy najvyšší antiradikálový potenciál prejavili silice **klinčeková, škoricová** a **tymiánová.** Účinnosť ostatných silíc v tomto prípade bola nízka pri oboch sledovaných koncentráciách. Za povšimnutie stojí antiradikálový potenciál angelikovej silice o koncentrácii 5 $mg.mL^{-1}$, ktorý sa prejavil podobný účinnosti syntetického antioxidantu BHT.

Sledovaný bol aj synergický alebo antagonistický účinok kombinácie silíc voči DPPH radikálu. Najúčinnejšia sa prejavila dvojkombinácia **tymiánu–rozmarín** s percentom inhibície DPPH radikálu 92 % a trojkombinácia **klinček–škorica–tymián,** kedy *SE* taktiež predstavoval 92 %. Stanovila sa aj dvoj-kombinácia silíc s najnižším antiradikálovým účinkom **kadilo–rozmarín** (~ 17 %), ale v tomto prípade nemožno hovoriť o vzájomnom synergizme. Výsledky preukázali viac menej synergický účinok.

Záver:

V kozmetike sa prchavé oleje/esenciálne oleje/silice využívajú primárne ako vonné látky a niektoré z nich sekundárne ako antimikrobiálne zložky. Prezentovaná práca potvrdzuje aj zaujímavú antiradikálovú/antioxidačnú aktivitu viacerých z nich, jednak použitých samostatne ako aj v zmesi. Obidvomi metódami sa ako najúčinnejšie prejavili klinčeková, škoricová a tymiánová silica. Ich antiradikálová aktivita bola blízka aktivite osvedčených syntetických antioxidantov BHA, BHT a prírodnému α-tokoferolu pri rovnakých koncentráciách.

Poďakovanie:

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. **APVV 16-0088** a vedeckou grantovou agentúrou **VEGA 1/0012/19**. Táto práca bola taktiež podporená Programom na podporu mladých výskumníkov - projektom **Mladý výskumník 1616** a Excelentný tím **1671 BioPotraviny**.

Literatúra

[1] Saeidi, K.; Moosavi, M.; Lorigooini, Z.; Maggi, F. Ind. Crops Prod. **2018**, 112, 274-280.

[2] Costa, D.C.; Costa, H.S.; Albuquerque, T.G.; Ramos, F.; Castilho, M.C.; Sanches-Silva, A. Trends Food Sci. Technol. **2015**, 45, 336-354.

[3] Bakkali, F.; Averbeck, S.; Averbeck, D.; Idomar, M. Food Chem. Toxic. **2008**, 46 (2), 446-475.

SMEROVANIE A ROZVOJ ANTIOXIDAČNE PÔSOBIACICH LÁTOK V KOZMETICKOM PRIEMYSLE

Patrícia Gocníková, Aneta Ácsová

FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xgocnikova@stuba.sk

Úvod:

Neustále sa rozvíjajúci kozmetický priemysel sa snaží spĺňať požiadavky spotrebiteľov z hľadiska ekologického získavania a spracovania dôležitých látok pre kozmetické výrobky, tak aj rozšírenia sortimentu z hľadiska nových účinných látok v kozmetických výrobkoch [1,2]. Vývoj a výskum nových antioxidačných látok za účelom ochrany zdravia človeka je čoraz viac prínosný. Hlavným zámerom práce je rozvoj a hľadanie nových antioxidačne pôsobiacich látok najmä prírodného pôvodu, ktoré sú účinné v boji proti voľným radikálom. Získané informácie [3, 4, 5] nás priviedli k novému smerovaniu ochrany kože pred vonkajšími škodlivými vplyvmi aplikáciou probiotických kultúr na pokožku, ktoré majú schopnosť zvýšiť obranyschopnosť kože. Na trhu sú dostupné kozmetické výrobky s obsahom probiotických kultúr aplikované v rôznych formách, pričom čoraz viac sa aj kozmetický priemysel sústreďuje na aplikáciu živých probiotických kultúr. Aj z tohto dôvodu boli naše pilotné prvotné experimenty sústredené na preskúmanie antioxidačnej aktivity probiotických baktérií.

Experimentálna časť:

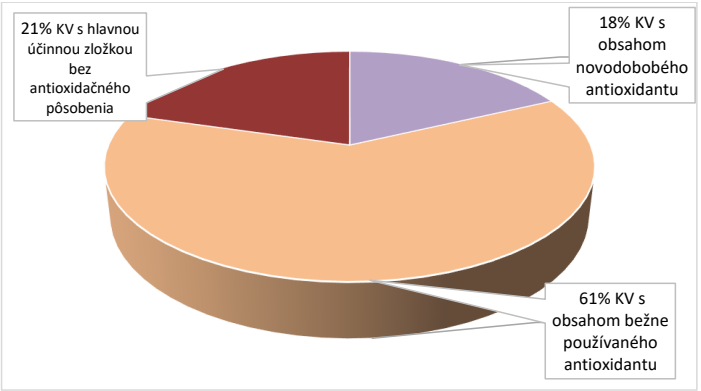
Cieľom práce bolo (i) vykonať trhový prieskum o obsahu potenciálne antioxidačne pôsobiacich látok v segmente kozmetických výrobkoch proti starnutiu a (ii) uskutočniť pilotné experimentálne stanovenie antioxidačnej aktivity vybraného druhu probiotických baktérií.

Experimentálna časť je tvorená trhovým prieskumom, kde sa zhodnotilo až 200 kusov KV. Po zhodnotení dostupných informácií sa následne stanovil čiastkový cieľ pilotného stanovenia antioxidačnej aktivity vybraného druhu probiotických baktérií. Postupovali sme modifikovanou ABTS metódou podľa Re a kol. (1999) a Arts a kol. (2004). Do dvoch jamiek na 96 jamkovej platničke sme napipetovali vzorku **2% probiotického lyzátu** a ABTS radikálu v pomere 3:1. Na platničku sme umiestnili v rovnakom pomere paralelné vzorky 2% a 0,2% α-tokoferolu a 2% kyseliny mliečnej. Absorbancia vzoriek sa merala pri vlnovej dĺžke 734 nm a 999 nm. Schopnosť antioxidantu vychytávať ABTS radikály sme vyjadrili ako ***Scavenge effect of ABTS* v %.**

Výsledky a diskusia:

Po vykonaní prieskumu môžeme zhodnotiť, že novodobé antioxidanty nie sú v súčasnosti dostatočne využívané v kozmetických výrobkoch, čo môže byť spôsobené ich vysokou cenou. V grafe 1 je znázornené zastúpenie účinných látok v „anti-aging" kozmetike na trhu SR. Najčastejšie využívanými novodobými antioxidantami sú rastlinné kmeňové bunky, astaxantín a probiotické baktérie.

Pomocou ABTS metódy sme stanovili inhibíciu voľných radikálov probiotickým lyzátom 21,22 % *SE*, čo je v porovnaní s 2% α- tokoferolom (93,70 % *SE*) asi 4,5-násobne nižšia inhibičná účinnosť. V porovnaní s výsledkami štúdie Huang a kol. (2011) má 2% probiotický lyzát asi o 3,5 % nižšiu antioxidačnú aktivitu ako probiotický filtrát. Naše stanovenie je však iba pilotným pokusom a na presnejšie porovnanie by sme potrebovali vykonať viac meraní principiálne rozličnými metódami a taktiež vykonať viac analýzy rozdielnych kultúr probiotických baktérií.



Graf 1 Zastúpenie účinných látok v „anti-aging“ kozmetike na trhu SR

Záver:

Zámerom práce bolo pojednať o nových druhoch antioxidačne pôsobiacich látok, ktoré môžu byť využívané pre kozmetické aplikácie. V trhovom prieskume uskutočnenom v kamenných a internetových predajniach z 200 hodnotených kozmetických výrobkov až 159 obsahovalo aspoň jednu látku s antioxidačným potenciálom, 36 KV obsahovalo niektorý nový aktuálne sledovaný druh antioxidantu (fisetín, astaxantín, probiotické baktérie).

Pilotný pokus potvrdil antiradikálový potenciál probiotického lyzátu *Bifidobacterium longum*. Metódou ABTS sa potvrdilo, že daný probiotický lyzát vykazuje inhibičnú aktivitu približne 21%. Keďže sa jedná o pilotný experiment, odporúčame ďalšie výskumy v tomto smere.

Poďakovanie:

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. **APVV-16-0088** a vedeckou grantovou agentúrou **VEGA 1/0012/19**. Táto práca bola taktiež podporená Programom na podporu mladých výskumníkov - projektom **Mladý výskumník 1616** a Excelentný tím **1671 BioPotraviny**.

Literatúra:

[1] Juliano, C.; Magrini, G. Cosmetics **2018**, 5(1), 19.

[2] Sathasivam, R.; KI, J-S. Mar. Drugs. **2018**,16(1), 26.

[3] 4 WAYS TO DELIVER PROBIOTICS IN SKIN CARE; Why probiotic? . [*online*][cit.12.4.2019] Dostupné na internete: https://www.esseskincare.com/why-probiotic/

[4] Huang, H.C.; Chiu, W.; Ke H.; Chiu, S.; Wu, S.; Kuo, F.; Chang, T. Arch. Dermatol. Res. **2011**, 303 (7), 527 – 531.

[5] Guéniche, A.; Bastien, P.; Ovigne, J. M.; Kermici, M.; Courchay, G.; Chevalier, V.; Breton, L.; Castiel-Higounenc, I. Exp. Dermatol. **2010,** 19 (8), 1 – 8.

ANTIOXIDANTY VO VÍNE

Bc. Eva Kancírová, Ing. Eva Hybenová, PhD., Ing. Ladislav Staruch, PhD.

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

evka.kancirova@gmail.com

Úvod

Konzumácia červeného vína v striedmej forme má preukázateľne pozitívne účinky na ľudské zdravie. Je známe, že prírodné polyfenoly vplývajú na zápalové a kardiovaskulárne choroby a majú pozitívny efekt v prevencii rakovinových ochorení. Vedecká práca sa zaoberá definovaním antioxidantov v červených vínach rôzneho pôvodu a stanovovaním ich koncentrácie.

Experimentálna časť

Vo vedeckej práci som sa venovala analýze antioxidačne pôsobiacich látok v 15 vzorkách červených vín. Išlo o rôzne druhy červených vín, rôznych ročníkov a aj pôvodu; 5 vín bolo z Maďarska, 4 zo Slovenska, 3 z Uruguaja a po jednom víne z Bulharska, Rumunska a Španielska. Vo vínach som stanovila obsah celkových fenolov, fenolových kyselín a flavonoidov kvercetínu a rutínu. Všetky analýzy som vykonala v minimálne dvoch paralelných stanoveniach.

Výsledky a diskusia

Použitá bola metóda stanovenia celkových polyfenolov s Folin-Ciocalteuovým činidlom a HPLC metóda na stanovenie fenolových kyselín a flavonoidov vo vzorkách. Výsledná koncentrácia celkových polyfenolov bola v rozmedzí od 0,03-0,12 mg GAE/ml. Ďalšou metódou bola vysokoúčinná kvapalinová chromatografia použitá na stanovenie fenolových kyselín a flavonoidov. Koncentrácie stanovovaných fenolových kyselín boli nasledovné: galová 32,4-133,8 µg/ml, vanilínová 5,9-28,6 µg/ml, syringová 6,7-44,1 µg/ml, 3,4-dihydroxybenzoová 3,1-10,2 µg/ml, ferulová 0,7-6,4 µg/ml, p-kumarová 0,3-13,9 µg/ml, kávová 3,3-35,3 µg/ml. Vzorky vín boli v obsahu stanovovaných kyselín rozličné, jednotlivé kyseliny sa v nich nachádzali často v nízkych koncentráciách alebo vôbec. Koncentrácie stanovovaných flavonoidov boli nasledovné: kvercetín 1,1-5,9 µg/ml, rutín 1,2-16,9 µg/ml. Pri porovnaní fenolových kyselín v dvoch vzorkách vína Montenuovo Cuvée od značky Vylyan z roku 2007 a 2008 som zistila, že vzorka z roku 2008 obsahovala pri každej skúmanej kyseline vyššiu koncentráciu.

Záver

Téma antioxidantov je vo svete veľmi aktuálna. Je všeobecne známe, že antioxidanty dokážu inhibovať oxidačné reakcie produkujúce radikály, ktoré by potom v reťazových reakciách mohli poškodiť bunky ľudského tela. Antioxidanty majú schopnosť odstraňovať nespárený stav radikálov a takýmto spôsobom ich neutralizovať. Ďalšími dôležitými látkami, ktoré môžu pôsobiť antioxidačne, sú vitamíny a minerály. Fenolové zlúčeniny boli stredobodom záujmu vedeckej práce. Medzi tieto látky patria flavonoly, antokyaníny, flavanoly, fenolové kyseliny a polyfenolický stilbén resveratrol. Práve resveratrol je považovaný za najdôležitejší antioxidant. V červených vínach sa nachádza vo vyššej koncentrácii ako v bielych. Najdôležitejšou vlastnosťou antioxidantov sú ich

pozitívne účinky na zdravie. Popri protizápalových, antidiabetických, protinádorových a neuroprotektívnych vlastnostiach pôsobia aj proti agregácii krvných doštičiek. Flavonoidy sú spájané so zníženým rizikom výskytu kardiovaskulárnych príhod, znížením krvného tlaku a zlepšenou citlivosťou na inzulín. Nakoniec sa nám núka otázka, či by sme mali pokladať červené víno za kvalitný zdroj antioxidantov a sľubovať si od jeho konzumácie aj zdravotné benefity. Konzumácia červeného vína rozhodne ponúka benefity pre ľudské zdravie, netreba ju však považovať za všeliek. Pravidelná striedma konzumácia (2 dcl denne) červeného vína by naozaj mohla pomôcť zlepšiť nepriaznivé stavy, hlavne ak hovoríme o srdcovocievnych chorobách.

DETEKCIA PRÍTOMNOSTI Δ^9-THC V PRÍPRAVKOCH Z KONOPE (MASTI, KRÉMY) S POMOCOU TECHNIKY SFC-HRMS/MS

Kristína Spustová, Vojtěch Hrbek, František Beneš, Petra Peukertová, Jana Hajšlová

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, fakulta potravinářské a biochemické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

spustovk@vscht.cz

Úvod

Termínom „fytokanabinoidy" sa označuje trieda lipofilných terpenfenolových zlúčenín vyskytujúcich sa v rastlinách *Cannabis sativa L.*. Doteraz je známych viac ako 65 fytokanabinoidov, ktoré sú unikátne pre druh *Cannabis*. [1] Najdôležitejšími zástupcami triedy fytokanabinoidov sú kanabidiol (CBD), ktorý pôsobí protizápalovo, antioxidačné, neuroprotektívne a Δ^9- tetrahydrokanabiol (Δ^9- THC), ktorý navyše vykazuje silné psychoaktívne účinky. [2] [3]

Vzhľadom k psychoaktívnym účinkom Δ^9- THC je nutné tento fytokanabinoid v komerčných konopných mastiach sledovať keďže sa na neho v Českej republike vzťahuje zákon o návykových látkach (167/1998 Sb.) a jeho obsah v komerčne dostupných mastiach by mal byť nulový.

Superkritická fluidná chromatografia (SFC) je jedna z najmodernejších separačných techník. Funguje na rovnakom princípe ako kvapalinová chromatografia avšak hlavný rozdiel je v mobilnej fázy, kde je využívaná kvapalina v svojej superkritické forme (väčšinou CO_2 –7,38 MPa, 32,1 °C). [4] Kvapalinová chromatografia pre analýzu fytokanabinoidov väčšinou využíva reverznú fázu (stacionárna fáza je nepolárna a mobilná fáza je polárna), kde dochádza k veľmi silnej retencií lipidov a preto táto metóda nie je vhodná pre analýzu vzoriek olejov či kozmetických výrobkov (mastí, krémov atď.). Oproti tomu v prípade SFC se principiálne jedná o analýzu na normálnej fázy a retencia lipidov je oproti kvapalinovej chromatografií veľmi nízka, preto je pre analýzu týchto výrobkov vhodná. [5]

Cieľom tejto práce bola optimalizácia a validácia novej SFC-HRMS/MS metódy pre stanovenie 17 fytokanabinoidov v konopných mastiach/krémoch.

Experimentálna časť

Úlohou experimentálnej časti tejto práce bol vývoj, optimalizácia a validácia novej analytickej metódy pre stanovenie 17 fytokanabinoidov komerčných, liečivých a domácich mastiach/krémoch s pomocou techniky superkritickej fluidnej chromatografie v spojení s vysokorozlišovacou tandemovou hmotnostnou spektrometriou (SFC- HRMS/MS). Metóda bola následne aplikovaná na reálne vzorky konopných mastí/krémov (3 liečivých, 3 komerčne dostupných a 1 domácej).

Príprava vzoriek

Do 50ml centrifugálnych kyviet bolo navážené 0,5 g vzorky, ku ktorej bolo pridaných 10 ml hexanu. Následne bol obsah intenzívne trepaný (2 min) potom umiestnený do ultrazvukového kúpeľa (5 min) a na záver odstredený (10 000 RPM, 5 min) pomocou centrifugálnej odstredivky. Výsledný

extrakt bol prevedený do vialky a v prípade potreby ďalej nariedený. Pre korekciu prípadných matričných efektov bol do každej vialky pridaný deuterovaný vnútorný štandard (CBD-D3 a Δ^9-THC-D3) o koncentrácií 300 ng/ml, tak aby v každej vialke bola výsledná hladina vnútorného štandardu 30 ng/ml.

Príprava umelo kontaminovaných vzoriek

Bolo navážené 0,5g vazelíny do 50 ml odmernej banky. Vazelína bola umelo kontaminovaná roztokom štandardu fytokanabinoidov na dvoch koncentračných hladinách 0,2 mg/kg a 2 mg/kg. Ďalej bolo postupované podľa postupu uvedeného vyššie.

Výsledky a diskusia

Bola optimalizovaná a validovaná nová SFC-HRMS/MS metóda pre stanovenie 17 fytokanabinoidov v konopných mastiach a krémoch. Parametri metódy - výťažnosť (75 - 130 %) a opakovateľnosť (1-13 %), boli uspokojivé pre obe koncentračné hladiny (0,2 a 2,0 mg/kg). Ďalej bolo dosiahnutého veľmi nízkych limitov kvantifikácie (0,1 – 0,5 mg/kg), ktoré sú zrovnateľné s bežne využívanou metódou LC-HRMS pre analýzu fytokanabinoidov.

V komerčne dostupných mastiach bol obsah všetkých fytokanabinoidov v porovnaní s masťou pripravenou pre liečebné účinky a domácou masťou veľmi nízky až zanedbateľný. Obsah Δ^9-THC v komerčne dostupných mastiach sa pohyboval na hranici limitov detekcie/kvantifikácie a to zrejme z dôvodu, že pre prípravu nami analyzovaných mastí sa používal hlavne konopný olej, ktorý prakticky žiadne fytokanabinoidy neobsahuje.

Záver

Doposiaľ boli nájdené rozdiely v koncentráciách fytokanabinoidov v komerčných produktoch konopných mastí/krémov, domácich a liečivých konopných mastiach. Získané výsledky poukazujú na fakt, že domáca konopná masť nikdy nedosiahne takých koncentračných hladín fytokanabinoidov ako liečivá. Meranie bolo doteraz vykonané len pre veľmi malý set vzoriek. V nasledujúcich meraniach bude pozornosť venovaná širšiemu spektru komerčne dostupných konopných mastí so zameraním na masti vyrobené priamo z konopného extraktu, ktorý by mohol obsahovať vyššiu koncentráciu nežiadúceho Δ^9-THC a ďalších fytokanabinoidov.

Literatúra

[1] G. Crescente, S. Piccolella, A. Esposito, M. Scognamiglio, A. Fiorentino, and S. Pacifico, Phytochem. Rev., **2018,** vol. 17, no. 4, 733–749.

[2] A. J. Hampson, M. Grimaldi, J. Axelrod, and D. Wink, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., Jul. **1998,** vol. 95, no. 14, 8268–8273.

[3] J. Maroon and J. Bost, Surg. Neurol. Int., Apr. **2018,** vol. 9, 91.

[4] Chemical Engineering, **2010**. [Online]. Available: https://www.chemengonline.com/supercritical-co2-a-green-solvent/?printmode=1. [Accessed: 28-May-2019].

[5] S. Breitenbach, W. F. Rowe, B. McCord, and I. S. Lurie, J. Chromatogr. A, **2016,** vol. 1440, 201–211.

SENZORICKÉ HODNOTENIE KAKAA A KAKAOVÝCH VÝROBKOV

Martina Sokolovská, Zuzana Dičáková

Ústav hygieny a technológie mlieka, Univerzita veterinárskeho lekárstva a farmácie v Košiciach

martinasokolovska96@gmail.com

Úvod

Požiadavky na výrobu a dovoz výrobkov z kakaa a čokolády, na manipuláciu s nimi a na ich uvádzanie na trh upravuje vyhláška Ministerstva pôdohospodárstva a rozvoja vidieka Slovenskej republiky [1]. Výroba kakaa zahŕňa zložitý technologický proces od zberu plodov až po výsledný produkt. Do procesu výroby kakaa vstupuje základná surovina - kakaový bôb. Kakaové bôby sú semená tropickej rastliny kakaovníka *Theobroma cacao* L., ktorý pochádza zrejme z oblasti povodia Amazonky a Orinoka [2].

Fermentované vysušené kakaové bôby sa následne pražia. Predpražením kakaových bôbov dochádza k chemickým aj fyzikálnym zmenám, ktoré sú spojené zo zmenou farby, chuti a vône bôbov [3]. Pražené bôby sa drvia na drviacom stroji a zo vzniknutej drte sa odstránia šupky a klíčky. Nasleduje mletie na kakaovú hmotu z ktorej sa následne lisuje kakaové maslo. Zvyšná sušina sa pomelie na jemný kakaový prášok s rôznym podielom kakaového masla. [4]

Dôležitým krokom pri výrobe kakaa je alkalizácia kakaovej hmoty. Kakaa rozlišujeme prírodné, bez chemických úprav alebo alkalizované [5]. Alkalizáciou sa docieli zlepšenie arómy kakaového prášku, umožní sa výroba práškov v širokej škále farebných odtieňov a súčasne sa zlepší stabilita suspenzie kakaového prášku vo vode alebo mlieku. Pri postupe alkalizácie označovanej ako "holandská" sa na úpravu kakaa používajú uhličitany (draselné, sodné a amónne) [3].

Experimentálna časť

Pomocou dotazníka sme senzoricky vyhodnocovali najprv 11 druhov kakaových práškov, ktoré sa bežne vyskytujú v našej obchodnej sieti. Následne sme z vybraných druhov upiekli kakaové keksíky, koláčiky (mafiny) a pripravili kakaové nápoje. Na hodnotení kakaových práškov sa podieľalo 20 zaškolených respondentov a pri keksíkoch, koláčikoch a nápojoch 13 hodnotiacich študentov z odboru Trh a kvalita potravín, ktorí mali k dispozícií hodnotiace hárky. Hodnotitelia postupne posudzovali jednotlivé druhy kakaa. Najprv posúdili ako prvé farbu potom vôňu a nakoniec typickú chuť pre dané kakao. Tak isto postupovali aj pri keksíkoch, kde hodnotili ešte aj chrumkavosť a vláčnosť. Pri koláčikoch pórovitosť a pri nápojoch aj usadzovanie.

Výsledky

Z výsledkov hodnotení, spracovaných pomocou programu Excel Microsoft Office, sme zistili, že nie je kakao ako kakao. Porovnávali sme intenzitu farby, chuť a vôňu. Kakao značky Dr. Oetker prírodné bolo najviac horké. Holandské kakao značky Dr. Oetker malo najviac kakaovú chuť. Najintenzívnejšiu farbu zo všetkých vzoriek malo jednoznačne Cocoa extra dark. Pri keksíkoch najviac kakaovú chuť mali tie keksíky do ktorých bolo pridané kakao značky Castello extra dark a najvláčnejšie vyšli s kakaom Orion na varenie. Najtmavšie koláčiky vyšli z kakaa Castello extra dark a zároveň boli najpórovitejšie. Najviac kakaovú chuť mali nápoje pripravené z holandského

kakaa značky Dr. Oetker. Najtmavší nápoj bol po pridaní kakaa Castello extra dark. V závere sme vyhodnotili kakaové prášky a kakaové výrobky podľa preferencií. Ohodnotili sme podľa toho, ktoré chutilo najviac a naopak, ktoré najmenej. Za najlepšie bolo určené kakao značky Dr. Oetker a ako najmenej obľúbené bolo označené najdrahšie prírodné kakao pre jeho „atypické" vlastnosti. Pri keksíkoch ako najlepšie bolo vyhodnotené s kakaom značky Klember a ako najmenej obľúbené holandské kakao značky Thymos. Pri koláčikoch vyšlo najchutnejšie s kakaom značky Orion a podobne ako pri kakaových práškoch najhoršie bolo označené najdrahšie prírodné kakao. Pri kakaových nápojoch taktiež to najlepšie bolo s kakaom značky Castello extra dark a za najmenej chutné bolo vyhodnotené už spomínané najdrahšie prírodné kakao.

Diskusia

Väčšinu z hodnotených výrobkov tvorili tmavšie, takzvané holandské kakaa, ktoré prešli procesom alkalizácie. Ide o proces, ktorý zahŕňa pridanie regulátorov kyslosti – alkalizačných činidiel do kakaovej hmoty. Podľa holandského vynálezcu Coenraada van Houtena pridanie týchto činidiel zlepší chuť kakaa a dodá kakau výrazne tmavšiu farbu [6, 7].

Podľa našich výsledkov najkakaovejšiu chuť malo spomínané holandské kakao a najtmavšiu farbu pri koláčikoch malo kakao Extra dark taktiež holandského typu.

Záver

Táto práca bola zameraná na senzorické hodnotenie rôznych druhov kakaa a kakaových výrobkov. Každý druh kakaa je iný a ma svoje špecifické vlastnosti. Pri hodnotení sme zistili, že všetky vzorky mali inú intenzitu hnedej farby, čo môže závisieť od toho či prešlo procesom alkalizácie alebo nie. Nedá sa jednoznačne určiť, ktoré kakao je najlepšie, a ktoré naopak najhoršie. Všetko to závisí od mnohých aspektov ako napríklad na čo to kakao potrebujeme či na kakaové nápoje, krémy, do korpusu na keksíky a najmä každému vonia a chutí niečo iné.

Literatúra

[1]Vyhláška Ministerstva pôdohospodárstva a rozvoja vidieka Slovenskej republiky č. 40/2012 z 26. januára 2012 o kakau a čokoláde.
[2] Šlosárová, B.; Sabolová, G. Senzorické posudzovanie čokolády. Košice **2008**. ISBN 978-80-89280-20-9.
[3] Čopíková, J. Jak poznáme kvalitu? Čokoláda, kakao a výrobky z nich. Praha **2015**. ISBN 80-7080-365-7.
[4] Baranová, M. Technológia sacharidov, čokolády a cukroviniek. Košice **2011**. ISBN 978-80-8077-241-3.
[5] Prchalová, J.; Fernández, E.; Rajchl, A. Výživa a potraviny, **2017**, 4, 90-94.
[6] Afoakwa, E. O. Cocoa Production and Processing Technology. CRC Press **2016**, 374 p. ISBN 978-1-4665-9823-2.
[7] Barrientos, L. D. P.; Oquendo, J. D. T.; Garzón, M. A. G.; Álvarez, O. L. M. Food Res. Int. **2019**, 115, 259-267.

Riadenie procesov podporené informačnými technológiami

Vývoj softvéru na výpočet chemických vlastností látok

Rudolf Trautenberger

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

xtrautenberger@stuba.sk

Hlavným cieľom tejto práce je vývoj softvéru na výpočet množiny vlastností uvažovaných chemických látok. Ďalším cieľom toho projektu je, aby navrhnutý softvér podporoval modulárnosť a poskytoval podporu užívateľského rozhrania vo viacerých jazykoch.

Výhodou tohto nástroja je, že umožňuje užívateľovi pracovať na úrovni nie len samostatných látok, ale umožňuje efektívne pracovať aj so zmesami látok. Ďalšou výhodou je, že tento program rozlišuje skupenstvá v rámci látok a zmesí. Práve tieto dve vlastnosti poskytujú vhodné podmienky na riešenie zložitejších výpočtov, napr. výpočet dynamickej viskozity pre plynnú zmes viacerých látok. V prípade chemicko-inžinierskych výpočtov, ako napr. dynamická viskozita, mólová tepelná kapacita a i., je užívateľ informovaný o priebehu výpočtu.

Výsledok výpočtu obsahuje informácie:

- fyzikálny rozmer jednotky volanej funkcie,
- skupenstvo zmesi,
- faktor spoľahlivosti výsledku,
- krátka slovná notifikácia o priebehu výpočtu.

Týmto spôsobom softvér poskytuje istú spätnú väzbu k realizovaným výpočtom pre užívateľa a teda vie posúdiť na základe vyššie uvedených bodov, či je výsledok spoľahlivý a či nebola nejaká látka zanedbaná. To v konečnom dôsledku môže, ale nemusí mať veľký vplyv vzhľadom na ďalšiu interpretáciu vypočítanej hodnoty veličiny.

Súčasná verzia softvéru podporuje komunikáciu v troch jazykových verziách:

- anglický jazyk,
- slovenský jazyk,
- nemecký jazyk.

Vďaka modularite tohto softvéru možno jednoducho pridať slovné formulácie jednotlivých notifikácií, názvy látok či funkcií, ktoré sa menia v závislosti od voľby jazyka.

Softvér do istej miery podporuje automatickú aktualizáciu vlastností chemických látok z voľne dostupných databáz.

DERIVING TUNING RULES FOR B-BAC CONTROLLER FOR BENCHMARK PROCESSES.

Jakub Pośpiech

Silesian University of Technology, Faculty of Automatic Control, Electronics and Computer Science, Akademicka 16, Gliwice, Poland.

j.pospiech889@gmail.com

This presentation shows effects of work on deriving tuning rules for B-BAC (*eng. Balance-Based Adaptive Controller)* [1] controller for benchmark processes, which was a part of author's master thesis. The work progress can be divided into few stages. The aim of a first stage was to find B-BAC controller tunings that minimize chosen measures of controlled system performance for controlling FOPDT (*eng. First Order Plus Dead Time)* objects with a wide range of time constant and dead time values. To complete this stage of project an Powell's conjugate direction method [2] was used, an effort was put to find and develop as accurate and computational efficient method as possible. Tunings were obtained for scenario where object's process value needs to effectively follow changing set-point value and scenario where controller needs to compensate the influence of immeasurable disturbances on process value. For each of mentioned cases different measures of system performance were used. Controller tunings that were obtained during the first stage of the project were then used to derive a tuning rules. Said rules have a form of functions with controlled object's and controller's parameters as arguments, specifically object's time constant and dead time and controller's sampling time. These rules were derived by approximating controller tunings obtained in the previous stage with curves. Next, derived rules were tested using benchmark processes [3]. During tests, benchmark processes were approximated with FOPDT objects [4], B-BAC controller was tuned accordingly to derived rules with FOPDT objects' parameters as arguments. Results of control of benchmark processes with tuned B-BAC in form of measures of system performance were compared with results obtained by using conventional PI controllers tuned accordingly to existent, widely used tuning rules. In the last part of the project an effectiveness of derived rules was verified by controlling a real object based on inline water heater.

During the speech author will mostly focus on presenting optimization methods and measures of system performance that were used for obtaining specific rules as well as presenting derived tuning rules and effects of controlling in simulations using benchmark processes and real inline water heater using B-BAC controller tuned accordingly to derived rules.

References:

[1] Czeczot J.: *Podstawy teoretyczne i zastosowanie metodologii sterowania B-BAC*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007.

[2] Powell, M. J. D.: *An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives*. Computer Journal, vol. 7, issue 2, s. 155–162, 1964

[3] Åström K. J., Hägglund T.: *Benchmark systems for PID control*, IFAC Proceedings Volumes, vol. 33, no. 4, s. 165-166, 2000.

[4] Nowak P., Czeczot J., Kłopot T.: *Robust tuning of a first order reduced Active Disturbance Rejection Controller*, Control Engineering Practice, vol. 74, s. 44-57, 2018.

PIXYBOT ROZŠÍRENÝ O VIZUALIZÁCIU ÚDAJOV ZÍSKANÝCH BEZDRÔTOVOU KOMUNIKÁCIOU POMOCOU XBEE MODULOV

Diana Dzurková
Slovenská technická univerzita v Bratislave
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky
Radlinského 9
821 37 Bratislava
Slovenská republika
dianadzurkova@gmail.com

Pixybot je robot sledujúci objekty zadané užívateľom, ktorý má v sebe implementované digitálne regulátory. Prvým hlavným komponentom je Pixy kamera predstavuje inteligentný vizuálny senzor, ktorý je schopný naraz zachytiť stovky objektov a rozpoznať do deväť zadaných objektov, tzv. podpisov, vo všetkých farbách okrem bielej a čiernej. Rozpoznávanie beží o rýchlosti 50 snímok za sekundu cez SPI komunikačný kanál.

Hlavnou komunikačnou jednotkou je Romeo V2, ovládacia doska určená na robotické aplikácie, kompatibilná s platformou Arduino, kde bol vytvorený ovládací program. Doska vysiela elektrické impulzy cez jednotlivé piny určené v programe.

Pohyb robota je zabezpečený dvoma servo motormi pre rameno a dvoma motormi na jednosmerný prúd poháňajúce kolesá.

Sledovanie objektu je simulované centrovaním objektu v strede objektívu. Na to, aby sme mohli vycentrovať kameru vzhľadom na sledovaný objekt, odčítame hodnotu aktuálnej pozície objektu od hodnoty v strede objektívu, čím dostaneme nulovú hodnotu v centre objektívu.

X a Y poloha objektu slúži na výpočet akčného zásahu pre servo motory ramena pomocou PID regulátora, pričom našou žiadanou hodnotou je nula, meranými veličinami sú X a Y súradnice objektu a kontrolovanými veličinami sú pozície servo motorov. Na základe polohy servo motora spolu s monitorovanou veľkosťou objektu sa určuje rýchlosť a smer otáčanie motorov na kolesách. Všetky tieto akčné zásahy spôsobia zmenu pozície objektu vzhľadom na kameru a celý postup sa opakuje, pokým objekt nie je v požadovanej polohe a v požadovanej vzdialenosti, respektíve pokým objekt nezmizne zo zorného poľa kamery.

Pri samotnej práci s robotom je rozhodujúce, či kamera rozpozná nami zadaný objekt, čo úzko súvisí so svetelnými podmienkami a tým, či sa v okolí nenachádza objekt s podobnými vlastnosťami. Zábery z kamery sa však dajú zachytiť len pomocou programu Pixymon, pričom kamera musí byt' napojená na port počítača cez USB rozhranie, čo obmedzuje robota v pohybe. Počas takéhoto sledovania je taktiež prerušená SPI komunikácia z kamery na ovládaciu dosku, takže sa robot vôbec nehýbe.

Tento problém sa dá vyriešiť pomocou Xbee modulov. Xbee predstavuje programovateľné rádio moduly zabezpečujúce bezdrôtovú komunikáciu. Xbee na roboti periodicky posiela údaje o objekte cez sériovú linku ďalšiemu Xbee modulu, pripojenému k počítaču. Komunikácia je možná v oboch smeroch, takže je možné robota bezdrôtovo ovládať. Na základe odoslaných údajov sa následne vytvára vizualizácia sledovaného objektu.

MODELOVANIE A RIADENIE KASKÁDY BIOCHEMICKÝCH REAKTOROV PRE ODSTRAŇOVANIE DUSÍKATÝCH ZLÚČENÍN Z ODPADOVÝCH VÔD

Bc. Juraj Kavor, doc. Ing. Monika Bakošová, PhD.

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

juraj.kavor@gmail.com

Práca je zameraná na odvodenie matematického modelu kaskády biochemických reaktorov a návrh regulátorov pre jej riadenie. Na základe odvodeného modelu sa skúmali dynamické vlastnosti kaskády a jej ustálený pracovný režim. Spoznanie statických a dynamických vlastností kaskády biochemických reaktorov sa stalo základom pre návrh regulátorov. Výpočty a simulácie sa vykonávali v programe MATLAB – Simulink. Získané výsledky možno rozdeliť na 3 skupiny.

Prvú skupinu predstavujú teoretické výsledky z oblasti modelovania a riadenia biochemických systémov získané pomocou materiálových bilancií. Tieto výsledky sa opierajú o opis čistenia odpadových vôd od vstupu do čističky odpadových vôd až po jej vyčistenie na úžitkovú vodu a vedú k odvodeniu matematického modelu kaskády bioreaktorov.

Druhú skupinu tvoria simulačné výsledky a získané priebehy statických a prechodových charakteristík kaskády biochemických reaktorov. Statické charakteristiky preukázali nelineárnu závislosť výstupnej veličiny, amoniakálneho dusíka, od vstupnej veličiny, recirkulačného pomeru vnútorného recyklu. Kvôli nelinearnosti systému boli vykonané štyri skokové zmeny vstupnej veličiny. Následne sa vytvorili normované prechodové charakteristiky posunutím hodnoty reálnej prechodovej charakteristiky do nuly a prepočítaním odsimulovanej prechodovej charakteristiky na jednotkový skok vstupnej veličiny. Normované prechodové charakteristiky boli použité na identifikáciu kaskády biochemických reaktorov. Z dvoch normovaných prechodových charakteristík boli vytvorené dve prenosové funkcie.

Do tretej skupiny výsledkov patria štyri navrhnuté regulátory typu PID a ich vzájomné porovnanie na základe ukazovateľov kvality. Pre návrh regulátorov bola použitá metóda umiestnenia pólov, pričom regulátory boli navrhované tak, aby zabezpečili nekmitaný priebeh riadenej veličiny a aj tak, že bol povolený kmitaný priebeh riadenej veličiny. Zistilo sa, že na kvalitu riadenia dosiahnutú použitím navrhnutých regulátorov povolenie kmitavého regulačného pochodu nemalo veľký vplyv, pretože oba typy regulátorov zabezpečili porovnateľnú kvalitu riadenia. Na vyhodnotenie najlepšieho a najvhodnejšieho regulátora pre riadenie kaskády bioreaktorov sa využili ukazovatele kvality, medzi ktoré patria čas regulácie a integrálne ukazovatele kvality. Výsledkom porovnania regulátorov je výber regulátora najvhodnejšieho pre riadenie kaskády biochemických reaktorov, ktorý je použitý pre požadované zníženie dusíkatých zlúčenín v odpadových vodách. Skúmal sa aj vplyv porúch na riadenú kaskádu biochemických reaktorov a ich kompenzáciu regulátormi.

Celkovým výsledkom je overenie skutočnosti, že použitím navrhnutých PID regulátorov je možné zabezpečiť požadovanú koncentráciu amoniakálneho dusíka v čističkách odpadových vôd. Okrem toho bolo overené, že navrhnuté PID regulátory je možné použiť na zabezpečenie požadovanej koncentrácie amoniakálneho dusíka aj v prítomnosti porúch.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. VEGA 1/0112/16.

Literatúra
[1] Bakošová, M.; Fikar, M.; Riadenie procesov. 1.vyd. Bratislava : STU, **2018**. 201 s. ISBN 978-80-227-2841-6.
[2] Bakošová, M.; Fikar, M.; Čirka, Ľ.; Základy automatizácie. **2003**. 153s. ISBN 80-227-1831-9
[3] Derco, J.; Hutňan, M.; Králik, M.; Modelovanie aktivácie typu Carrousel. Vodní hospodářství. ISSN 1211-0760, **1994**, roč. 42, č. 2, s. 23 – 27.
[4] Hudecová, D.; Šimkovič, M.; Mikrobiológia. 1.vyd. Bratislava : STU, **2009**. 293s. ISBN 978-80-227-3194-2
[5] Chen, L.; Li, J.; Ding, R.; Identification for the second-order systems based on the step response. Mathematical and Computer Modelling, ISSN 0895-7177 , **2011**, roč. 53, s. 1074-1083.
[6] Vilhanová, D.; Modelovanie a riadenie biochemického reaktora typu Carrousel: bakalárska práca. Bratislava : FCHPT STU, **2018**. 50s.

MODELOVANIE A RIADENIE KASKÁDY BIOCHEMICKÝCH REAKTOROV PRE ODSTRAŇOVANIE ORGANICKÉHO ZNEČISTENIA Z ODPADOVÝCH VÔD

Bc. Darko Križan, doc. Ing. Monika Bakošová, PhD.

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

darkokrizan110@outlook.com

Práca je zameraná na odvodenie matematického modelu pre kaskádu ideálne miešaných bioreaktorov a návrh regulátorov pre riadenie kaskády. Pomocou odvodeného modelu, v ustálenom pracovnom režíme sa odsimulovali statické a prechodové charakteristiky kaskády použitím programu MATLAB-Simulink. Na základe znalosti statických a dynamických vlastností sa navrhol vhodný riadiaci systém. Práca pozostáva z troch častí.

V prvej teoretickej časti je ukázané, ako možno matematicky zapisať materiálové bilancie a kinetické rovnice procesov prebiehajúcich v kaskáde biochemických reaktorov. Taktiež táto časť obsahuje zadefinovanie pojmov ako sú statická charakteristika, reálna a normovaná prechodová charakteristika, postup pre identifikáciu systému, identifikácia prenosu a návrh vhodného regulátora na riadenie systému.

Druhá časť obsahuje simulácie a výpočty potrebné na návrh PID regulátorov. Pomocou metódy umiestnenia pólov boli vypočítané parametre PID regulátorov, za predpokladu nekmitavého priebehu riadenej veličiny ale aj kmitavého regulačného pochodu. Vypočítané boli parametre dvoch PID regulátorov pre nekmitavý a parametre dvoch PID regulátorov pre kmitavý priebeh.

Tretia časť je zameraná na overenie navrhnutých regulátorov najprv pri riešení úlohy sledovania, kde bolo potrebné dosiahnuť žiadanú koncentráciu organického znečistenia v odpadovej vode. Navrhnuté regulátory boli porovnané pomocou viacerých ukazovateľov kvality. Riešila sa aj úloha regulácie, keď sa sledovali vlastnosti navrhnutých regulátorov pri kompenzácii porúch pôsobiacich na kaskádu biochemických reaktorov. Na základe rozsahu porúch, ktoré navrhnuté PID regulátory dokážu regulovať, bol vybratý najvýhodnejší regulátor, ktorý zabezpečí najlepšie riadenie. Do úvahy boli brané dva najvýznamnejšie ukazovateľov kvality, a to čas regulácie a integrálny ukazovateľ kvality IAE. Regulátor, ktorý mal najmenšie hodnoty týchto ukazovateľov kvality a ktorý dokáže pracovať v najširšom rozsahu porúch, bude najrozumnejšiou voľbou pri riadení systému kaskády biochemických reaktorov, za účelom odstraňovania organického znečistenia z odpadových vôd.

Výsledkom práce je potvrdenie, že PID regulátormi dokážeme organické znečistenie v odpadových vodách dostať na dostatočne nízku koncentráciu a to aj v prítomnosti porúch v regulácií, ktoré tieto regulátory dokážu kompenzovať.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. VEGA 1/0112/16.

Literatúra

[1] Bakošová, M.; Fikar, M.; Riadenie procesov. Bratislava: STU v Bratislave, **2012.** 193 s. ISBN 80-227-3763-0.
[2] Mikleš, J. – Fikar, M. Identifikácia systémov. Bratislava: STU v Bratislave, **1998.** 117 s. ISBN 80-227-1177-2.
[3] Derco, J. – Hutňan, M. – Králik, Modelovanie aktivácie typu Carrousel. In Vodní hospodářství. ISSN 1211-0760, **1994**, roč. 42, č.2, s.23 – 27
[4] Chen, L. – Li, J. – Ding, R., Identification for the second –order systems based on the step response. In Mathematical and Computer Modelling. ISSN: 0895-7177, **2011**, roč. 53, p. 1074 – 1083.
[5] Mikleš, J. – Fikar, M. Modelovanie, identifikácia a riadenie procesov I. STU v Bratislave, **1999.** 197s. ISBN 80-227-1289-2.
[6] Bakošová, M.; Fikar, M. – Čirka, Ľ. Základy automatizácie: Laboratórne cvičenia zo základov automatizácie. Bratislava: STU v Bratislave FCHPT, **2003.** 153 s. ISBN 80-227-1831-9.

PREDIKTÍVNE RIADENIE LABORATÓRNEHO CHEMICKÉHO REAKTORA

Michal Slávik

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

michalslavik1@gmail.com

Táto práca sa zaoberá implementáciou prediktívneho riadenia na proces neutralizácie medzi roztokom kyseliny octovej a roztokom zásady hydroxidu sodného laboratórneho chemického reaktora. Hlavnými cieľmi práce sú úloha regulácie, kde sa zabezpečí odstránenie vplyvu poruchy, úloha sledovania, kde sa zabezpečí odstránenie trvalej regulačnej odchýlky, odstránenie rozdielu medzi procesom a modelom a aplikácia na reálny proces. V prvom kroku práce sa jedná o implementáciu v Matlabe, čiže získané výsledky sú simulačné. V ďalšom kroku sa vytvorí schéma v Simulinku, ktorá sa následne s využitím riadenia získaného v prvom kroku použije na reálny proces. Procesom je riadenie hodnoty pH pomocou kyseliny octovej. Tento proces je nelineárny a nesymetrický, a preto neexistuje iba jeden určitý systém, ale množina neurčitých systémov. Pre potreby návrhu riadenia sa v práci uvažuje už iba nominálny systém. Všetky potrebné dáta na návrh riadenia boli získané pomocou experimentálne nameraných údajov.

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. 2019.10.19]: 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. Kvasnica. Fitovanie so všeobecnými bázickými funkciami. on-line [cit. 2019.10.19]: http://www.kirp.chtf.stuba.sk/moodle/pluginfile.php/58325/mod_resource/content/1/opt_03.pdf.
[8] J. Mikleš a M. Fikar. Process Modelling, Identification, and Control. Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg New York, 2007.
[9] J. Holaza, M. Klaučo, J. Drgoňa, J. Oravec, M. Kvasnica a M. Fikar. Mpc-based reference governor control of a continuous stirred-tank reactor. Computers & Chemical Engineering, 108:289–299, 2018.
[10] M. Kvasnica. Introduction to model predictive control. on-line [cit. 2019.10.19]: http://kirp.chtf.stuba.sk/~kvasnica/mpc/01_mpc_introduction.pdf.

PREDIKTÍVNE RIADENIE LABORATÓRNEHO PROCESU NEUTRALIZÁCIE

Bc. Lucia Míková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

lucka.mikova85@gmail.com

Cieľom tejto práce je navrhnúť pokročilé prediktívne riadenie pre proces neutralizácie a experimentálne analyzovať dosiahnutú kvalitu riadenia. Práca sa zaoberá experimentálnou identifikáciou parametrov matematického modelu laboratórneho chemického reaktora pre proces neutralizácie pomocou experimentálne nameraných prechodových charakteristík a následným návrhom prediktívneho riadenia laboratórneho chemického reaktora.

Riadeným procesom je chemická reakcia neutralizácie. Reagujúcimi látkami sú slabá kyselina octová a silná zásada hydroxid sodný. Riadenou veličinou je hodnota pH na výstupe z reaktora a riadiacou veličinou je vstupný prietok roztoku kyseliny octovej alebo hydroxidu sodného. Čerpadlo predstavuje akčný člen, pH senzor slúži ako merací člen. Identifikácia je založená na získaní viacerých prechodových charakteristík pri rozličných podmienkach, nakoľko je skúmaný proces nelineárny a nesymetrický. Meranie sa uskutočňuje v dvoch prípadoch, ako prvé sa mení objemový prietok kyseliny octovej pri konštantnom prietoku hydroxidu sodného. Následne sa mení objemový prietok hydroxidu sodného pri konštantnom prietoku kyseliny octovej.

Pomocou získaného modelu je navrhnuté pokročilé prediktívne riadenie založené na modeli pre úlohu sledovania žiadanej hodnoty pH. Navrhnuté riadenie je simulačne overené v prostredí MATLAB/Simulink a následne je úspešne implementované na reálnom procese neutralizácie pre úlohu sledovania žiadanej hodnoty pH. Na základe experimentálne získaných výsledkov je vyhodnotená výsledná kvalita riadenia pomocou viacerých ukazovateľov kvality.

Literatúra

[1] Základy prediktívneho riadenia: G. Takács, M. Gulan; STU v Bratislave. 2018.
[2] Predictive Control for linear and hybrid systems: F. Borrelli; A. Bemporad; and M. Morari; Cambridge University Press. 2014.
[3] Riadenie procesov: M. Bakošová; M. Fikar; STU v Bratislave. 2012.
[4] Process Modelling, Identification, and Control: J. Mikleš, M. Fikar; Springer. 2007.
[5] Základy automatizácie: M. Bakošová; M. Fikar; L. Čirka; STU v Bratislave. 2003.

IDENTIFIKÁCIA FLEXY^2 POMOCOU METÓDY GARANTOVANÉHO ODHADU PARAMETROV

Matej Kintler

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9
812 37 Bratislava
Slovenská republika
matej.kintler@gmail.com

Úvod

Každý reálny proces môže byť opísaný nejakou formou matematického modelu pomocou diferenciálnych rovníc, respektíve diferenčných rovníc v diskrétnom čase. Spôsob akým získame tento model môže byť rôzny, ale v zásade poznáme dva prístupy k matematickému modelovaniu. Jednou z možností je opísať proces na základe fyzikálnych zákonov. Takýto prístup k modelovaniu môže byť veľmi zložitý a časovo náročný. Druhý prístup je založený na identifikácii nameraných vstupno-výstupných signálov z procesu. Problémom, na ktorý narážame pri dátovom modelovaní je, že každý signál, ktorý získame z reálneho procesu, je zaťažený chybou merania a vedie k nepresnej štruktúre dátového modelu a jeho parametrov.

Existuje viacero metód, ktoré dokážu spracovať zašumený signál, a každá z nich so sebou nesie určité nevýhody. Napríklad filtrácia šumu môže pozmeniť celkovú dynamiku systému, čo vedie k nesprávnej štruktúre modelu. Metóda najmenších štvorcov predpokladá, že šum merania má normálne rozdelenie a ak tento predpoklad nie je dodržaný, môže viesť k nesprávnym výsledkom.

Garantovaný odhad parametrov (GPE) je metóda, ktorá obchádza problém poznania rozdelenia náhodných veličín a namiesto toho predpokladá ľubovoľnú ale ohraničenú chyba merania. Výsledkom identifikácie pomocou GPE sú intervalové odhady parametrov modelu, ktoré zabezpečia, že nameraný výstup procesu sa bude nachádzať v rozmedzí stanovenej chyby merania.

Teoretický postup

Hlavná myšlienka tejto práce spočíva v identifikácii reálneho zariadenia „Flexy^2“ pomocou GPE metódy. Zariadenie Flexy^2 je jednoduchý dynamický systém, ktorý obsahuje jeden akčný člen – ventilátor, a jeden senzor, ktorým je „flex“ rezistor. Prúdiaci vzduch, ktorý produkuje akčný člen obteká prekážku, ktorá je upevnená na senzor a na základe zmeny hydrodynamického tlaku sa flex senzor ohýba, čo spôsobuje zmenu jeho elektrického odporu [1].

V prvej časti experimentu sme sa venovali identifikácii zariadenia Flexy^2, resp. určovaniu minimálnej štruktúry ARX (AutoRegressive model with eXogenous input) modelu pomocou GPE metódy. ARX model je definovaný nasledovne

$$y_k + a_1 y_{k-1} + a_2 y_{k-2} + \cdots + a_{n_a} y_{k-n_a} = b_1 u_{k-1} + b_2 u_{k-2} + \cdots + b_{n_b} u_{k-n_b},$$

kde $a_1, \dots, a_{n_a}, b_1, \dots, b_{n_b}$ sú parametre matematického modelu a y_{k-i}, u_{k-j} sú jeho výstupy a vstupy v $k-i$ resp. $k-j$ kroku pre $i = 0,1,2, \dots, n_a$ a $j = 1,2, \dots, n_b$. Problematiku určenia rádu ARX modelu sme sformulovali ako optimalizačnú úlohu hľadania prípustného rádu ARX modelu vzhľadom na GPE metódu

$$\min_{a_1,\dots,a_{n_a},b_1,\dots,b_{n_b},y_k} 0$$
$$\text{s.t. } \underline{e} \le \hat{y} - y_k \le \overline{e},$$

kde $\hat{y}$ sú namerané výstupy procesu a e je chyba merania a platí, že $e \in \langle \underline{e}, \overline{e} \rangle$.

Po identifikácii minimálnej štruktúry ARX modelu, na základe nameraných dát z Flexy[2], sme sa zaoberali určením intervalových hodnôt parametrov. Riešenie sme hľadali v tejto podobe

$$\underline{P_i}, \overline{P_i} = \begin{matrix} \min/\max \\ P \in \left[\underline{a_1}, \overline{a_1}, \ldots, \underline{a_{n_a}}, \overline{a_{n_a}}, \underline{b_1}, \overline{b_1}, \ldots, \underline{b_{n_b}}, \overline{b_{n_b}}\right], y_k \\ \text{s.t. } \underline{e} \leq \hat{y} - y_k \leq \overline{e} \end{matrix},$$

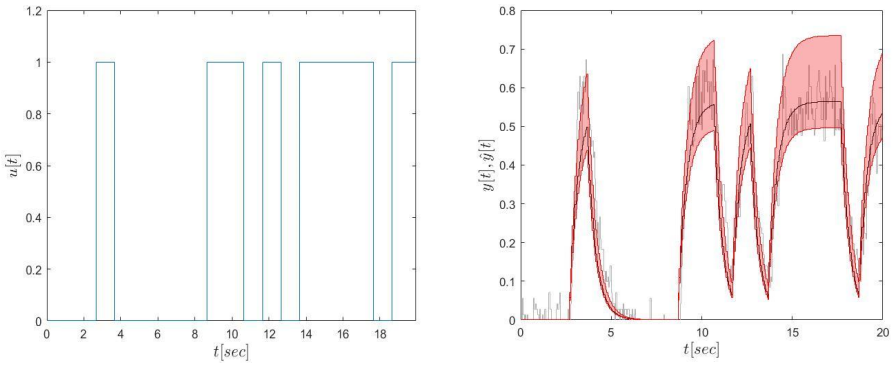
kde $\underline{P}$ označuje množinu všetkých minimálnych hodnôt parametrov modelu a $\overline{P}$ množinu všetkých maximálnych hodnôt. Týmito dvoma úlohami sme získali všetky informácie ohľadom daného zariadenia, ktoré nám metóda GPE ponúka.

Výsledky a diskusia

Vyriešením prvej optimalizačnej úlohy sme získali štruktúru ARX modelu, ktorá by sa dala opísať systémom prvého rádu, teda

$$y_k + a_1 y_{k-1} = b_1 u_{k-1}.$$

Na základe znalosti štruktúry nášho modelu sme boli schopný vyriešiť druhú optimalizačnú úlohu a jej vyriešením sme získali matematický model identifikovaného zariadenia. Intervaly hodnôt parametrov a_1, b_1 boli nasledovné : $a_1 \in \langle -0.9468, -0.8458 \rangle$, $b_1 \in \langle 0.0401, 0.0993 \rangle$.



Obr. 1 Namerané vstupy zariadenia Flexy[2] (naľavo). Výsledky GPE metódy (napravo) – (červená oblasť) predstavuje oblasť všetkých možných riešení, ktoré nám GPE ponúkla v rámci stanovenej chyby merania; (čierna) predstavuje optimálny výstup získaný metódou najmenších štvorcov; (sivá) predstavuje nameraný výstup zo zariadenia Flexy[2].

Záver

Ako sme vysvetlili už v prvej časti, poznáme množstvo metód, ktorými dokážeme identifikovať proces pomocou nameraných vstupno-výstupných údajov aj napriek šumu merania. Avšak každá do identifikácie vnáša istým spôsobom nespoľahlivosť. Naproti tomu metóda garantovaného odhadu parametrov nám dokáže zabezpečiť, že správne riešenie leží v definovanej oblasti (viď Obr. 1), ktoré definujú intervalové hodnoty parametrov, získané touto metódou, vzhľadom na stanovenú chybu merania.

Použitá literatúra

1. **Optimal Control Labs, s.r.o.** Optimal Control Labs. [Online] [Cited: 10 18, 2019.] https://ocl.sk/hardware/flexy/.

LATERAL AND LONGITUDINAL DRIVING ENVELOPE DEFINITION

Denis Efremov, Tomáš Haniš, Martin Hromčík

Department of Control Engineering, Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University in Prague, 120 00 Nové Město, Czech Republic
email: efremov.denis@fel.cvut.cz

Introduction

According to [1], the automotive industry is in few steps behind the flight industry, from the control engineering point of view. There are several milestones, which were passed in the flight control industry. However, they did not happen in the automotive control field. One of the milestones is theoretically defined in this work.

This step is the introduction of the driving envelope, called after the flight envelope that introduced by the flight control engineers. The driving envelope excludes any not well-defined vehicle states both for the lateral and longitudinal dynamics, such as the uncontrolled spinning of the vehicle, loss of the wheel traction and wheel blocking due to high braking torque.

Driving envelope definition

Vehicle dynamics is complex, and the reader is referenced to [1], where single-track model is described.

The driving envelope consists boundaries for two dynamics: lateral and longitudinal. Generated tire forces in both directions are the functions of the particular wheel's sideslip angle and slip ratio. One of the possible tire model, which is used in this work, is the Simplified Pacejka Magic formula adopted from [2]:

$$F(s_i) = c_{\mathrm{D}} F_{\mathrm{z}i} \sin(c_{\mathrm{C}} \arctan(c_{\mathrm{B}} s_i - c_{\mathrm{E}}(c_{\mathrm{B}} s_i - \arctan(c_{\mathrm{B}} s_i)))),$$

where c_{D}, c_{C}, c_{B}, and c_{E} is the set of shaping coefficients, $F_{\mathrm{z}i}$ is a wheel-load for the i^{th}wheel, s_i is the tire's sideslip angle of the i^{th} wheel (α_i [rad]) for lateral dynamics, or tire's slip ratio of the same wheel (λ_i [-]) for longitudinal dynamics.

Examples of slip curves are shown in Fig. 1.

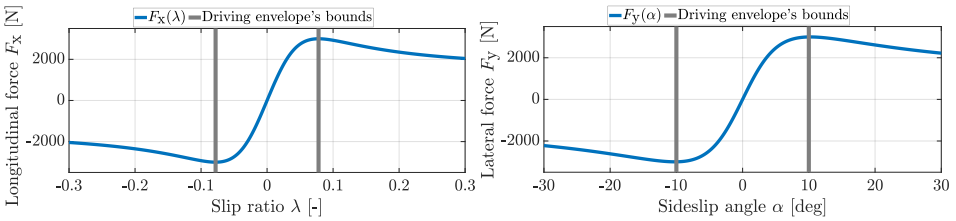


Figure 1. Example of lateral and longitudinal forces acting on a tire and the driving envelope's definition for each dynamics.

Lateral envelope component

The relation between the tire's sideslip angle and generated lateral force can be divided into three parts (the separation is shown in Fig. 1). The central, with almost linear dependency between two picks (maximum possible and minimum possible generated force). Also, there are two side parts, where a lack of produced force is seen. With the higher absolute value of the sideslip angle, tire

generates less force, and a probability of losing the grip is increasing. When each tire loses the grip, the car becomes into an uncontrollable spin situation. Due to this fact, the lateral envelope is defined so to have each tire's sideslip angle in the central part:

$$\alpha_{\mathrm{f,min}} \leq \alpha_{\mathrm{f}} \leq \alpha_{\mathrm{f,max}}, \qquad \alpha_{\mathrm{r,min}} \leq \alpha_{\mathrm{r}} \leq \alpha_{\mathrm{r,max}}.$$

Longitudinal envelope component

The longitudinal envelope component is defined in the same manner as the lateral – to pretend lack-of-produced-force situations. The side parts are leading to missing traction due to high driver torque applied on the wheel or to the wheel blocking due to high braking torque. Therefore, the boundary conditions are defined in the same manner for each wheel's slip ratio:

$$\lambda_{\mathrm{f,min}} \leq \lambda_{\mathrm{f}} \leq \lambda_{\mathrm{f,max}}, \qquad \lambda_{\mathrm{r,min}} \leq \lambda_{\mathrm{r}} \leq \lambda_{\mathrm{r,max}}.$$

Graphical representation

Graphical representation of the defined driving envelope is shown in Fig. 2. It is a point cloud throughout the whole state-space, which is designated for states: vehicle speed v m/s, vehicle sideslip angle β rad, the angular velocity of the front ω_{f} rad/s and rear ω_{r} rad/s axles, yaw rate r rad/s, and input – steering angle δ rad. The point cloud is defined, such as every point that satisfies the conditions above. Blue dots represent the conditions of the lateral envelope component. That restriction defines boundaries for the vehicle's sideslip angle β. Red dots show simultaneously satisfied requirements for the lateral and longitudinal envelope components. The longitudinal envelope adds limits for the angular velocity of each axel depending on the vehicle's sideslip angle β.

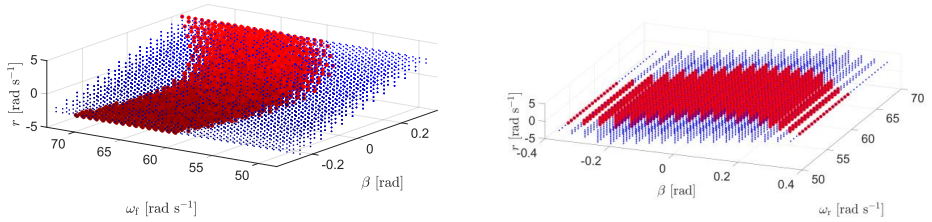


Figure 2.Visualization of the lateral envelope (blue dots), lat.+long. envelope (red dots), for the front and rear wheel of a test car that goes with a constant velocity $v = 20$ m/s shown in state-space variables. The darkness of points represents changing of the steering angle δ rad from the minimum (the darkest) to the maximum (the lightest).

Conclusion

This paper analyzes the driving envelope – feasible states in the state-space, where the car is not in any dangerous situations defined above. The defined driving envelope will be used than to create an envelope protection algorithm, which will keep the vehicle inside the defined boundaries to prevent any critical situations which are regarded to the vehicle dynamics.

Acknowledgements

This research was supported by the Czech Science Foundation (GACR) under contract No. 19-18424S. The first author was also supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS19/174/OHK3/3T/13.

Reference

[1] Efremov, D.; Hanis, T.; Hromcik, M. Introduction of Driving Envelope and Full-Time-Full-Authority Control for Vehicle Stabilization Systems. *2019 22nd International Conference on Process Control (PC19)* **2019**.

[2] Pacejka, H. B. Tire and Vehicle Dynamics. **2012**.

NONLINEAR VEHICLE CONTROL USING LINEAR PREDICTORS

Vít Cibulka, Tomáš Haniš, Milan Korda, Martin Hromčík

Dept. of Control Engineering, Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University in Prague, The Czech Republic

cibulvit@fel.cvut.cz

Introduction

Vehicle control systems are becoming more common in today's vehicles due to the ever-increasing number of electronic systems present in the car. Autonomous driving is also becoming a large field of expertise. However, in order to be able to fully control the vehicle one has to tame the nonlinear dynamics first, which is the main purpose of this work which evolves around nonlinear control of a vehicle system which features lot of nonlinearities such and rigid-body dynamics, coordinate transformations and most importantly, tire nonlinearities.

The control algorithm uses a linear predictor in order to predict the vehicle's nonlinear dynamics in a linear fashion. The main difference from the well known local linearization is the fact, that the local linearization must be performed around an operating point and the area of validity of the linear model is not clearly defined. In terms of vehicle control, an operating point at 30km/h will be valid in a much larger area of the state space than a point at 100km/h where the vehicle is much more sensitive to disturbances and control action. The approach using linear predictors is designed to work in a whole subset of the state space instead of around a single operating point.

The linear predictor used here is the Koopman operator which is an infinite-dimensional linear operator able to approximate any autonomous nonlinear system, first introduced in [1]. The idea consists in transforming (lifting) the nonlinear state space to the infinite dimensional space via nonlinear functions, also called observables or basis functions. The dynamics of the transformed system then evolve in a linear fashion with the Koopman operator containing the linear dependencies needed for advancing the lifted state vector forward in time. One of the other properties of the lifted, high-dimensional state space is that it can be transformed back to the nonlinear state space via a linear transformation.

The Koopman operator is approximated by a finite-dimensional linear system using a purely data-driven method and used for Model predictive control (MPC) design in the lifted state space. Method first introduced in [2]. For this, the Koopman operator is enhanced by adding a control input. How to include the control inputs is still an open question however. This work presents one way of doing it (introduced in [3]) and discusses its viability in general.

Algorithm description

The Koopman operator of the nonlinear system

$$\begin{aligned} x_{k+1} &= f(x_k, u_k) \\ y_k &= g(x_k) \end{aligned}$$

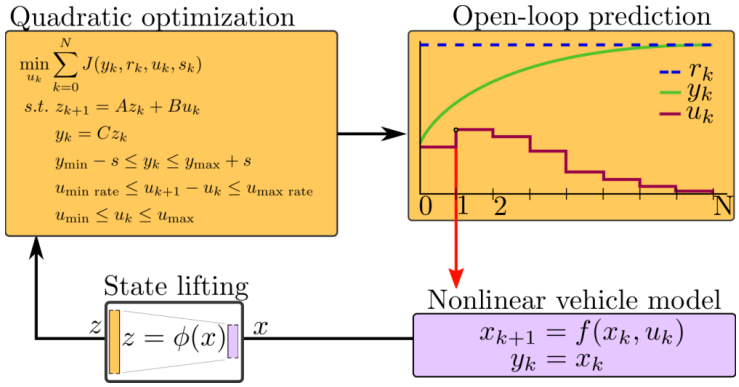
is approximated by an LTI system

$$\begin{aligned} z_{k+1} &= Az_k + Bu_k \\ y_k &= Cz_k \end{aligned}$$

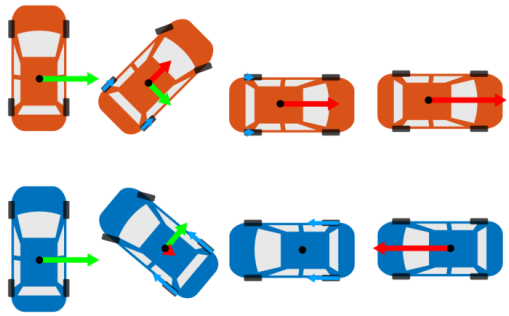
The MPC control scheme consists in lifting the nonlinear state space, then solving a linear MPC problem in the high-dimensional state space and using the calculated control action (same for both systems) on the nonlinear system.

Results

The Koopman MPC wastested against an MPC based on locally linearized model. The testing maneuver was chosen so that the vehicle would exhibit its nonlinear dynamics. The vehicle was drifting sideways at 60km/h in the initial state and the goal was to recover to a forward-driving state at speed 60km/h.



The Koopman MPC able to recover from this very unsual state while preserving most of the vehicles momentum by only changing its direction. Unlike an MPC based on a locally linearized model, which drove backwards, stopped the vehicle and then accelerated again – esentially wasting all of the vehicles kinetic energy.



Acknowledgement

This research was supported by the Czech Science Foundation (GACR) under contract No. 19-16772S and by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, grant No. SGS19/174/OHK3/3T/13.

Literature

[1] B. O. Koopman (1931), Hamiltonian systems and transformation in hilbert space, Proceedings of the National Academy of Sciences 17, no. 5, 315–318.

[2] Korda, M. and Mezić, I. (2018). Linear predictors for nonlinear dynamical systems: Koopman operator meets model predictive control. *Automatica*, 93, pp.149-160.

[3] Korda, M. and Mezić, I. (2018). Optimal construction of koopman eigenfunctions for prediction and control.

QUALITATIVE ANALYSIS OF CHOSEN METHODS OF CONTROL PERFORMANCE ASSESSMENT

Jakub Musiał

Silesian University of Technology. Faculty of Automatic Control, Electronics and Computer Science, Institute of Automatic Control. Poland, Gliwice.

j.musial@vp.pl

In the era of Industry 4.0, it is important to develop methods allowing optimized closed loop performance. It is giving plenty of advantages for example: minimalizing medium usage, accuracy enhancement, process acceleration and preventing malfunctions. One of them is class of algorithms name Control Performance Assessment (CPA) [1].

This kind of methods is used to maintain highly efficient operation performance of automation systems in production plants. They evaluating a statistic that reflects control performance at a certain point in time. Classic control performance indicators like overshoot, rise/settling time or time-integral criteria give a limited amount of information and besides, they require deep analyze made by highly-educated operators. In opposition, more advanced CPA methods give simple grade in range (0 - 1) depending on many performance indicators and process requirements. At a glance, they show how good is tested closed loop system comparing to the chosen benchmark. CPA can be used to assessment controllers working in different processes, measuring the effectiveness of chosen controller parameters and helping with process maintenance by showing grades decrease in time.

Presentation contains three CPA methods: Harris Index [2], PI Index [3] and GMV Index [4] which were implemented and tested on sets of simulated benchmark models. All these algorithms are model-based methods with a different number of parameters. The aim of the research was to check which of the above methods gives the best results and in particular the advantages and disadvantages of the methods in specific situations. The research covers the influence of parameters, process deadtime, complexity of the model, approximation accuracy and sample selection dependance. Simulation results demonstrate the merit of methods in a process monitoring framework.

References

[1] Margret Bauer, Alexander Horch, Lei Xie, Mohieddine Jelali, Nina Thornhill. The current state of control loop performance monitoring a survey of application in industry. Journal of Process Control, 38(C):1–10, 2016.

[2] S. Joe Qin. Control performance monitoring — a review and assessment. Computers Chemical Engineering, 23(2):173 – 186, 1998.

[3] Rachid A. Ghraizi, Ernesto Martínez, César de Prada, Francisco Cifuentes, José Luis Martínez. Performance monitoring of industrial controllers based on the predictability of controller behavior. Computers Chemical Engineering, 31(5):477 – 486, 2007.

[4] Andrzej Ordys, Damien Uduehi, Michael A Johnson. Process Control Performance Assessment. Springer-Verlag, London, 2007.

ADAPTIVE DYNAMIC MATRIX CONTROLLER FOR HEATING PROCESS

Patryk Grelewicz

Institute of Automatic Control, Faculty of Automatic Control, Electronics and Computer Science, Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

patryk.grelewicz@polsl.pl

The major function of automatic control system is to ensure desired product quality and highest possible energy efficiency in accordance with safety standards [1]. These requirements can be achieved by implementing properly-tuned control algorithm, suitable for the process dynamics. For systems with significant transportation delay, the control performance can be increased by implementing the predictive algorithms. The most popular predictive algorithm is Dynamic Matrix Controller (DMC) [2]. It uses the linear model of the dynamic system (the step response coefficients) to predict the process output, so the optimal control signal can be calculated to follow the desired trajectory.

It is a linear control algorithm, so in case of nonlinear process, the control performance drastically decreases. The Adaptive Dynamic Matrix Controller (ADMC) is the enhancement of the classic DMC algorithm. It can adapt to the actual state of the dynamic system, so it is robust for changes in process dynamics. In [3] authors suggest to make the controller parameters dependent on the operating region of the dynamic system. It can be achieved by obtaining the controller parameters and making them dependent on the source of process nonlinearity (e.g. external disturbance) using the linear spline interpolation. The more interpolation nodes, the better performance of the ADMC algorithm.

For practical verification of the ADMC, the algorithm was implemented as a ready-to-use, general-purpose function block for Siemens Programmable Logic Controller (PLC) and tested on the real heating process. The major part of the system was the electric flow heater [EFH]. It is fully described in [4]. Changing the flow of the water through the EFH drastically changes the process dynamics, so the ADMC algorithm can be fully tested.

The PLC is very limited in computing and memory resources, so for practical implementation the number of interpolation nodes must be limited. The main goal of this work is to analyse the possibilities of reducing the number of interpolation nodes without the negative impact on the control performance.

The whole analysis was carried out basing on the model of the real control system [4]. At first, the integral absolute error (IAE) was used to calculate the control performance of the ADMC with reduced number of interpolation nodes. The obtained results, confirms that number of interpolation nodes can be reduced without the negative impact on the control performance. What is more, the optimal number of interpolation nodes can be determined. The same results were obtained analysing the poles of the closed loop system. These two methods for obtaining the optimal number of interpolation nodes require simulating of the process offline. Finally, the characteristics of the controller parameters were studied, where there is no necessary to simulate the model of the dynamic system. The obtained results during simulation studies were confirmed on the real control system.

Acknowledgment
This work was co-financed by the European Union through the European Social Fund (grant POWR.03.02.00-00-I029).

References

[1] T. Kaczorek and K. Borawski, "Minimum energy control of descriptor discrete-time linear systems by the use of Weierstrass-Kronecker decomposition," *Arch. Control Sci.*, vol. 26, Jan. 2016.

[2] C. R. Cutler and B. L. Ramaker, "Dynamic matrix control-A computer control algorithm," *Jt. Autom. Control Conf.*, vol. 17, p. 72, 1980.

[3] T. Kłopot and P. Skupin, "Adaptive Dynamic Matrix Control with Interpolated Parameters," *2015 20th Int. Conf. Methods Model. Autom. Robot.*, pp. 683–688, 2015.

[4] P. Grelewicz, P. Nowak, J. Czeczot, and M. Fratczak, "Corelation between Conventional and Data-Driven Control Performance Assessment Indices for Heating Process," in *2019 22nd International Conference on Process Control (PC19)*, 2019, pp. 86–90.

Syntetická organická chémia

ALTERNATÍVNA STRATÉGIA STEREOSELEKTÍVNEJ AZA-HENRYHO REAKCIE

Bc. Peter Gerža, Ing. Pavol Jakubec, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 82137 Bratislava

Gerzis.PG@gmail.com

Našou výskumnou skupinou bola objavená bezprecedentná, efektívna a experimentálne priamočiara metóda na stereoselektívnu syntézu β-nitro-α-amino karboxylových kyselín využitím aza-Henryho reakcie. Pri reakcii voľnej kyseliny glyoxylovej a chirálneho amínu vzniká in-situ imín, ktorý následnou transformáciou kontrolovanou kryštalizáciou priniesla diasteroméry v anti alebo syn konfiguráciách jednoduchou filtráciou. Cieľové molekuly boli získané vo vysokej enantiomérnej respektíve diastereomérnej čistote. [1]
Pôsobivými výhodami nášho prístupu v porovnaní s doposiaľ známymi metodámi pri príprave α-amino-β- nitro karboxylových kyselín aza-Henryho reakciou sú mierne reakčné podmienky, široký rozsah východiskových nitrozlúčenín, bezproblémová izolácia, ľahko prístupné chirálne auxiliérie a jeden ekvivalent nitro-zlúčeniny ako východiskového reaktantu.

Schéma 1: Nový prístup k stereoselektívnej aza-Henryho reakcii

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou APVV-16-0258.

Literatúra
[1] Marčeková M.; Gerža P.; Šoral M.; Moncoľ J.; Berkeš D.; Kolarovič A.; Jakubec P.; *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 4580-4584

KRYŠTALIZÁCIOU-INDUKOVANÁ ASYMETRICKÁ TRANSFORMÁCIA DIASTEREOMÉRNYCH SOLÍ α-AMINOKYSELÍN

Natália Farkašová, Pavol Jakubec

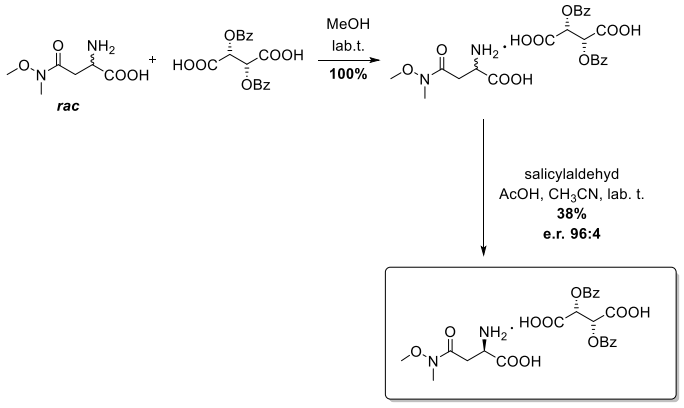
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave

12nfarkasova@gmail.com

Práca sa zameriava na kryštalizáciou indukovanú asymetrickú transformáciu (CIAT) diastereomérnych solí α-aminokyselín.[1] Pripravené boli racemické γ-substituované α-amino-γ-oxobutánové kyseliny, na ktorých boli hľadané vhodné podmienky pre kryštalizáciou indukovanú asymetrickú transformáciu diastereomérnych solí. Zámerom bola aplikácia metódy CIAT v príprave enentiomérne čistých γ-substituovaných α-amino-γ-oxobutánových kyselín.

Metóda CIAT bola uskutočnená na soliach kyseliny 2-amino-4-(metoxy(metyl)amino)-4-oxobutánovej. Táto kyselina bola pripravená z ľahko dostupných látok efektívne v troch krokoch. Následným zmiešaním s chirálnou kyselinou boli pripravené rôzne soli danej kyseliny. Vo finálnej etape projektu sa pristúpilo k hľadaniu vhodných podmienok pre úspešný CIAT.

Jedným z úspešných experimentov bol CIAT soli racemickej kyseliny 2-amino-4-(metoxy(metyl)amino)-4-oxobutánovej s enantiomérne čistou kyselinou dibenzoyl vínnou. Izolovaná bola želaná amino kyselina s vysokým enantiomérnym obohatením, pomer e.r. bol 96:4.



Literatúra:

1. Brands, K. M. J.; Davies, A. J. *Chem. Rev.* **2006**, *106,* 2711.

Diastereoselektívna syntéza spirocyklických indolizidinolov

Bc. Matej Cvečko; Ing. Peter Šafař, CSc.; prof. Ing. Štefan Marchalín, DrSc.

Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, FCHPT STU v Bratislave
Oddelenie organickej chémie
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

matej.cvecko@gmail.com

Polyhydroxylované indolizidíny sú významnou triedou prírodne vyskytujúcich sa alkaloidov. Dôležitými zástupcami sú kastanospermín (**1**), swainsonín (**2**) a leniginozín (**3**) a sú účinnými inhibítormi glykozidáz[1], čo znamená, že tieto látky, resp. ich analógy môžu byť využité ako liečivá pre nádorové ochorenia[2], vírusové ochorenia[3] alebo diabetes[4]. Pre podrobné preskúmanie vzťahu štruktúry a biologickej aktivity je potrebná syntéza množstva neprírodných analógov vyššie spomenutých štruktúr, na čo je zameraný aj náš výskum.

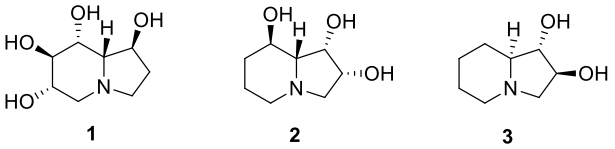


Schéma 1. Prírodné indolizidínové alkaloidy

Vyselektované nové cieľové molekuly (**TM**) predstavujú polyhydroxylované spiro-tetrahydrofuroindolizidíny - nové konformačne obmedzené analógy alkaloidu kastanospermínu s predpokladanou antiglykozidickou aktivitou. Vývoj stereoselektívnych syntetických protokolov umožňujúcich syntézu komplexných bioaktívnych organických zlúčenín predstavuje integrálnu súčasť nášho širšieho programu zameraného na vývoj nových syntetických metód založených na aminokyselinách.

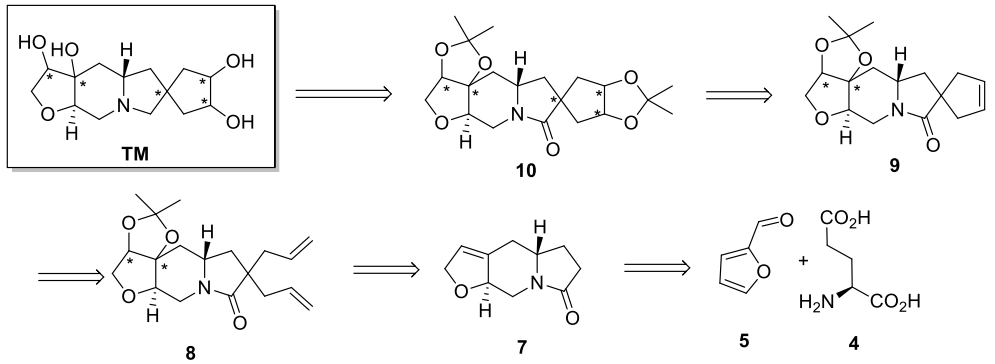
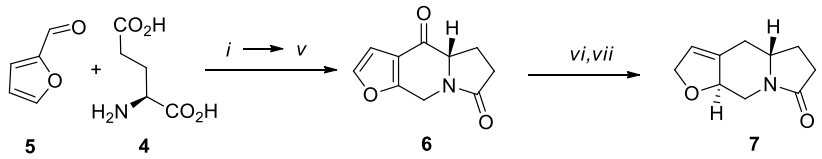


Schéma 2

Na základe retrosyntetickej analýzy sme dospeli k názoru, že cieľové zlúčeniny (**TM**) bude možné zosyntetizovať z kyseliny L-glutámovej a 2-furaldehydu (Schéma 2). Tvorba ďalších

stereogénnych centier na indolizidínovom skelete bude riadená internou asymetrickou indukciou pochádzajúcou z chirálneho stavebného bloku.

Vyselektovaným kľúčovým intermediátom v syntéze zlúčenín tohto typu je dihydrofuroindolizinón **7**, ktorý bol pripravený z východiskových zlúčenín **4** a **5** modifikáciou syntetického protokolu vypracovaného v našej skupine [5] (Schéma 3) vo výťažku 32% po siedmych krokoch.



i: NaOH, H_2O, EtOH, *ii*: NaBH4, *iii*: H_3O^+,*iv*: EtOH, reflux, *v*:$SOCl_2$, $AlCl_3$, DCM,*vi*: $NaBH_4$, MeOH
vii: Et_3SiH, TFA

Schéma 3

Navrhnutá metóda syntézy umožňuje efektívnu prípravu tetrolu (**TM**) so siedmimi stereogénnymi centrami z intermediátu **7**. Jednotlivé syntetické kroky sú založené na diastereoselektívnych reakciách: dihydroxyláciách dvojitej väzby (2x), ochrane diolov (2x). Vďaka kyslým vodíkom v α-polohe laktámu boli uskutočnené alkylácie, pričom bis-alylovaný intermediát **8** bol podrobený alkénovej RCM za vzniku spiro alkénu **9** vo veľmi dobrom výťažku. Majoritný diol bol troma následnými krokmi pretransformovaný na cieľový tetrol s terciárnym atómom dusíka (**TM**). Finálna molekula, ako aj všetky intermediáty, boli pripravené vo vysokej čistote a ocharakterizované dostupnými fyzikálnymi a spektrálnymi metódami a vo vybraných prípadoch X-ray analýzou.

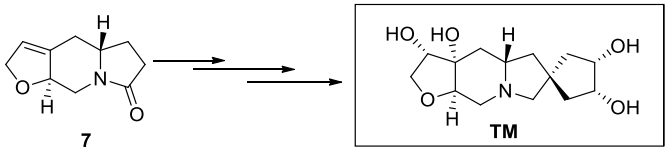


Schéma 4

Poďakovanie:
Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr VEGA (projekt 1/0262/19) a ASFEU (projekt ITMS 26240220061).

Literatúra:

[1] Watson, G.W.J.; Asano, N.; Molyneux, R.J.; Nash, R.J. *Phytochemistry*, **2001**, 56, 265-295
[2] Pili, R.; Chang, J.; Partis, R.A. et al. *Cancer Res.*, **1995**, 55, 2920-2926
[3] Fleet, G.W.J.; Karpas, A.; Dwek, R.A. et al. *FEBS Lett.*, **1988**, 237, 128-132
[4] Nojima, H.; Kimura, I.; Chen, F.J. et al. *J. Nat. Prod.*, **1998**, 61, 397-400
[5] Szemes, F.; Kadlečíková, K.; Marchalín, Š.; Bobošíková, M. et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, 15, 1763-1770

REGIOSELEKTIVNÍ SYNTÉZA A FUNKCIONALIZACE SUBSTITUOVANÝCH CYKLOBUTENŮ

Bc. Tereza Edlová

Ústav organické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, Praha 6

Tereza.edlova@vscht.cz

Cyklobuteny patří mezi nejjednodušší cyklické alkeny, které si díky své nestandardní reaktivitě nalezly řadu využití v organické syntéze. I 1,2-disubstituované cyklobuteny **1** si napříč nedostatku syntetických metod našly řadu uplatnění. Příkladem mohou být reakce využívající kontrakce[1] či expanze kruhu[2], elektrocyklické otevření na odpovídající dendraleny[3], nebo možnost diastereoselektivní tvorby 1,4-diolů[4] (**Schéma 1**).

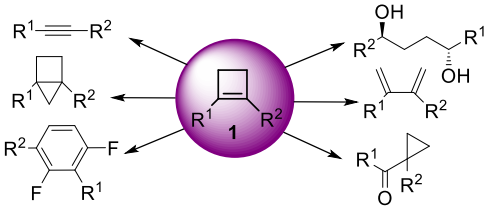


Schéma 1: Syntetické aplikace 1,2-disubstituovaných cyklobutenů

V naší skupině byla nedávno vyvinuta univerzální metoda pro přípravu 1,2-disubstituovaných cyklobutenů **1**[3]. Překvapivě, halogenace 1,2-disubstituovaných cyklobutenů je zcela neprozkoumanou oblastí syntetické chemie. Cílem této práce bylo tedy prostudovat reaktivitu cyklobutenů **1** s bromačními činidly. Za tímto účelem byla připravena série výchozích cyklobutenů **1** nesoucích široké spektrum aromatických substituentů. U připravených výchozích látek byla detailně prostudována možnost provedení bromace v allylové poloze., která probíhala s výjimečnou regioselektivitou za vzniku produktu **2.** Následné substituční experimenty ukázaly potenciál halogenovaných cyklobutenů pro přípravu cyklobutenonů **3 (Schéma 2).**

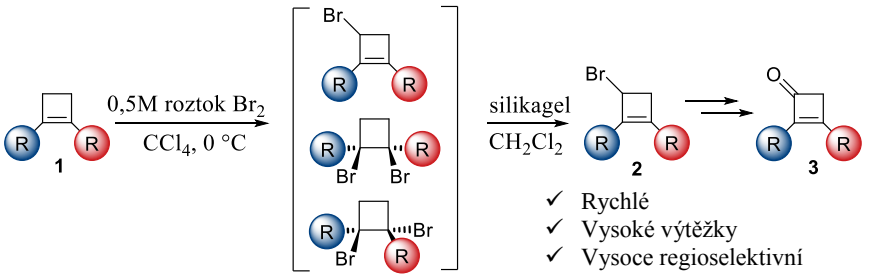


Schéma 2: Bromace 1,2-disubstituovaných cyklobutenů do allylové polohy a návrh využití halogenovaného produktu

Zaměřili jsme se také na možnosti halogenace enol-fosfátu **4**, který je jedním z meziproduktů při přípravě disubstituovaných cyklobutenů **1.** Extenzivně jsme se věnovali substituci atomu bromu a

byla prozkoumána možnost využití enol fosfátové funkce jako dočasné chránící skupiny, která by rozšířila univerzálnost vytvořené metodiky o přípravu cyklobutanonů **5** (**Schéma 3**). Provedené experimenty stejně jako návrh mechanismu halogenace a potenciálního využití budou diskutovány v prezentaci.

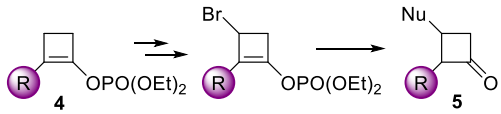


Schéma 3: Rozšíření vytvořené metodiky na enol-fosfáty

Poděkování
Práce byla finančně podpořena Grantovou agenturou České republiky (grant číslo 18-12150S)

Literatura

[1] Baumann, A. N.; Schüppel, F.; Eisold, M.; Kreppel, A.; De Vivie-Riedle, R.; Didier, D. J. Org. Chem. **2018,** *83* (9), 4905-4921.
[2] Morrison, H. M.; Rainbolt, J. E.; Lewis, S. B. Org. Lett. **2002,** *4* (22), 3871-3873.
[3] Polák, P.; Tobrman, T. Eur. J. Org. Chem **2019,** *2019* (5), 957-968.
[4] Knapp, K. M.; Goldfuss, B.; Knochel, P. Chem. - Eur. J. **2003,** *9* (21), 5259-5265.

SKRÍŽENÉ KAPLINGY NITROZLÚČENÍN

Bc. Katarína R. Detková, Ing. Pavol Jakubec, PhD., Ing. Michaela Marčeková

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 82137 Bratislava

katka.detkova@gmail.com

Skrížené kaplingy predstavujú súbor zväčša kovom katalyzovaných reakcií, pri ktorých dochádza k vzniku väzby medzi fragmentami dvoch rôznych zlúčenín.[1] Od ich objavenia prešli obrovským vývojom a stali sa neoddeliteľnou súčasťou repertoára každého chemika. Hoci sa vďaka ich jednoduchému technickému prevedeniu a schopnosti tvoriť väzby, ktoré kedysi predstavovali nerealizovateľné syntetické výzvy, tešia veľkej obľube, majú niekoľko neprehliadnuteľných principiálnych nedostatkov. Problematickým je, v dnešnej dobe sústredenej na zelenú chémiu, najmä využívanie prevažne „vzácnych" tranzitných kovov. Výrazným nedostatkom je aj obmedzený počet funkčných skupín vhodných na kaplingy.

Zameraním našej práce je vývin ekonomickejších a ekologickejších skrížených kaplingov. Ako východiskové látky boli použité nitrozlúčeniny pre ich výbornú komerčnú dostupnosť a jednoduchosť ich prípravy.

Počiatočná fáza našej práce bola inšpirovaná článkom od Hassnera, ktorý popísal kaplingové reakcie nitroolefínov s Grignardovým činidlom použijúc mangán miesto paládia.[2] Ďalšia fáza je venovaná fotochemicky indukovaným skríženým kaplingom nitrozlúčenín pričom ako reakční partneri boli použité halogénderiváty.

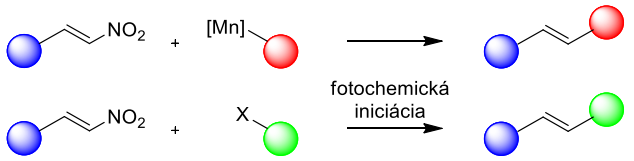


Schéma: Skúmané skrížené kaplingy nitrozlúčenín

Oba skúmané skrížené kaplingy spĺňajú ekonomické a ekologické požiadavky kladené na modernú chémiu. Naším cieľom je optimalizovať dané reakcie a zväčšiť rozsah ich použiteľnosti na širokom spektre substrátov.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou APVV pre projekt APVV-16-0258.

Literatúra

[1] Johansson Seechurn, C.C., et al., *Palladium-catalyzed cross-coupling: a historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize.* Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(21): p. 5062-5085.

[2] Namboothiri, I. and A. Hassner, *Additions of organomanganese reagents to conjugated nitroolefins.* Journal of organometallic chemistry, 1996. **518**(1-2): p. 69-77.

ŠTÚDIA K TOTÁLNEJ SYNTÉZE DYSOXYLAKTÁMU A

Bc. David Scherhaufer, Ing. Oľga Caletková, PhD.

Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, Oddelenie organickej chémie FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

dscherhaufer@gmail.com

Nový 17-článkový cyklolipopeptid, nazvaný dysoxylaktám A, bol izolovaný z rastliny *Dysoxylum hongkongense* len nedávno. Štúdie ukazujú jeho vynikajúce vlastnosti pri inhibícií P-glykoproteínov, ktoré sú zodpovedné za postupnú rezistenciu rakovinových buniek (multidrug resistance - MDR) voči používaným liečivám pri chemoterapii. Pri podávaní s klasickými liekmi je pravdepodobne účinnejší, ako doteraz používaný verapamil.[1]

Štruktúra dysoxylaktámu A (Schéma 1) bola určená na základe NMR spektroskopie a X-ray analýzy. Laboratórna syntéza však nebola doposiaľ popísaná.

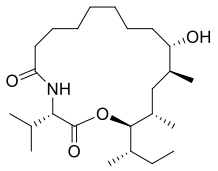


Schéma 1: štruktúra dysoxylaktámu A

Výzvou pri príprave dysoxylaktámu A je vysoký počet možných stereoizomérov, v syntéze preto využívame chirálnu Evansovu auxiliáriu, ktorá zabezpečuje stereoselektivitu následných reakcií a dá sa z reťazca jednoducho odstrániť či pretransformovať na inú funkčnú skupinu.

Vykonaná časť syntézy generuje 4 zo 6 stereogénnych centier so správnou absolútnou konfiguráciou s využitím stereoselektívnej aldolovej kondenzácie [2], následne ochranou OH skupiny silylovou ochrannou skupinou [3] a dvoma stereoselektívnymi a chemoselektívnymi redukciami [4].

Poďakovanie: Príspevok vznikol s finančnou podporou APVV-16–0258 a VEGA 1/0489/19

Literatúra:

[1] Liu, C. P.; Xie, Ch. Y.; Zhao, J. X.; Ji, K. L.; Lei, X. X.; Sun, H.; Lou, L. G.; Yue, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, *17*, 6812-6816

[2] Hosokawa, S.; Yokota, K.; Imamura, K.; Suzuki, Y.; Kawarasaki, M.; Tatsura, K.; *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1415 – 1421

[3] Lipshutz, B. H.; Amorelli, B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, *4*, 1396-1397

[4] Nakamura, T.; Harachi, M.; Kano, T.; Mukaeda, Y.; Hosokawa, S.; *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 3170-3173

SYNTETICKÁ ŠTÚDIA HETEROKORNOLU D

Ján Gettler

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

e-mail: janko.gettler@gmail.com

Heterokornol D **1** bol izolovaný z fermentačného extraktu huby *Pestalotiopsis heterocornis*, spolu s jedenástimi novými derivátmi (Heterokornoly A-L). Tieto deriváty preukázali cytotoxickú, antibakteriálnu a antimykotickú aktivitu.[1] Štrukturálne veľmi podobný heterokornol C **2** tiež preukázal cytotoxickú a antimykotickú aktivitu. Zatiaľ nebola určená absolútna konfigurácia heterokornolu D, preto sme sa rozhodli uskutočniť jeho prvú totálnu syntézu, ako aj jeho enantioméru a ich diastereomérov.

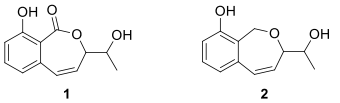


Schéma 1: Heterkornol D **1** a C **2**.

Navrhnutá totálna syntéza heterokornolu D využíva ako kľúčový krok alkénovú metatézu a transesterifikáciu. Prvého partnera, ktorým bol styrén **4**, sme pripravili z komerčne dostupnej dihydroxykyseliny **6** pomocou Suzukiho kaplingu.[2] Pri príprave alkénolu **5** sme vychádzali z divinylkarbinolu **7** a stereogénne centrá sme vybudovali pomocou Sharplessovej asymetrickej epoxidácie.[3] Požadované diastereoméry sme pripravili dvojkrokovou sekvenciou s využitím Mitsunobu inverzie[3] na alkénole **5**.

[1] Lei, H.; Lin, X.; Han, L.; Ma, J.; Dong, K.; Wang, X.; Zhong, J.; Ma, Y.; Liu, Y.; Huang, X. *Phytochemistry*, **2017**, 142, 51 – 59.
[2] Clemens, R. T.; Jennings, P. M. *Chem. Commun* **2006**, 0, 2720 – 2721.
[3] Dong, L.; Schill, H.; Grange, R. L. Porzelle, A.; Johns, J. P.; Parsons, P. G.; Gordon, V. A.; Reddell, P. W.; Williams, C. M. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11307 – 11318.
[4] Yoshino, T.; Sato, I.; Hirama, M. *Org. Lett.* **2012**, 14, 4290 – 4292.

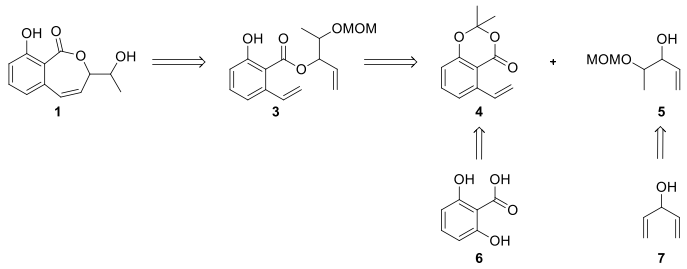


Schéma 2: Retrosyntetická analýza heterokornolu D **1**.

DIASTEREOSELEKTÍVNA SYNTÉZA NOVÝCH AMINOINDOLIZIDÍNOV

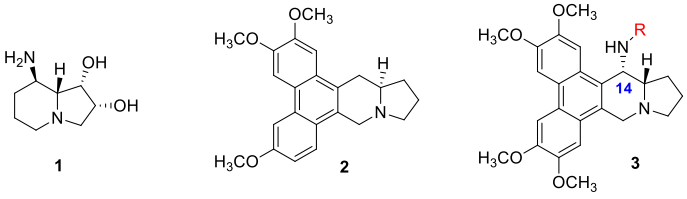
Bc. Paula Fraňová; Ing Peter Šafář, CSc.; Ing. Jozefína Žúžiová, PhD.

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

p.franova@gmail.com

Prírodné zlúčeniny obsahujúce aminoindolizidínovú štruktúrnu podjednotku sú vďaka širokému spektru biologických účinkov synteticky zaujímavé.[1] Polyhydoxylované aminoindolizidíny (**1**) vykazujú protirakovinové účinky vďaka schopnosti účinne inhibovať glykozidázy[1], heteroaromatické indolizidíny sú zase zaujímavé vďaka potenciálu účinkovať ako antivirotikum.[2,3]

Pri skúmaní mechanizmu inhibície vírusu tabakovej mozaiky (TMV) sa zistilo, že R-antofín (**2**) a jeho štruktúrne analógy vykazujú afinitu ku oriRNA TVM a ich naviazanie na RNA pravdepodobne interferuje so schopnosťou vírusu začať iniciáciu.[3,4] Na základe toho vznikol predpoklad, že amino skupina zavedená do polohy C-14 (**3**) by mala byť schopná interagovať s arginínovým zvyškom nachádzajúcim sa v oriRNA TMV, a tým by sa optimalizoval inhibičný efekt.[2]



V našom laboratóriu sa zaoberáme prípravou analógov indolizidínových alkaloidov. Syntéza východiskového ketolaktámu (**4**) pri príprave týchto derivátov vychádza z enantiómerne čistej a cenovo dostupnej kyseliny L-glutámovej a príslušného heteroaromatického karbaldehydu. [5]

Cieľom práce je príprava nových bioaktívnych derivátov furo(tieno)aminoindolizidínov. Syntetická stratégia je založená na zavedení azidickej funkčnej skupiny, ktorá sa ľahko redukuje na príslušné aminoderiváty. Azidy (**6,7**) sa pripravili dvojkrokovou syntézou z východiskových ketolaktámov (**4**), pričom medziproduktom boli príslušné *trans*-alkoholy (**5**; ***Schéma č.1***).

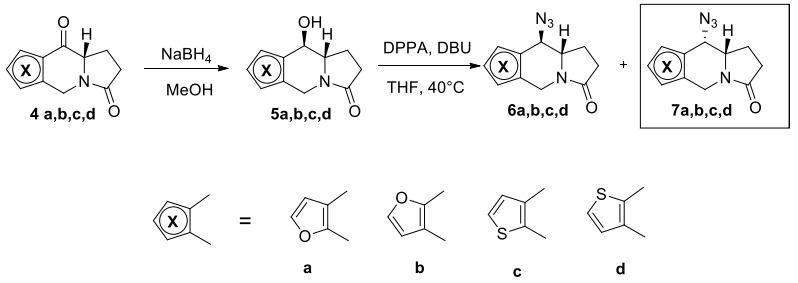


Schéma č.1

Následne sa *cis*-diastereomér (**7a**) redukoval dvomi rôznymi syntetickými postupmi. Pri reakcii s LAH sa odredukovala amidická a azidická funkčná skupina,[6] pri hydrogenácii s Raney Ni sa redukuje azidická skupina a furánové jadro, pričom skúmame diastereoselektívny priebeh reakcie (***Schéma č.2)***. Redukcie sme zatiaľ uskutočnili s 2-furánindolizidínovým azidom (**7a**), pričom v redukcii sa podrobia aj ostatné vyššie spomenuté heteroaromatické azidy indolizidínov.

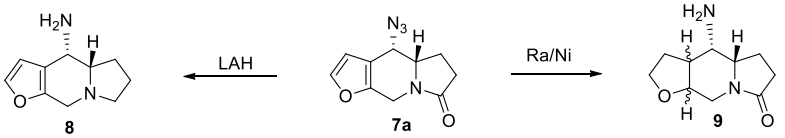


Schéma č.2

Okrem toho chceme vyskúšať aj inú stratégiu prípravy aminoderivátov (**9**), a to redukciou oxímov (**10**) príslušných fuoindolizidínov (***Schéma č.3***).

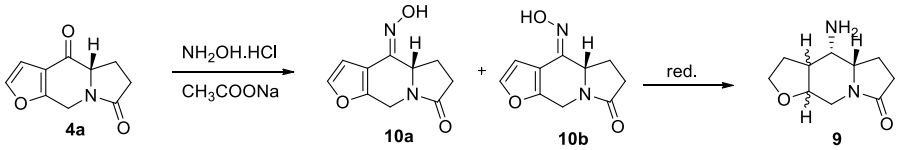


Schéma č.3

Poďakovanie
Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr VEGA (projekt 1/0262/19) a ASFEU (projekt ITMS 26240220061).

Literatúra

[1] Stecko,S.; Jurczak,M.; Staszewska-Krajewska,O.; Solecka,J. Synthesis of polyhydroxylated 7-aminopyrrolizidines and 8-aminoindolizidines.*Tetrahedron* **2009**, 65, 7056-7063.

[2] Wang, Z.; Wang, L.; Ma, S.; Liu, Y.; Wang, L.; Wang, Q. Design, synthesis, antiviral activity, and SARs of 14-aminophenantroindolizidines. *J. Agric. Food. Chem.* **2012**, 60, 5825-5831.

[3] Wu, M.; Hang, W.; Wang, Z.; Liu,Y.; Wang, Q. Synthesis and Antiviral Activities of Antofine Analogues with different C‑6 Substituent Groups. *J. Agric. Food. Chem.***2013**, 61, 1030-1035.

[4] Xi, Z.; Zhang, R. Y.; Yu, Z. H.; Ouyang, D. The interaction between tylophorine B and TMV RNA. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 4300−4304.

[5] Marchalín, Š.; Szemes, F.; Bar, N.; Decroix, B. *Heterocycles* **1999**, *50*, 445. (b) Szemes, F.; Marchalín, Š.; Bar, N.; Decroix, B. *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, *35*, 1371.

[6] Hradská,P.; *Diplomová práca*, FCHPT STU, Bratislava **2016**.

Technológie ochrany životného prostredia

VPLYV CHEMICKEJ MODIFIKÁCIE NA SORPČNÚ SEPARÁCIU ARZÉNU BIOUHLÍM NA BÁZE ODPADOV Z POTRAVINÁRSKEHO PRIEMYSLU

Vladimír Turčan[1], Vladimír Frišták[1], Gerhard Soja[2]

[1]Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave, Priemyselná 4, P.O.BOX 9 Trnava 918 43, Slovenská republika
[2]Energy Department, Austrian Institute of Technology GmbH, Tulln 3430, Austria

vladimir.turcan@tvu.sk

Úvod

Alarmujúcim problémom dnešnej spoločnosti je nadmerná produkcia odpadu, nakladanie s odpadom, jeho spracovanie, ako aj vysoké percento nezabezpečených skládok, z ktorých sa vplyvom zrážok môžu do vodných recipientov a pôdneho podložia penetrovať chemotoxické látky. Mnohé materiály aplikovateľné pri separačných procesoch kontaminantov z vodného prostredia, resp. ich imobilizácii v pôdnom systéme, predstavujú pomerne nákladné a environmentálne neprijateľné nástroje. V poslednom období v remediačných technológiách zaznamenalo výrazný ohlas využitie konvenčných metód (napr. pyrolýza, hydrotermálna karbonizácia, gasifikácia) pre spracovanie rôznorodej odpadovej biomasy a následná produkcia materiálov uplatniteľných v širšom spektre environmentálnych a separačných aplikácií. Pyrolýza poskytuje možnosť zhodnotenia odpadovej biomasy za striktne anoxických podmienok pri teplotách 350-700°C a zisk karbonizovaného materiálu s významnými štruktúrnymi a fyzikálno-chemickými vlastnosťami [1]. Biouhlie, má vďaka svojmu povrchovému náboju významné uplatnenie pri separáciách katiónových foriem chemických látok, avšak pre separáciu aniónových foriem je jeho využitie limitované.

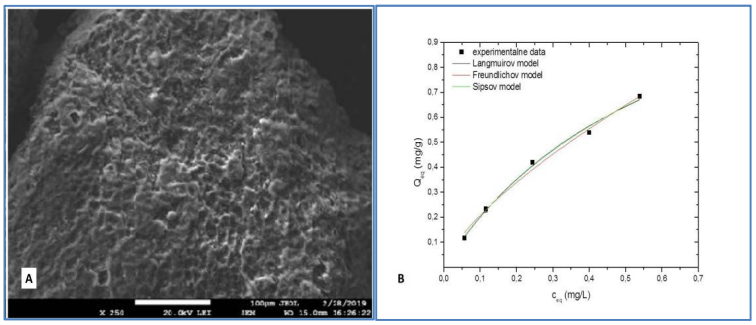
Predmetom tejto práce bolo sledovanie vplyvu post-pyrolýznej modifikácie biouhlia získaného z orechových škrupín pomocou Mg-impregnácie na účinnosť sorpčnej separácie arzénu z modelových vodných roztokov.

Experimentálna časť

Vzorky biouhlia (BC) boli pripravené z orechových škrupín v proces pomalej pyrolýzy pri teplote 500°C, dobe zadržania biomasy v reaktore 20 min, 2 L/min N_2 pomocou kontinuálneho pyrolýzneho reaktora (AIT, Rakúsko). Pyrolýzne produkty boli homogenizované, zositované a chemicky modifikované pomocou Mg-impregnácie [2]. Pripravené materiály boli fyzikálno-chemicky charakterizované stanovením pH, elektrickej vodivosti (EC), aniónovej výmennej kapacity (AEC), celkového obsahu C, H, N, Mg, koncentrácie povrchových funkčných skupín (Boehmova titrácia), funkcionality (FT-IR) a morfológie (SEM-EDX) povrchov. Sorpčný potenciál modifikovaných a nemodifikovaných vzoriek pre As bol testovaný v modelových vodných roztokoch vo vsádzkovom usporiadaní. Proces As sorpcie bol sledovaný z pohľadu sorpčnej kinetiky (reakčný čas v rozmedzí 0-2880 min) a rovnovážnej sorpcie (As koncentračné rozmedzie 0,1-0,8 mmol/L). Získané experimentálne dáta boli opísané pomocou kinetických modelov pseudo-prvého, -druhého a -n-tého poriadku ako aj adsorpčných modelov Langmuirovej, Freundlichovej a Sipsovej izotermy. Pre kvantifikáciu arzénu vo vodných roztokoch bola využitá metóda rozpúšťacej (stripping) chronopotenciometrie s použitím elektrochemického analyzátora SCP EcaFlow 150 s využitím zlatej elektródy typu E-T/Au (Istran, Slovenská republika).

Výsledky a diskusia

Vplyv chemickej modifikácie sa prejavil v zmene materiálových ako sorpčných charakteristík Mg-impregnovaného biouhlia (BCMg). Porovnanie celkového obsahu C vstupnej biomasy a biouhlia ukázalo 40% nárast po procese pyrolýzy. Celkový obsah Mg vzrástol z 705 mg/kg pre BC na 3250 mg/kg v BCMg. Charakterizačné štúdie potvrdili nárast pH z 7,6 na 9,8 po chemickej modifikácii biouhlia. Hodnota AEC vzrástla z 1,39 pre BC na hodnotu 11,82 cmol/kg pre BCMg. Zistené koncentrácie povrchových funkčných skupín skúmaných materiálov potvrdili pokles karboxylových a nárast zásaditých skupín u BCMg v porovaní s BC. FTIR a SEM-EDX analýza potvrdili zmeny v morfológii (Obr. 1A) a funkcionalite povrchov modifikovaných materiálov.



Obr. 1 SEM- snímok BCMg (A) a experimentálne údaje As sorpcie sorbentom na báze BCMg opísané pomocou Langmuirovej, Freundlichovej a Sipsovej adsorpčnej izotermy (B).

V sorpčných experimentoch sme zistili, že sorpčná separácia As z vodného prostredia sorbentom na báze BCMg je pomerne rýchly proces (sorpčná rovnováha 6 hodín) s dosiahnutými hodnotami Q_{max}> 1,4 mg/g pre BCMg. Sipsov model sa ukázal ako najvhodnejší pre opis sorpčnej rovnováhy As (Obr. 1B). Sorpčná účinnosť pre nemodifikované biouhlie bola zanedbateľná.

Záver

Charakterizačné štúdie potvrdili významný vplyv chemickej modifikácie biouhlia pomocou Mg na sledované fyzikálno-chemické vlastnosti. Sorpčné štúdie poukázali na výrazný nárast sorpčného potenciálu pre aniónovú formu As vplyvom formovania nových funkčných skupín a sorpčných centier na povrchu modifikovaného sorbentu.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu VEGA 1/0110/19.

Literatúra

[1] LEHMANN, J. – JOSEPH, S. 2009. *Biochar for environmental management. Science and Technology.* 1st edition, London: Earthscan, 2009, 416 p., ISBN 978-1-84407-658-1.
[2] AKGÜL, G. a kol. 2018. Modification of tea biochar with Mg, Fe, Mn and Al salts for Efficient sorption of PO_4^{3-} and Cd^{2+} from aqueous solutions. In: *Journal of Water Reuse and Desalination*. ISSN 2220-1319, 2018, Volume 9, Issue 1, p. 57-66

ODSTRAŇOVANIE SFARBENIA ODPADOVÝCH VÔD PROCESOM ADSORPCIE

Nikola Šoltýsová*, Ján Derco, Oľga Čižmárová

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

*soltysova.nikola@gmail.com

Úvod

Práca bola realizovaná na podnet celulózo-papierenskej spoločnosti, ktorá sa zaoberá spracovaním buničiny, výrobou priemyselných alebo spotrebiteľských obalov a intenzívne sfarbeného papiera.

V areáli závodu sa nachádza kotolňa, haly na spracovanie buničiny a výroby papiera a čistiareň odpadovej vody. Denne do ČOV vstupuje približne 8500 m^3 odpadovej vody, ktorá obsahuje rôzne vlákna, škrob, plnivá a farbivá, kde obsah reziduálnych farbív je 400 $mg \cdot dm^{-3}$. Čistenie odpadovej vody je realizované troj- alebo päťstupňovo, avšak je nutné zaradiť ešte jeden proces na redukciu sfarbenia pred biologickým čistením, pretože niektoré reziduálne farbivá majú inhibičný vplyv na aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu [1]. Tieto farbivá sú v procese aktivácie biologicky rezistentné a odvádzajú sa do recipientu. Vo vodných tokoch majú farbivá rôzne negatívne vplyvy, napr. znižovanie fotosyntetickej činnosti rias, čím sa ovplyvní potravinový reťazec vodného ekosystému [2].

Na základe výsledkov komplexnej literárnej rešerše sme na odstraňovanie farbív z odpadových vôd zvolili procesy ozonizácie a adsorpcie. Táto práca bola venovaná práve procesu adsorpcie.

Experimentálna časť

Procesom adsorpcie boli odstraňované dve problematické farbivá (Ecozol Blue LR Liquid, Cartasol Gelb) a reálne vzorky odpadovej vody (PM3, PF). Odpadová voda, ktorá predstavovala vzorku PM3 bola odobratá pri procese farbenia a obsahuje len farbivá, ktoré sa počas farbenia nenaviazali na farbený substrát. Vzorka PF bola zmesou odpadovej vody z odvodňovania buničiny a odpadovej vody PM3. Táto vzorka PF okrem farbív, môže obsahovať aj rôzne častice buničiny, prípadne živicu.

Adsorpcia bola realizovaná na magnetickom miešadle použitím adsorbentu Mistron®75-6 KA. Jedná sa o druh mastenca, ktorý je vysokoúčinný pri redukcii aniónového odpadu [3]. Na základe nameraných koncentrácií, CHSK pred a po adsorpcii bolo možné vypočítať adsorpčné mohutnosti a následne zostrojiť adsorpčné izotermy (Langmuirova, Freundlichova). Pre farbivo Ecozol Blue LR Liquid bola sledovaná aj termodynamika procesu adsorpcie.

Okrem adsorpcie boli uskutočnené aj respirometické merania s aktivovaným kalom, na základe ktorých bol zhodnotený vplyv na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu jednotlivých vzoriek pred a po procese adsorpcie.

Výsledky a diskusia

Vykonaný proces adsorpcie pre jednotlivé vzorky bol opísaný adsorpčnými izotermami (Langmuirova, Freundlichova). Vhodnosť izotermy bola zhodnotená podľa koeficientu korelácie. Pre vzorky farbív (Ecozol Blue LR Liquid, Cartasol Gelb) a odpadovej vody PM3 sa koeficienty korelácie oboch typov izoteriem výrazne nelíšili, z čoho môžeme usúdiť, že obe izotermy sú vhodné na popis adsorpcie. Na opis adsorpcie pre vzorku PF nebola vhodná Langmuirova ani

Freundlichova izoterma. Ich korelačné koeficienty boli veľmi nízke, z čoho vyplýva, že je potrebné použiť iný typ adsorpčnej izotermy, prípadne experiment zopakovať.

Zhodnotená bola aj účinnosť adsorpcie v rovnovážnom čase. Pri odstraňovaní farbiva Ecozol Blue LR Liquid pri počiatočnej koncentrácií 200 $mg \cdot l^{-1}$ sa pri použití 1g adsorbentu bola pozorovaná účinnosť 97,4 %. Pri použití 0,5 g adsorbentu pri adsorpcii farbiva Cartasol Gelb (200 $mg \cdot l^{-1}$) účinnosť bola 90,7 %. Pre jednotlivé vzorky odpadových vôd PM3 a PF adsorpcia nedosahovala takúto vysokú účinnosť. Pri vzorke PF bola účinnosť 23,4 % pri použití 1 g adsorbentu a pre vzorku PM3 17,2 % (viď *Tab.1.*).

Tab.1.: Účinnosť adsorpcie pre jednotlivé vzorky na adsorbent Mistron®75-6 KA

Vzorka	C_0, resp. $CHSK_0$ [$mg \cdot l^{-1}$]	množstvo adsorbentu [g]	rovnovážny čas [min]	účinnosť [%]
Ecozol Blue LR Liquid	200	1	17,5	97,4
Cartasol Gelb	200	0,5	20	90,7
PM3	1241	0,1	30	17,2
PF	1085	1	25	23,4

Z termodynamického hľadiska, proces adsorpcie roztoku Ecozol Blue LR Liquid (200 $mg \cdot l^{-1}$) na adsorbent Mistron®75-6 KA je exotermický a samovoľný dej.

Pomocou respirometrických experimentov bolo zistené, že adsorpcia farbiva Ecozol Blue LR liquid neovplyvňuje okamžitú biologickú rozložiteľnosť a roztok daného farbiva nemá inhibičný vplyv na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu.. Naopak preukázateľná inhibícia respiračnej rýchlosti sa prejavila pri roztoku farbiva Cartasol Gelb pred adsoprciou a aj po adsorpcii ako aj pri vzorke odpadovej vody PM3 pred adsorpciou. Po adsorpcii vzorky PM3 sa eliminoval inhibičný vplyv na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu. Vzorka odpadovej vody PF vo vyšších koncentráciách taktiež pôsobila inhibične.

Záver

Účinnosť adsorpcie pre modelové roztoky farbív bola vysoká. Pre reálne vzorky odpadovej vody bola táto účinnosť adsorpcie nízka. Nízka účinnosť mohla byť zapríčinená tým, že reálne vzorky odpadových vôd obsahovali okrem farbív aj zvyšky živice, ktoré sa prioritne viazali na použitý adsorbent Mistron®75-6 KA, ktorý je predovšetkým určený na kontrolu lepivosti a smoly v celulózo-papierenskom priemysle. Tento adsorbent sa použil na požiadavku spoločnosti.

V budúcnosti sa chceme zaoberať ďalšími možnosťami odstraňovania sfarbenia odpadových vôd z celulózo-papierenského priemyslu, napr. použitie procesu ozonizácie.

Poďakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0656-12 a grantom STU „Program pre podporu mladých výskumníkov“ s názvom Odstraňovanie vybraných mikropolutantov kombinovanými procesmi č.1611.

Literatúra

[1] Aichberger, R. (2018) Removal of residual dyes in paper mill wastewater

[2] Malik, A.; Grohmann, E. (2012). Environmental Protection Strategies for Sustainable Development. Netherlands: Springer, ISBN: 978-94-007-1590-5

[3] Product Data Sheet: Mistron75-6 KA, 2011

ALTERNATIVNÍ TOXIKOLOGICKÉ TESTOVÁNÍ OČNÍ DRÁŽDIVOSTI A LEPTAVOSTI METODOU BCOP

Ondřej Černík [a], Jaromíra Chýlková [a], Petra Plodíková [b]

[a]Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika
[b]Výzkumný ústav organických syntéz a.s., č.p. 296, 533 54 Rybitví – Pardubice, Česká republika

ondrej.cernik1@student.upce.cz

Úvod

Dnešní doba přináší velké množství látek, které negativně působí na okolí. Nikde se nelze před nimi úplně ochránit. Do této skupiny látek patří například také látky chemické, které se nacházejí okolo nás, a je tedy dobré vědět, co mohou způsobit a jak se případně proti jejich nežádoucím účinkům bránit. Těmito problémy se zabývá toxikologie, což je vědní disciplína, která se zabývá systematickým testováním škodlivosti chemických látek [1].

V této práci byla zaměřena pozornost na využití alternativních toxikologických testů oční dráždivosti a leptavosti. Výhodou těchto testů je omezování používání živých zvířat avšak při zachování stejné spolehlivosti výsledků. Konkrétně byla použita metoda BCOP – Bovine Corneal Opacity and Permeability, která pro měření oční dráždivosti a leptavosti používá rohovku z poražených zvířat skotu. Tato metoda nahradila dlouho používaný *in vivo* Draizeho test oční dráždivosti a leptavosti na živých králících [1,2].

Cílem práce bylo pomocí validované alternativní *ex vivo* metody BCOP prováděné na hovězích rohovkách zjistit možnou dráždivost popílku.

Experimentální část

Hovězí oči byly získávány z poražených jedinců skotu zaměstnanci jatek. Při odebírání byl kladen důraz na nepoškrábání rohovkové části oka. Takto odebrané oko si po krátkou dobu ponechává své fyziologické a biochemické vlastnosti, a proto se izolace rohovek a měření míry podráždění na oku chemickou látkou musí provádět během jednoho dne [3].

Vlastní test dráždivosti probíhal ve speciálním držáku po dobu 4 hodin. Popílek byl ve formě suspenze v kultivačním roztoku. Následné vyhodnocení probíhalo pomocí měření změn opacity, což je množství prošlého světla rohovkou a permeability, což je množství barviva fluoresceinu sodného prošlého přes rohovku za dobu 90–ti minut. Takto získané hodnoty byly pomocí empiricky odvozeného vzorce převedeny na ukazatel *In Vitro* Irritancy Score (IVIS). Tento parametr pak stanovuje míru toxicity sledované látky (popílku) v testu [3].

Výsledky a diskuse

Při testování škodlivosti látek se vždy výsledky porovnávají s tzv. negativní a pozitivní kontrolou – s látkou netoxickou a s látkou způsobující poškození.

Konečné hodnoty analýzy škodlivosti testovaného popílku po změření opacity a permeability byly zpracovány pomocí empiricky odvozeného vzorce a přepočítány na hodnotu IVIS, které jsou uvedeny v tabulce 1 [3].

Tabulka 1: Hodnoty IVIS pro negativní kontrolu, pozitivní kontrolu a pro testovaný popílek

Skupina	IVIS	
	Výpočet	**Výsledek**
NK (0,9% NaCl)	1,92 + 15 x 0,05	**2,67 – nepoškozuje**
PK (20% Imidazol v 0,9% NaCl)	58,70 + 15 x 2,161	**91,12 – poškozuje**
Testovaná látka (popílek)	219,15 + 15 x 2,105	**250,73 – poškozuje**

Vysvětlivky: NK – Negativní kontrola, PK – Pozitivní kontrola

Z tabulky 1 je zřejmé 0,9% roztok NaCl, neboli negativní kontrola nepoškozuje rohovku, zjištěná hodnota parametru IVIS je nižší než 50. Naopak u 20% Imidazolu v 0,9% NaCl a u testované látky – popílku byly hodnoty dané metodikou překročeny. Jedná se tedy o látky dráždivé neboli poškozující oční rohovky.

Závěr

V této práci byly pomocí alternativního toxikologického testu BCOP testovány účinky popílku na rohovku. Poškození hovězích rohovek bylo sledováno ve více krocích. Při předběžném výběru byly hovězí oči vizuálně zkontrolovány na makroskopické poškození a nevyhovující oči byly vyloučeny z testování. Experimentální část práce zahrnovala 3 typy látek, a to: pozitivní kontrolu, negativní kontrolu a testovanou látku. Test se skládal z 4hodinového vystavení hovězích rohovek účinkům použitých látek v kultivačním médiu, následného postupného měření opacity a permeability. Výsledné hodnoty byly zpracovány výpočtem na hodnoty IVIS, které sloužily k závěrečnému určení míry toxicity. U testované látky byla prokázána oční dráždivost s hodnotou 250,73.

Literatura

1. HORÁK, Josef, Igor LINHART a Petr KLUSOŇ. Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004, str. 52–54, ISBN 80-7080-548-X.
2. KUBINCOVÁ, P., J. NOVÁK a I. SOVADINOVÁ. Nový přístup při stanovení akutní systémové toxicity. Chemické listy [online]. 2016, 110(2), 118-125 [cit. 2019-05-28]. ISSN 1213-7103.
3. OECD (2017), Test No. 437: Bovine Corneal Opacity and Permeability Test Method for Identifying i) Chemicals Inducing Serious Eye Damage and ii) Chemicals Not Requiring Classification for Eye Irritation or Serious Eye Damage, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 4, OECD Publishing, Paris, https://doi.org/10.1787/9789264203846-en.

VPLYV VYBRANÝCH NANOMATERIÁLOV NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

Renáta Števuľová, Tomáš Mackuľak, Paula Brandeburová, Anna Grenčíková

FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

renata.ste24gmail.com

Úvod

Nanočastice sú definované ako častice s veľkosťou 1-100 nm. Nanomateriály našli uplatnenie v mnohých odvetviach priemyslu ako je elektronika, plasty, keramika, v poľnohospodárstve, či v životnom prostredí. Nanotechnológie a nanočastice s nimi spojené však môžu aj ohrozovať životné prostredie a ľudské zdravie. V dnešnej modernej dobe sa rieši veľa otázok, ktoré sa týkajú možnej toxicity rôznych nanomateriálov na životné prostredie. [1]

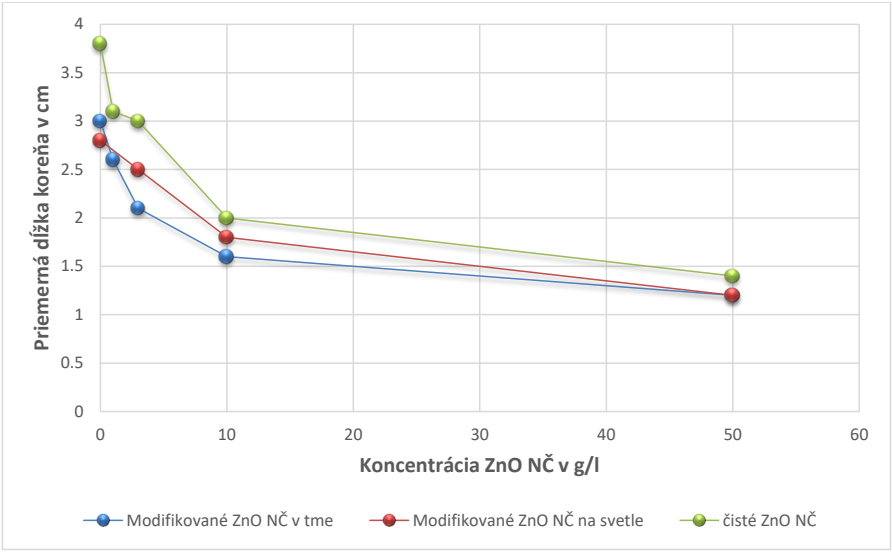
V tejto práci sme študovali vplyv nanomateriálov na životné prostredie a vykonali sme testy toxicity vybraných nanomateriálov na jednotlivé zložky životného prostredia. Zamerali sme sa konkrétne na nanočastice na báze ZnO. Práve Zinok (Zn) ako jeden z ťažkých kovov vo veľkej miere prispieva k znečisťovaniu životného prostredia. Globálna produkcia Zn ale aj iných ťažkých kovov neustále rastie. Toxické kovy sa dostavajú do pôdy, čím ju kontaminujú, a to v dnešnej dobe predstavuje celosvetový problém z hľadiska produkcie nezávadných potravín. Vo všeobecnosti rastliny reagujú na tieto toxické kovy tým, že dochádza k inhibícii rastu koreňov alebo k obmedzeniu tvorby fotosyntetických pigmentov. [2]

Experimentálna časť

Prvým krokom bola samotná príprava ZnO nanomateriálu, ktorú sme vykonali zrážacou reakciou. Ďalším krokom bola modifikácia ZnO nanomateriálu pomocou metylénovej modrej. Potom sme vykonali samotné testy toxicity, ktoré sme aplikovali na semená *Sinapis alba* (Horčica biela). Sledovali sme klíčivosť tejto rastliny pri rôznych koncentráciách ZnO, priemernú dĺžku koreňov a zisťovali sme stupeň inhibície rastu koreňov. Pracovali sme s koncentráciami 1, 3, 10, 50 g/l pričom výsledky sme porovnali s kontrolnou vzorkou. Experiment bol uskutočnený pre modifikované a aj nemodifikované nanočastice. Nemodifikované nanočastice boli uložené tri dni na tmavom mieste. V prípade modifikovaných nanočastíc experiment bol uskutočnený v tme a aj na svetle za použitia lampy s viditeľným svetlom (40 W).

Výsledky a diskusia

Test, ktorý sme vykonali na horčici bielej má využitie v odpadových vodách pri zisťovaní toxických vlastností vôd a vodných výluhov. Uskutočnili sa kultivácie *in vitro*. Týmto experimentom sme zistili, že v prípade modifikovaných nanočastíc bola dĺžka koreňov o 20% menšia, v porovnaní s nemodifikovanými. Pri jednotlivých testoch sme zistili, že so zvyšujúcou sa koncentráciou ZnO nanočastíc sa zvyšuje inhibícia rastu koreňov, čiže sa dĺžka koreňov zmenšuje. Na klíčivosť semien žiadna z použitých koncentrácií nanočastíc vplyv nemala.



Obr.1 Porovnanie skúmaných závislostí priemernej dĺžky koreňa od koncentrácie

Záver

Otázku životného prostredia je v čoraz väčšej miere potrebné riešiť. Produkcia kovov a aj kovových nanomateriálov zasahuje čoraz viac do životného prostredia, kde ide aj o ľudskú populáciu, ktorá môže byť ich expozíciou taktiež ohrozená. Výskumom v oblasti toxicity nanomateriálov by sa malo venovať oveľa viac pozornosti.

Literatúra

[1] Hrivňáková, V.; Fargašová, A. Charakterizácia nanočastíc a ich vplyv na eukaryotické bunky a vyššie rastliny. Chemické listy **2016**, 110, 440-446.
[2] Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. Arabian Journal of Chemistry **2017**, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011.

Zhodnocení expozice populace ČR organochlorovým polutantům na základě analýzy krevního séra

Tereza Kovandová, Andrea Poláchová, Ondřej Pařízek, Jana Pulkrabová

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

kovandot@vscht.cz

Lidská krevní plazma představuje důležitý biologický materiál, který se využívá při hodnocení expozice organismů včetně člověka různým látkám z prostředí. Mezi často sledované perzistentní organické polutanty (POP), tedy látky, které mají schopnost se v organismu bioakumulovat, především v tukové tkáni, patří polychlorované bifenyly (PCB) a organochlorované pesticidy (OCP) a v poslední době také polychlorované naftaleny (PCN). Výše zmíněné skupiny látek byly zařazeny na list Stockholmské úmluvy, kdy PCN byly přidány teprve nedávno (2017), a proto se v poslední době klade stále větší pozornost na monitoring těchto látek v prostředí člověka.[1]

PCN tvoří komplexní směs až 75 kongenerů obsahujících jeden až osm atomů chloru na molekulu naftalenu. Směsi PCN byly vyráběny od počátku minulého století, ale až koncem 70. let započala redukce jejich produkce. Nejčastěji byly užívány pro konzervaci dřeva, v izolaci kabelů, v motorových směsích a byly výchozím materiálem pro výrobu barev. PCB byly vyráběné a masivně používané mezi 30. a 70. lety minulého století zejména v chladících, izolačních a mazacích systémech, jako aditiva do barev, vosků, plastů, pesticidů i balících papírů. Několik PCN a PCB kongenerů vykazujících toxicitu podobnou dioxinu (DL – „dioxine-like“) mohou způsobit toxikologické příznaky, jako je imunotoxicita, hepatotoxicita, karcinogeneze, a kožní defekty jako je chloracne.[2]

V rámci této studie byly analyzovány vzorky lidského krevního séra (n=142) získané od strážníků z tří velkých měst České republiky, konkrétně z Prahy (n=68), Ostravy (n=56) a Českých Budějovic (n=18). Ve vzorcích byl sledován obsah PCN (n=11), PCB (n=8) a OCP (n=12). Pro analýzu byly odebrány 3 ml krevní plazmy a cílové látky byly ze vzorků izolovány trojnásobnou extrakcí kapalina-kapalina (hexan:diethylether 9:1, *v/v*), následným přečištěním na koloně s florisilem (eluce analytů hexan:dichlormetan, 3:1, *v/v*). Identifikace/kvantifikace byla realizována pomocí plynové chromatografie s elektronovou ionizací ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (GC-EI-MS/MS).[5]

Aplikovaná metoda, která byla již dříve na našem pracovišti vyvinutá a úspěšně používaná pro analýzu perfluoralkylovaných látek, organochlorovaných pesticidů, polychlorovaných bifenylů a polybromovaných difenyletherů byla nejprve otestována pro nově zahrnuté látky ze skupiny PCN. Validace byla provedena na vzorku uměle kontaminovaného lidského séra na hladinách 15, 30 a 700 ng/g tuku v šesti opakováních. Výtěžnosti se pohybovaly v rozmezí 85-148 % s opakovatelností do 19 % a limitem kvantifikace (LOQ) od 0,5 do 50 ng/g tuku. Pro analýzu PCB a OCP byla metoda také verifikována na vzorku uměle kontaminovaného lidského krevního séra na koncentrační hladině 0,1 ng/ml v šesti opakováních. Výtěžnosti pro PCB se pohybovaly od 73 do 93 % s opakovatelností do 14 % a LOQ od 0,1 do 0,5 ng/g tuku. Pro OCP se výtěžnosti pohybovaly od 70 do 98 %

s opakovatelností do 6 % a LOQ od 0,1 do 0,5 ng/g tuku. Správnost použité analytické metody pro stanovení PCB a OCP v krevním séru byla také pro vybrané analyty úspěšně ověřena za použití certifikovaného referenčního materiálu SRM 1985 – „Organic Contaminants in Fortified Human Serum".

Všechny sledované kongenery PCB byly ve vyšetřovaných vzorcích detekovány, přičemž sedm z osmi látek bylo detekováno ve více jak 50 % vzorků. Nejčastěji detekovanými kongenery byly 153, 138, 180 a 170 (100 %). Nejvyšší průměrné nálezy byly stanoveny pro analyty PCB 180 (77,2 ng/g tuku) a PCB 153 (53,0 ng/g tuku). Z analyzovaných 11 OCP bylo alespoň v jednom vzorku detekováno deset látek, přičemž šest OCP bylo identifikováno ve více než 50 % vzorků a delta-HCH nebyl přítomen v žádném ze vzorků. Nejčastěji detekovanými analyty byly HCB, p,p'-DDE (100%) a p,p'-DDD (81%). Nejvyšší průměrné nálezy byly zjištěny pro p,p'-DDE (82,7 ng/g tuku).

Koncentrace PCB v krevním séru jsou přibližně pětkrát nižší ve srovnání se studií ze Slovenska[4] (průměr 0,562 – 335,8 ng/g tuku) a o polovinu nižší ve srovnání s výsledky Státního zdravotního ústavu (SZÚ) z roku 2015[7] (medián 2,89 – 86,8 ng/g tuku). Hodnoty OCP jsou poloviční, než uvádí Francouzská studie[5] (průměr 0,66 – 88,7 ng/g tuku) a o polovinu nižší ve srovnání s výsledky SZÚ z roku 2015[7] (medián 1,53 – 103 ng/g tuku).

Z celkového souboru 15 analyzovaných kongenerů PCN byly alespoň v jednom vzorku detekovány kongenery PCN1, PCN2 a PCN4, přičemž zbylé PCN se nevyskytovaly v žádném z analyzovaných vzorků. Nejčastěji detekovanými analyty byly PCN2 (59 %) a PCN4 (58 %). Nálezy se pohybovaly od LOQ do 27,7 ng/g tuku. Jedná se o první publikovaná data o výskytu PCN v krevním séru na území České republiky.

Literatura

1. All POPs listed in Stockholmes Convention, Dostupné z: http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx
2. Organization, W. H. (2001). POLYCHLORINATED NAPHTALENES, Dostupné z: https://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicads_alphabetical/en/
3. Švarcová, A.; Lankova, D.; Gramblička, T.; Stupák, M.; Hajšlová, J.; Pulkrabová, J. Integration of five groups of POPs into one multi-analyte method for human blood serum analysis: An innovative approach within biomonitoring studies. Science of the Total Enviroment 2019, 667, 701–709.
4. Stremy, M., Sutova, Z., Murinova, L. P., Richterova, D., Wimmerova, S., Conka, K., . . . Trnovec, T. (2019). The spatial distribution of congener-specific human PCB concentrations in a PCB-polluted region. *Sci Total Environ, 651*(Pt 2), 2292-2303. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.123
5. Saoudi, A., Frery, N., Zeghnoun, A., Bidondo, M. L., Deschamps, V., Goen, T., . . . Guldner, L. (2014). Serum levels of organochlorine pesticides in the French adult population: the French National Nutrition and Health Study (ENNS), 2006-2007. *Sci Total Environ, 472*, 1089-1099. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.11.044
6. Jin, J., Wang, S., Hu, J., Wu, J., Li, M., Wang, Y., & Jin, J. (2019). Polychlorinated naphthalenes in human serum samples from an industrial city in Eastern China: Levels, sources, and sex differences. *Ecotoxicol Environ Saf, 177*, 86-92. doi:10.1016/j.ecoenv.2019.04.007
7. Systém monitorování zdravotního stavu obyvatelstva ČR ve vztahu k životnímu prostředí, Dostupné z: http://www.szu.cz/publikace/archiv-souhrnnych-zprav

MIKROORGANIZMY AKTIVOVANÉHO KALU POD VPLYVOM ARZÉNU

Michaela Paulíková[1], Ronald Zakhar[1], František Čacho[2]

[1]Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
[2]Ústav analytickej chémie FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

michaela.paulikova136@gmail.com

Úvod

Aktuálnou problematikou v environmentálnej oblasti života je aj prítomnosť ťažkých kovov vo vodných zdrojoch. Jedným z príkladov ťažkých kovov s nepriaznivým vplyvom na procesy vo vodách je toxický arzén. V prírodných ekosystémoch je prirodzene rozptýlený v organickej ale aj anorganickej forme, pričom anorganické zlúčeniny As sú vo všeobecnosti oveľa toxickejšie. Najčastejšie sa vyskytuje v oxidačných stavoch As(+III) a As(+V), pričom účinok trojmocného As je jedovatejšia a horšie odstrániteľnejšia forma. V našej práci sme sa zamerali hlavne na prítomnosť arzénu v odpadových vodách. Cieľom bolo dlhodobé sledovanie účinkov arzénu v rôznych oxidačných stupňoch na aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu a účinnosť jeho odstránenia zo systému. Na základe špecifických ukazovateľov aktivovaného kalu sme namerané hodnoty porovnávali s hodnotami referenčného aktivačného systému bez prídavku As. [1]

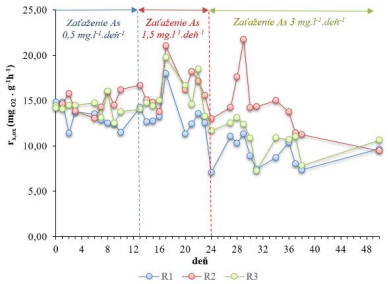
Experimentálna časť

Pri experimente sme použili tri paralelné semikontinuálne reaktory R1, R2 a R3 s biologicky aktivovaným kalom (AK), ktoré sme nechali adaptovať po dobu 46 dní. Po úspešnej adaptácií, ktorú sme si overili určením základných ukazovateľov AK v jednotlivých reaktoroch, sme začali s dávkovaním zvolenej koncentrácie As(+III) do systému reaktora R2 a As(+V) do reaktoru R3. Reaktor R1 slúžil ako referenčný model bez prídavku As. Počas dlhodobej prevádzky laboratórnych modelov, pre ktoré bolo zabezpečené kontinuálne 24 hodinové miešanie a prevzdušňovanie systémov, boli vykonávané respirometrické merania s AK. Jeho pracovná koncentrácia pre dané merania sa pripravila zriedením zhomogenizovanej vzorky odobratým supernatantom. Pomocou oximetra sme merali endogénne ($r_{V,ox,en}$) a celkové objemové respiračné rýchlosti ($r_{V,ox,t}$). Na základe porovnávania nameraných údajov exogénnej respiračnej rýchlosti ($r_{X,ox}$) dosahovanej v aktivačných systémoch s prídavkom As (R2 a R3) s respiračnou rýchlosťou v referenčnom aktivačnom systéme R1, sme si následne kvantitatívne vyhodnotili účinok As. Ďalej sme sledovali parametre ako celková sušina kalu, strata žíhaním, kalový index, koncentrácia CHSK, koncentrácie dusíkatých zlúčenín, účinnosť zachytávania arzénu v aktivačných systémoch a možnosť biochemickej oxidácie As(+III) na As(+V). Analýzy sme vykonali z filtrovanej kalovej vody odobratej ako prebytočný kal z aktivačných systémov. Prevádzkovanie reaktorov sa uskutočnilo v laboratórnych podmienkach a pri laboratórnej teplote. Do aktivačných systémov sa každých 24 hodín jednorázovo nadávkoval predpripravený substrát.

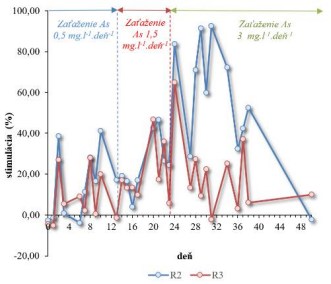
Výsledky a diskusia

Pre vyhodnotenie dlhodobého účinku arzénu na aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu sme si zvolili porovnávanie špecifickej exogénnej respiračnej rýchlosti ($r_{x,ox}$) dosahovanej v aktivačných systémoch reaktorov R2 a R3 s prídavkom As s $r_{x,ox}$ dosahovanou v referenčnom aktivačnom systéme

R1. Z grafického priebehu je evidentné, že v systémoch R2,R3 sa počas celého priebehu dávkovania As v prevažnej miere dosahovali vyššie hodnoty exogénnej respiračnej rýchlosti v porovnaní s hodnotami v R1. Z pohľadu celého priebehu respirometrických meraní je možné konštatovať aj to, že arzén v oboch oxidačných formách mal stimulačný účinok na aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu. V prostredí reaktora R2 s prítomnosťou As(+III) bola pozorovaná vyššia stimulácia než v prípade reaktora R3 s prítomnosťou As (+V). V posledných dňoch experimentu došlo k postupnému poklesu stimulácie v oboch aktivačných systémoch R2 a R3. Zachytávanie arzénu v aktivácii súvisí s jeho adsorpciou na AK, čím sa stáva súčasťou tohto kalu. V našom prípade môžeme hovoriť o biosorpcii arzénu na AK. V prípade reaktora s prídavkom As(+III) z dôvodu pridávania flokulantu, účinnosť zachytávania postupne narastala až ku koncu dosahovala takmer 100 %, čo bolo spôsobené pravdepodobne jeho chemickým zrážaním resp. adsorpciou na vznikajúci železitý a hlinitý chemický kal. Účinnosť zachytávania arzénu v aktivačných systémoch bez pridania flokulantu nebola výrazná. Mimo iné sme sledovali aj aký podiel As v oxidačnom stupni +III a +V tvorí z celkového množstva As v systéme. Tým sme zistili, že v systéme dochádza ku biochemickej oxidácií prevažnej časti nadávkovaného As(+III) za prítomnosti kyslíka a mikroorganizmov AK na formu As(+V).



Obr. 1 Grafický priebeh respiračných rýchlostí $r_{x,ox}$



Obr. 2 Priebeh stimulácie AK po prídavku As

Záver

Z výsledkov nameraných experimentálnych údajov vyplýva, že arzén mal z pohľadu celkového priebehu stimulačný účinok na mikroorganizmy v aktivačných systémoch v oboch oxidačných stavoch, pričom účinok trojmocného As vykazoval vyššiu stimuláciu ako päťmocný. Analýzy a respirometrické merania sa uskutočňovali s kalom z troch laboratórnych modelov, pričom jeden model slúžil ako referenčný. Účinnosť zachytávania arzénu, ktorá súvisí s adsorpciou na AK, nedosahovala počas priebehu experimentu výrazne zmeny. Postupne narastajúcu účinnosť sme zaznamenali len v systéme s prídavkom As(+III) po pridaní flokulantu. V danom aktivačnom systéme sme sledovali aj biochemickú oxidáciu za prítomnosti kyslíka a mikroorganizmov AK, kedy sa prevažná časť As(+III) premenila na As (+V).

Poďakovanie

Publikácia bola vytvorená v rámci Programu na podporu mladých výskumníkov STU v Bratislave.

Literatúra

[1] GAŽO, M. – ŠURINA, B. 1981. Všeobecná a anorganická chémia. Bratislava. ALFA

MIKROPLASTY – PROBLÉM SÚČASNOSTI ?

Marián Kuchár, Noemi Belišová, Tomáš Mackuľak, Dušan Žabka

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

marian.kuchar95mail.com

Úvod

Spočiatku sa mikroplasty zdali byť celkom neškodné, nakoľko boli považované za inertné a nepredpokladalo sa ich zastúpenie v prostredí až v takom hojnom množstve. Veľká pozornosť sa v súčasnosti kladie na ich schopnosť prenášania rôznych zlúčenín, či už organických alebo anorganických, naprieč celými ekosystémami a s tým aj ich úzko súvisiaca schopnosť transportu týchto polutantov do tiel organizmov. Vzhľadom na ich veľmi malú veľkosť je im k dispozícii takmer neobmedzené množstvo spôsobov, ktorými sa môžu dostávať do jednotlivých zložiek prostredia. V súčasnosti síce už existuje veľké množstvo článkov, popisujúcich ich prítomnosť vo viacerých zložkách prostredia, no len malé percento popisuje ich exaktný, poprípade sekundárny dopad na živý organizmus a prostredie, v ktorom sa nachádzajú. Touto prácou by som chcel prispieť malým kúskom k lepšiemu pochopeniu a objasneniu dopadu týchto polymérnych častíc na určitú časť organizmov, konkrétne drobné kôrovce – krevety.

Experimentálna časť

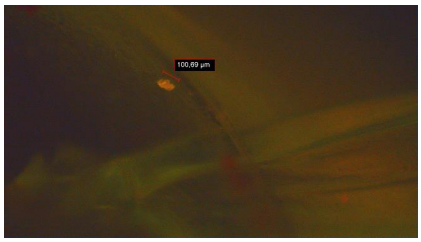
Najprv boli častice PS značené flouresceínom vložené do sušiarne pri teplote 30^{o}C po dobu 3 hodín. Po vysušení boli nadrvené v roztieračke roztieradlom na čo najmenšie častice a následne prefiltrované cez sito o pórovitosti 0,45 µm do kadičky č.1 o objeme vody 3200 ml (c= 0,0273 g/l). Zvyšné častice (o veľkosti 0,45 µm až 1 mm) boli znova vysušené v sušiarni pri teplote 30^{o}C po dobu 3 hodín a následne podrobené mikroskopickej analýze fluorescenčným mikroskopom, za cieľom určenia ich veľkosti. Nimi bola kontaminovaná voda z vodovodu v kadičke č.2 o objeme 3200 ml (c= 10 mg/l). Do kadičky č.3 bola napustená čistá voda o objeme 3200 ml. Po príprave roztokov boli do každej kadičky vložené 4 krevety rodu *Neocardina denticulata.* Kyslík bol dodávaný pomocou aerátora o koncentrácii 1 mg/l. Experiment prebiehal po dobu 1 mesiaca.

Snímanie videozáznamu kreviet pre softvér LoliTrack - Krevety z jednotlivých kadičiek boli vložené do Petriho misky s vodou o objeme 30 ml a vnútornom priemere 8 cm. Následne boli snímané digitálnou kamerou GoPro Hero4, vo formáte (.avi), rozlíšení 4K a 15 FPS, po dobu 6 minút. Následne bolo video vložené do PC a spracované softvérom LoliTrack. Spracované výsledky možno vidieť v tab. 1

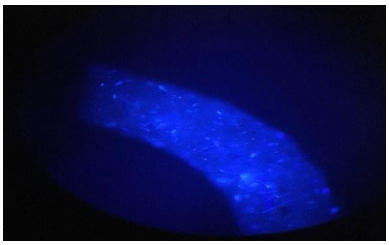
Výsledky a diskusia

Analýza pomocou fluorescenčného mikroskopu dokázala prítomnosť mikroplastov rôznych veľkostí, v rôznych častiach tiel týchto kreviet, ale aj v exkremente (obr. 1 a 2).

Mikroplasty boli detegované na povrchu tela, zaryté v ich exoskelete, čo u nich môže vyvolávať neustále podráždenie pri pohybe, na základe čoho sa dá predpokladať zmena ich prirodzeného správania, teda aj ich prirodzeného spôsobu a rýchlosti pohybu.



Obr. 1 Mikroplast zachytený v exoskelete krevety fluorescenčným mikroskopom (40x zväčšenie



Obr. 2 Mikroplast zachytený v exkremente fluorescenčným mikroskopom (modrá fluorescenčná kocka) (40x zväčšenie)

Tab. 1 Namerané hodnoty jednotlivých parametrov pomocou prístroja LoliTrack

Štandard		Malé častice (<0,45 µm)			Veľké častice (>0,45 µm)		
Priemerná rýchlosť [cm/s]	178,5	Priemerná rýchlosť [cm/s]	530,6	197,2	Priemerná rýchlosť [cm/s]	400,4	124,3
Priemerné zrýchlenie [cm/s^2]	1430,1	Priemerné zrýchlenie [cm/s^2]	4128,4	188,6	Priemerné zrýchlenie [cm/s^2]	2175,5	52,1
Priemerné spomalenie [cm/s^2]	-1418,9	Priemerné spomalenie [cm/s^2]	-4105,3	189,3	Priemerné spomalenie [cm/s^2]	-2081,9	46,7
Prejdená vzdialenosť [cm]	28373,6	Prejdená vzdialenosť [cm]	76905,5	171,1	Prejdená vzdialenosť [cm]	60838,7	114,4

Záver

Cieľom práce bolo skúmať kontamináciu vody mikroplastami a následne pozorovať prestup mikroplastov do vybraných živočíchov. V prvej časti popisujem v presných krokoch spôsob, akým bola prevedená kontaminácia vody, ktorá poskytuje životné prostredie krevetám, a tým čo najdôveryhodnejšie nasimulovať ich prirodzené prostredie. Po uskutočnení mikroskopickej analýzy možno potvrdiť hypotézu tvrdiacu, že mikroplasty majú schopnosť imitácie prirodzenej potravy kreviet, nakoľko bola dokázaná ich prítomnosť v exkrementoch vo vysokej koncentrácii a tým pádom sú schopné akumulovať sa v telách organizmov. Taktiež bolo potvrdené, že majú schopnosť zachytávať sa na povrchu tela, resp. tesne pod povrchom, čo môže spôsobovať v neskoršom štádiu rôzne zápalové ochorenia, resp. podráždenie a tým sa dá predpokladať, že aj prirodzenú zmenu správania organizmu. Behaviorálne testy poukázali na výrazné odlišnosti v parametroch kontaminovaných a nekontaminovaných kreviet, ako napr. priemerná rýchlosť, priemerné zrýchlenie, priemerné spomalenie a prejdená vzdialenosť. Budúcnosť výskumu a pokroku v tejto oblasti vedy, je podľa môjho názoru, lepšie pochopenie problematiky a viac výskumov na rôznych druhoch organizmov, než jestvuje doposiaľ, nakoľko je to relatívne nová téma.

Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika (nesúťažná sekcia)

COMPARISON OF ELECTRODES USED FOR DECOLOURIZATION OF MODEL TEXTILE EFFLUENTS

Gabriela Kuchtová, Libor Dušek

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko- technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Studentská 95, 53210 Pardubice

Gabriela.kuchtova@student.upce.cz

Introduction

Textile effluents represent a problematic mixture of organic and inorganic substances with high COD and BOD values. These effluents usually contain elevated concentration of chlorides, sulphates and other inorganic compounds. The organic matter is represented mainly by washed unused dyes. The most abundant groups in waters are antrachinone and azo dyes. In the case of higher concentrations of the dyes they can absorb the light in ultraviolet and visible region. Therefore they may inhibit growth of water organisms. Hence decolourization and even degradation is a current topic. For the purpose of decolourization and degradation we chose the method of anodic oxidation. It is classified as an advanced oxidation process because it is based on oxidation with the use of strong oxidation agent hydroxyl radical that is formed on the surface of electrode. In the presence of chlorides, the mechanism of indirect oxidation also takes place in the bulk of the solution. In our work we chose to compare a platinum anode, which represents active anode materials and a boron doped diamond electrode (BDDE) as it represents a non-active anode.

Experiments

For the monitoring of decolourization we chose spectrophotometric analysis. Firstly, we prepared calibration solutions of the antrachinone dyes Acid Blue 80 (AB80), Acid Green 25 (AG25) and azo dye Acid Red 118 (AR118) with concentrations ranging from 5 to 400 μmol.L^{-1}. Than we measured the spectra using UV-Vis spectrometer Libra S 22 and constructed calibration curves at the dye's maximum wavelength $\lambda_{maxAB80}$= 627 nm, $\lambda_{maxAG25}$= 642 nm and $\lambda_{maxAR118}$= 464 nm. The model wastewater was prepared by mixing 250 ml distilled water, 1,25 g sodium chloride as supporting electrolyte and the dye (Synthesia a.s.) with initial concentration 100 μmol.L^{-1}. Electrochemical oxidation was carried out in the single-chamber laboratory electrolytic cell at the room temperature. As a working electrode we used either BDDE (active surface area = 4 cm^2) or platinum anode (active surface area = 1 cm^2). The stainless steel cathode was used as a reference electrode. The current was held constant at the value 0,01 A or 0,16 A.

Results and discussion

The solutions were visibly colourless, when the absorbance decreased at least to 20 % at the maximum wavelength, which corresponds to 80% decolourization. When we applied higher current, in this case 0,16 A, the decolourization has the same tendency on both anodes. The solution with AB80 turned colourless in less than 4 minutes, the double time was needed for AG25 and the solution with AR118 started to lose red colour after 10 minutes. In the case of lower applied current, specifically 0,01 A, the differences between electrodes have deepened. It took more than 18 hours on Pt anode to decolourize the model waste water solutions. This is probably caused by the

incapability of the active surface to unselectively oxidise organic dyes and also by lowering formation of active chlorine forms. The active BDDE seemed to be much more effective as the decolourization was achieved under 1,5 hour for the AB80 and AR118. The AG25 was more resistant, so it took at least 3,5 hours to see the colour change. Graphical comparison is shown in fig.1.

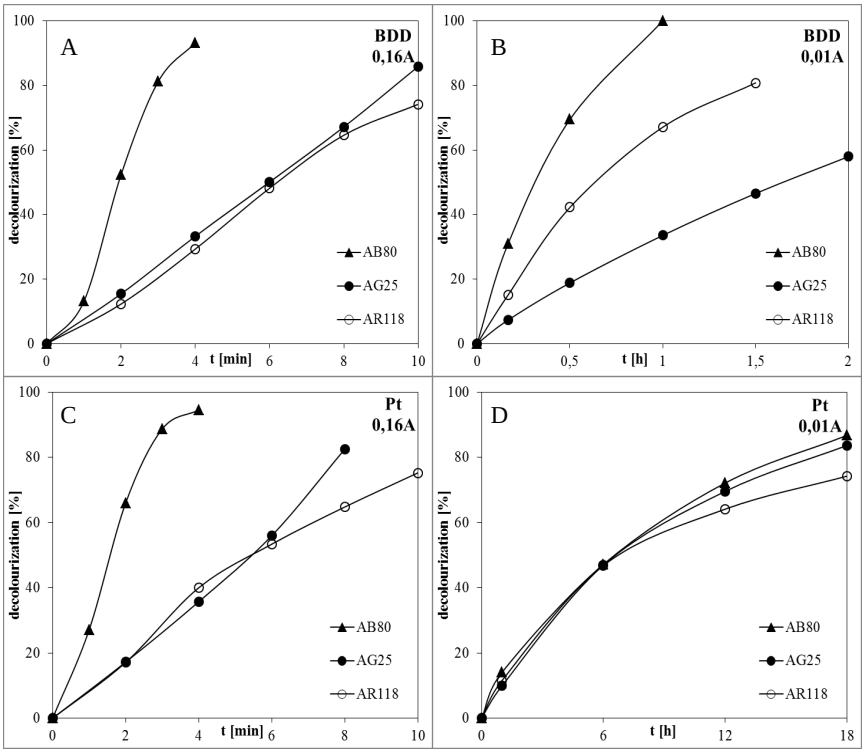


Figure 1: Dependance of decolourization on time with the use of BDD anode at the applied current 0,16 A (A) and 0,01 A (B) and the use of Pt anode at the applied current 0,16 A (C) and 0,01 A (D)

Conclusion

The surface of anode plays an important role in decolourization, mainly when the lower current is applied. In the case of higher current when the mediator is in abundance the surface doesn´t make such an impact as long as the surface is capable of oxidising the mediator. In all of our experiments the decolourization was achieved. However, the time prolonged, especially in lower currents with the use of active anode. This indicates that the surface should be chosen carefully in lower currents because the non-active anodes are much more practical even when the bulk mediator is not effectively oxidised.

Sources

[1] Shertate, R. S.; Thorat, P. Am. J. Environ. Sci. **2014**, 10, 489-499.
[2] Paździor, K.; Bilińska, L.; Ledakowicz, S. (in press). Chem. Eng. J.
[3] Panizza, M.; Cerisola, G. Chem. Rev. **2009**, 109, 6541–6569.

APLIKACE KVARTÉRNÍCH AMONIOVÝCH SOLÍ V INTENZIFIKACI PROCESU SORPCE CHLOROVANÝCH KYSELÝCH BARVIV V ADSORPČNÍCH KOLONÁCH

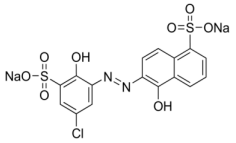
Kamenická Barbora, Weidlich Tomáš

Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2

barbora.kamenicka@student.upce.cz

Úvod

Mordant Blue 9 (MB9, chemická struktura viz Obrázek 1) je jedním z mnoha běžně používaných organických azobarviv. Toto kyselé chlorované barvivo je dobře rozpustné ve vodě a používá se pro barvení vlny, hedvábí a nylonu [1-3]. Výroba a aplikace halogenovaných textilních barviv jako je Mordant Blue 9 je spojena se zvýšením parametru adsorbovatelných organických halogenů (AOX) v technologických vodách, proto z nich musí být zdroje znečištění chlorovanými organickými sloučeninami odstraněny [2,3]. Velmi časté techniky odstraňování takovýchto látek z vod zahrnují adsorpci na aktivní uhlí. [4]. Jednou z nevýhod adsorpce na aktivní uhlí je malá polarita aktivního uhlí, což vede k nižší účinnosti adsorpce polárních organických sloučenin, u sloučenin schopných disociace je navíc účinnost sorpce ovlivňována hodnotou pH. Přestože je aktivní uhlí komerčně nejčastěji využívaný adsorbent, jeho použití může být za výše uváděných okolností spojeno s poměrně vysokými provozními náklady [4,5].



Obrázek 1 Chemická struktura barviva Mordant Blue 9 [1]

Byla studována možnost zvýšení sorpční kapacity aktivního uhlí v adsorpčních kolonách pomocí iontových kapalin (kvartérních amoniových solí), které se v posledních letech uplatnily i jako alternativní řešení při separaci kyselých kontaminantů z vod. Metoda studovaná v práci Weidlich & Martínková [6] je založena na přidání kvartérní amonné soli s objemným lipofilním kationtem a malým anorganickým aniontem do vodného roztoku barviva, což je doprovázeno iontovou výměnou a následnou tvorbou iontových párů (viz. chemická rovnice 1) [6,7].

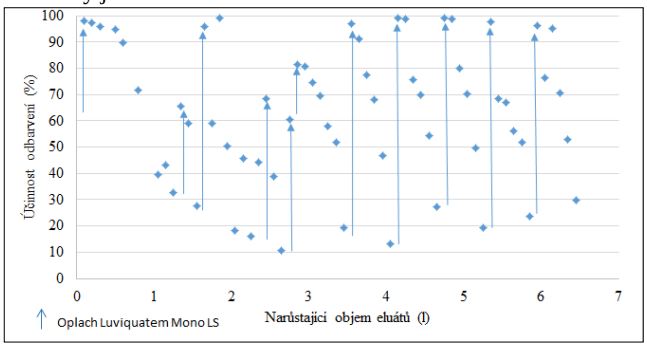
$$\text{barvivo—}SO_3^-Na^+ + R_4N^+X^- \rightarrow \text{barvivo—}SO_3^-R_4N^+ \downarrow + Na^+ + X^- \qquad (1)$$

Experimentální část

K experimentům byly použity tyto chemikálie a materiál: Mordant Blue 9 (50%, M_r = 502,81 g/mol, Sigma-Aldrich, USA), Granulované aktivní uhlí Hydraffin CC 8X30 (Donauchem s.r.o.) a Luviquat Mono LS (~30%, Sigma-Aldrich, USA). Nejdříve bylo 50 g granulovaného aktivního uhlí nasyceno mícháním s 200 ml 10mM roztoku Mordant Blue 9 a poté byl nasycený sorbent převeden do laboratorní kolony, kde byl proveden výplach pomocí 50 ml Luviquatu Mono LS a 50 ml demi vody. Následně byl opakován záchyt MB9 (1mM roztok) dokud nebyla opět vyčerpána sorpční kapacita. Tento cyklus sycení a výplachu byl opakován celkem 10-krát. Obsah barviva Mordant Blue v eluátech byl stanovován spektrofotometricky.

Výsledky a diskuse

Během sycení granulovaného aktivního uhlí mícháním pomocí 200 ml 1mM roztoku MB9 byla zjištěna adsorpční kapacita aktivního uhlí 20,1 mg MB9/g. Následně byla provedena desorpce sorbovaného barviva MB9 pomocí komerčního roztoku kvartérní amoniové soli Luviquat Mono LS, čímž došlo k regeneraci sorbentu. Následně byl takto regenerovaný sorbent znovu použit pro sorpci barviva MB9 opětovným přídavkem 200 ml 1mM roztoku MB9 k regenerovanému aktivnímu uhlí. Z výsledků vyplývá, že při aplikaci Luviquatu Mono LS (50 ml Luviquatu Mono LS/50 g GAC) lze navýšit sorpční kapacitu již vyčerpaného aktivního uhlí - opět lze na aktivní uhlí sorbovat barvivo Mordant Blue 9 z 1mM vodného roztoku (sorpční kapacita po výplachu MB9 Luviquatem Mono LS až 4,5 mg/g). Využitím Luviquatu Mono LS lze dosáhnout účinnosti záchytu MB9 přes 70 % i po průtoku 1 litru 1mM vodného roztoku MB9, ale poté již účinnost záchytu na koloně strmě klesá. I další aplikace Luviquatu Mono LS měly podobný efekt. Díky iontové výměně barviva MB9 s Luviquatem Mono LS byla navýšena sorpční kapacita aktivního uhlí až o dalších 40,3 mg/g. Bilance kolony je zobrazena na obrázku 2.



Obrázek 2 Bilance kolony – adsorpce barviva Mordant Blue 9 v laboratorní koloně a výplach barviva z kolony Luviquatem Mono LS

Závěr

V práci byly vybrané komerční iontové kapaliny, jako je například Luviquat Mono LS, použity pro výplach (regeneraci) adsorpční kolony plněné již nasyceným aktivním uhlím s azobarvivem Mordant Blue 9. Bylo zjištěno, že využitím těchto procesů lze dosáhnout navýšení sorpční kapacity aktivního uhlí a tím prodloužení životnosti náplně adsorpčních kolon. Průmyslové využití by mohlo přinést výrazné snížení ekonomických nákladů (např. na pyrolytickou regeneraci nasyceného aktivního uhlí) při účinném odstraňování chlorovaných azobarviv z kontaminovaných vod.

Poděkování za finanční podporu projektu TA ČR TH02030200 a studentskému grantu SGS_2019_001.

Literatura

[1] Šimek M., Mikulášek P., Kaledna P., Weidlich T. Chem. Pap. 2016, 70(4), 470-476.
[2] Mordant Blue 9 [online]. American elements [cit. 2019-09-10]. Dostupné z: https://www.americanelements.com/mordant-blue-9-3624-68-8
[3] Mordant Blue 9 [online]. World dye variety [cit. 2019-09-10]. Dostupné z: http://www.worlddyevariety.com/mordant-dyes/mordant-blue-9.html
[4] Soleto J. L., Rodriguez A., Alvarez S., Garcia, J. Chem.Eng. Res. Des., 2012, 90, 967-974.
[5] Kamenická B., Weidlich T. Konference chemie je život, VUT Brno, 2017.
[6] Weidlich T., Martinková J. CZ Patent: CZ20120359A. 2013, Praha, Czech Republic: Úřad průmyslového vlastnictví.

ABSORPČNÉ ODSTRAŇOVANIE SULFÁNU Z BIOPLYNU

Nikolas Gróf, Jana Barbušová, Kristína Hencelová, Miroslav Hutňan

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

nikolas.grof@gmail.com

Úvod

Bioplyn je obnoviteľný a udržateľný zdroj energie, ktorá sa vyrába anaeróbnou fermentáciou organických látok. Chemické zloženie bioplynu určuje povaha organických substrátov a prevádzkové podmienky počas anaeróbnych procesov. Surový bioplyn obsahuje hlavne 40–75% CH_4 a 15–60% CO_2, 0,1–2% H_2S a ďalšie nečistoty. Prítomnosť H_2S v bioplyne si vyžaduje osobitnú pozornosť z dôvodu jeho zápachu, toxicity a vážnych problémov s koróziou, teda obmedzuje životnosť zariadení. Navyše pri spaľovaní bioplynu vytvára oxidy síry (SO_x), ktoré môžu mať nepriaznivé účinky na atmosféru a ľudské zdravie. Kvôli tomu treba odstrániť sulfán z bioplynu. Cieľom tejto práce je tiež zistiť, aký vplyv bude mať technológia odstraňovania sulfánu v recirkulovanom bioplyne na zníženie sulfidovej inhibície anaeróbnych procesov [1].

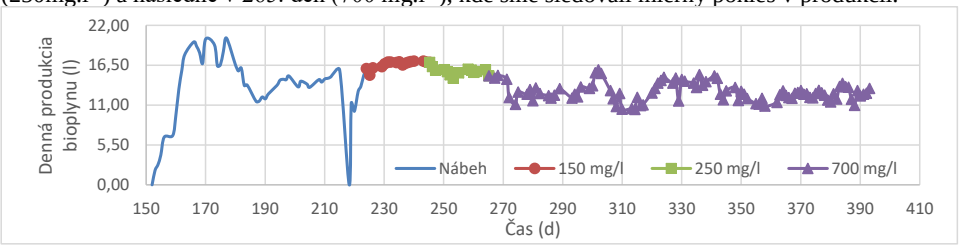
Experimentálna časť

Experiment bol uskutočnený v UASB reaktore s prevádzkovým objemom 3,9 l . Reaktor bol na začiatku merania inokulovaný kalom z ČOV Devínska Nová Ves. Anaeróbny kal mal počiatočnú koncentráciu celkovej sušiny 19,48 $g.l^{-1}$ a celková strata žíhaním bola 8,24 $g.l^{-1}$ (57,7%) a prevádzkoval sa pri mezofilnej teplote (37°C). Syntetický substrát, bol privádzaný do spodnej časti reaktora pomocou peristaltického čerpadla. Po ukončení fázy nábehu reaktora sa do systému začala pridávať síra vo forme síranu sodného. Zároveň sa spustila prevádzka externej absorpcie sulfánu s regeneráciou absorbenta. Používaná technológia bola navrhnutá na základe technológie Thiopaq®.

Počas dlhodobej prevádzky laboratórneho modelu boli v anaeróbnom reaktore sledované parametre ako pH, CHSK, $N\text{-}NH_4$, $P\text{-}PO_4$, NMK, sulfidy a sírany. Analýzy sme vykonávali z filtrovanej vzorky. Okrem toho bolo merané množstvo vyprodukovaného bioplynu (pri laboratórnej teplote) a jeho zloženie.

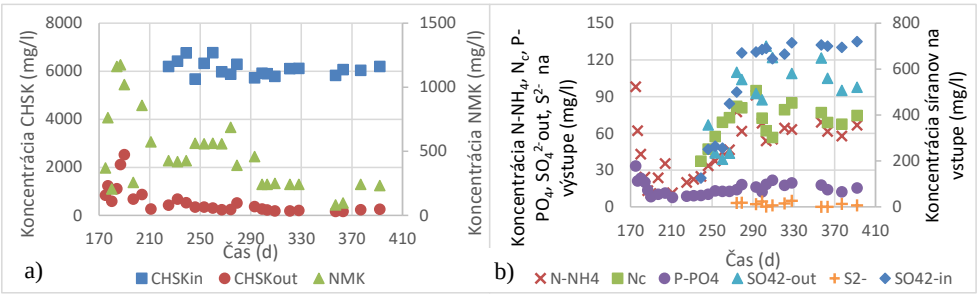
Výsledky a diskusia

V 224. deň (125 $mg.l^{-1}$) prevádzkovania reaktora sme začali dávkovať do systému síru vo forme síranu sodného (Na_2SO_4). Na obr. 1 môžeme vidieť, že nízka koncentrácia síranov má priaznivý vplyv na produkciu bioplynu. Ďalšie zvyšovanie koncentrácie síranov sa nastala v 245. deň (250$mg.l^{-1}$) a následne v 265. deň (700 $mg.l^{-1}$), kde sme sledovali mierny pokles v produkcii.



Obr. 1: Denná produkcia bioplynu

Na obr. 2a sú znázornené namerané hodnoty CHSK na vstupe a na výstupe z reaktora a koncentrácia nižších mastných kyselín (NMK). Účinnosť odstraňovania organického znečistenia počas prevádzky bola nad 90%. Koncentrácia NMK po ustálení systému pohybovala na úrovni 250 mg.l^{-1}. Z obr. 2b je zrejmé že zvyšovanie koncentrácie síranov v reaktore má nepriaznivý vplyv na kvalitatívne parametre ako N-NH_4, N_c, P-PO_4.



Obr. 2: Kvalitatívne parametre UASB reaktora

Z tab. 1 vidno, že zavedenie absorpcie sulfánu z recirkulovaného bioplynu (240. deň) zabezpečilo pokles koncentrácie H_2S, čo predstavuje približne 50% účinnosť zachytávania. Na druhej strane nám aj kvalita bioplynu zlepšila. Maximálny nameraný obsah metánu bol 78,7%. Vzhľadom na výsledky v tab. 1, môžeme povedať, že odstraňovanie sulfánu absorpciou v recirkulovanom prúde bioplynu je efektívnou metódou redukcie sulfánu z bioplynu.

Tab. 1: Zloženie bioplynu

Recirkulácia	✗	✗	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✓
	223 deň	230 deň	244 deň	251 deň	252 deň	258 deň	261 deň	264 deň	303 deň	329 deň
Zložka										
CH_4 [%]	68,4	67,6	73,1	59,2	70,1	67,3	62,1	67,2	66,8	78,7
CO_2 [%]	32,1	30,2	23,1	24,6	24,1	22,4	28,6	31,4	26,6	16,2
O_2 [%]	0,7	0,7	0,8	2,7	1	1,7	1,7	0,5	1	0,5
H_2 [ppm]	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	370	1425	7006	2717	4477
H_2S [ppm]	780	3940	1860	>5000	>5000	3175	9553	13970	14448	7974

Záver

Dávkovanie síranov spoločne so syntetickým substrátom do UASB rektora ovplyvňuje produkciu bioplynu. V prípade nízkych množstiev síranov spôsobuje mierne zvýšenie produkcie bioplynu. Recirkulácia bioplynu s absorpčným odstraňovaním sulfánu sa preukázala ako efektívna metóda redukcie sulfánu v bioplyne. Počas prevádzky recirkulácie sa nám podarilo znižovať koncentrácie sulfánu a taktiež zlepšovať kvalitu bioplynu.

Poďakovanie

Túto prácu podporila Slovenská grantová agentúra pre vedu VEGA (grant 1/0772/16).

Literatúra

[1] E. Tilahun, E. Sahinkaya, B. Çalli, 2018. A hybrid membrane gas absorption and bio-oxidation process for the removal of hydrogen sulfide from biogas, International Biodeterioration & Biodegradation, 127, 69-76

OPTIMALIZÁCIA ČOV S ATYPICKÝMI VODAMI NA PRÍTOKU

Kožárová B.[1], Kecskésová S. [1], Matulová Z. [2], Drtil M. [1]

[1]Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
[2]EPRA, s.r.o., Búdková cesta 22, 811 04 Bratislava

email: b.kozarova@gmail.com

Úvod

V súčasnej dobe sú v mnohých regiónoch Slovenska intenzívne budované priemyselné parky s väčším počtom výrobných hál. Zvyčajne sa nachádzajú mimo obcí a disponujú vlastnou čistiarňou odpadových vôd (ČOV). Odpadová voda (OV) z týchto priemyselných parkov je deklarovaná ako splašková odpadová voda (bez prítomnosti priemyselných OV), a preto sa jej čistenie javí ako jednoduché. Avšak, nie všetky splaškové odpadové vody sú tzv. splašky. V prípade, že park zahŕňa iba výrobné haly, hlavným podielom odpadovej vody je „žltá“ odpadová voda obsahujúca väčšinou moč. Výsledkom je tak čistenie OV s veľmi vysokou koncentráciou amoniaku, resp. TKN a pomerom CHSK : TKN výrazne nižším než sa uvádza pre typickú splaškovú vodu (CHSK : TKN cca 8 – 12) [1, 2, 3]. Ďalší rizikový faktor je, že priemyselné parky zvyknú byť napojené v extraviláne na nie vždy dostatočne vodnaté recipienty.

Primárnym cieľom predkladaného príspevku je predstaviť výsledky z monitoringu reálnej ČOV, z návrhu prevádzkových opatrení a z laboratórneho prieskumu čistiteľnosti „splaškových“ odpadových vôd. Laboratórne modelovanie zahŕňalo možnosti biologického čistenia v aktivácii, možnosti zaradenej terciárnej koagulácie a možnosti adsorpcie s aktívnym uhlím.

Experimentálna časť

Popis ČOV v priemyselnom parku

Technológia reálnej ČOV zahŕňa jemný hrablicový kôš, lapač piesku, aktiváciu SBR (2 x 50 m^3, prítok 4x denne, prerušovaná aerácia a miešanie), zrážanie s Fe^{3+}, terciárny stupeň (2 pieskové filtre – až dodatočne spustené do prevádzky), dve vyrovnávacie nádrže. Kal je aeróbne stabilizovaný, uskladnený a nárazovo odvodňovaný. Priemerný prítok bol 53 m^3/d (39 – 64 m^3/d).

Požiadavky na kvalitu vyčistenej OV na výstupe z ČOV sú nasledovné: CHSK = 35 mg/l, BSK_5 = 7 mg/l, NL = 30 mg/l.

Výsledky a diskusia

Monitoring ČOV

- priemerné zloženie OV počas ročného monitoringu bolo CHSK = 1184 mg/l, NL = 429 mg/l, TKN = 268 mg/l, P_{celk} = 17 mg/l, pH = 7,1 (projekt ČOV bez predchádzajúceho prieskumu uvádzal CHSK = 1000 mg/l, NL = 500 mg/l, TKN = 120 mg/l)

- priemerné zloženie vyčistenej vody bez intenzifikačných opatrení bolo CHSK = 130 mg/l, NL = 81 mg/l, NH_4-N = 47 mg/l, NO_3-N = 72 mg/l, P_{celk} = 0,4 mg/l, pH = 5,9 (projekt a Rozhodnutie uvádzali CHSK = 35 mg/l, NL = 30 mg/l, pH = 6 - 9)
- extrémnu odtokovú CHSK 35 mg/l nebolo možné splniť, preto sa navrhla zmena odtokových limitov podľa požiadaviek BAT v slovenskej legislatíve na CHSK = 90 mg/l, NL = 25 mg/l, NH_4-N = 15 mg/l + dávkovanie Fe na koaguláciu zvyškovej CHSK po biologickom čistení (40 – 70 mg/l Fe^{3+}) + konštantná piesková filtrácia
- CHSK = 90 mg/l sa tak stala dosiahnuteľnou, ale NH_4-N = 15 mg/l vyžaduje intenzívnu nitrifikáciu, a to je ďalší problém. Koncentrácie TKN = 268 mg/l (kvôli nadbytku žltých vôd) spôsobovali pokles pH až na 4,5. Zavedenie dávkovania hydroxidu bude nutnosťou.

Laboratórne testy čistiteľnosti

Odpadová voda na laboratórne testy bola reálna voda z prítoku do ČOV v priemyselnom parku. Testovalo sa čistenie menej koncentrovanej OV s priemernou CHSK = 1200 mg/l, resp. koncentrovanejšej OV s priemernou CHSK = 1800 mg/l. Z výsledkov pre OV s priemernou koncentráciou znečistenia CHSK = 1200 mg/l vyplýva, že parameter CHSK pod 90 mg/l sa nedá dosiahnuť samotnou aktiváciou, avšak terciárnou koaguláciou, pieskovou filtráciou a dávkovaním hydroxidu možno dosiahnuť kvalitu vyčistenej vody na úrovni CHSK = 79 mg/l, NL = 12 mg/l, NH_4-N = 1,2 mg/l, pH = 6,5 (pri nárazovej CHSK = 1800 mg/l nebolo možné splniť ani upravený limit 90 mg/l). Nitrifikácia v aktivácii pod NH_4-N = 15 mg/l nie je problém pri dávkovaní hydroxidu na pH = 7,5. Koagulačné testy potvrdili, že CHSK pod 90 mg/l sa pri OV s priemernou koncentráciou znečistenia v prítoku dosiahne, pričom najúčinnejšia koagulácia bola pri pH upravenom na 6,5. Rovnako sa dosiahne aj nitrifikácia pod 15 mg/l, ale nutná je regulácia pH v aktivácii. Adsorpčné testy ako ďalší spôsob terciárneho dočistenia boli účinnejšie než koagulácia, ale zároveň sa prezentujú ako drahší variant. Dosiahnuté hodnoty parametra CHSK 41 až 67 mg/l sú síce bezpečne pod navrhovaný limit 90 mg/l, ale ani tento spôsob dočistenia nezníži CHSK pod súčasný limit 35 mg/l (35 mg/l je neopodstatnený extrém!).

Záver

Hlavné závery pre prevádzku ČOV boli:

- zmeniť Rozhodnutie a CHSK = 35 mg/l vymeniť za CHSK = 90 mg/l + NH_4-N = 15 mg/l
- v technológii urobiť také úpravy, aby sa v aktivácii regulovalo nízke pH spôsobené intenzívnou nitrifikáciou a sprevádzkovala sa kontinuálna terciárna koagulácia s Fe^{3+} a piesková filtrácia.

Poďakovanie

Príspevok vznikol s podporou projektu VEGA 1/0772/16 Vedeckej grantovej agentúry SR a projektu Mladý výskumník:,, Možnosti odstraňovania a opätovného získavania fosforu z odpadových vôd“.

Literatúra

[1] Drtil M., Hutňan M. *Technologický projekt*. FCHPT STU, Bratislava, **2007**.

[2] Henze M., Comeau Y. *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. Wastewater characterization. IWA Publishing, London, **2008**.

[3] Chudoba J. a kol. *Biologické čištění odpadních vod*. SNTL, Praha, **1991**.

POSÚDENIE HYDRAULICKEJ KAPACITY KANALIZAČNÉHO ZBERAČA

Ing. Réka Csicsaiová, Prof. Ing. Štefan Stanko, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Stavebná fakulta, Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Radlinského 11, 810 05 Bratislava

reka.csicsaiova@stuba.sk, stefan.stanko@stuba.sk

Úvod

K hromadnej výstavbe stokových sietí na Slovensku sa pristúpilo v minulom storočí. Väčšina slovenských miest má vybudované jednotné stokové siete, ktoré v čase návrhu a výstavby spĺňali požadovaný účel. V súčasnosti sa však stretávame s rapídnou urbanizáciou a sťahovaním obyvateľstva do miest. Tieto nové podmienky v mestách spolu s čoraz viac prejavujúcou sa klimatickou zmenou zapríčiňujú zmeny hydrologických charakteristík miest [2] a prispievajú k ku koncentrácii povrchového odtoku [3]. Postupne sa dostávame do obdobia, keď už kapacita existujúcich stokových sietí bude nedostačujúca a je nutné ich posúdenie na rôzne zrážkové záťaže.

Cieľom štúdie je posúdiť hydraulickú kapacitu stokovej siete v mestskom povodí záujmového územia v západnej časti mesta Trnava. Posúdenie sa zameriava na vyhodnotenie situácií s rôznymi periodicitami dažďa. Vypracovanie spočíva v namodelovaní súčasného stavu posudzovanej stokovej siete a následné zaťažovanie tejto siete niekoľkými blokovými dažďami.

Charakteristika záujmového územia

Mesto Trnava má vybudovanú jednotnú stokovú sieť, ktorá slúži na odvádzanie splaškových, priemyselných a dažďových vôd do čistiarne odpadových vôd (ČOV) Trnava - Zeleneč. Ako recipient slúži potok Trnávka, ktorý preteká mestom zo severu na juh. Stokovú sústavu tvorí hlavný kanalizačný zberač vedený po pravom brehu Trnávky, ktorý odvádza odpadové vody z vetiev B a A v južnej časti. Zberače I, II, III, V odvádzajú odpadovú vody zo strednej časti intravilánu. Zberače D, C odvodňujúce východnú časť intravilánu do odľahčovacej komory OK 010, zberače A9a, AN2, AN odvodňujúce východnú časť do odľahčovacej komory OK 01 AN a zberače B, G pre západnú časť intravilánu. Na celej stokovej sieti je vybudovaných 20 odľahčovacích komôr, ktoré odľahčujú dažďovú vodu do recipientu Trnávka.

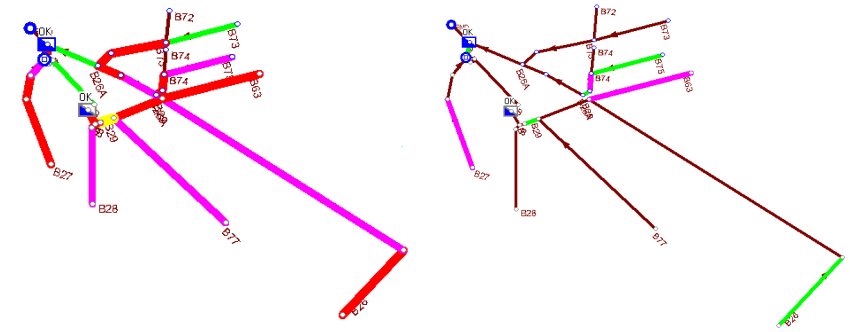
Posúdenie hydraulickej kapacity zberača B

Posúdenie hydraulickej kapacity kanalizačného zberača B bolo vykonané pomocou programu SeWaCAD. Tento softwarový nástroj sa používa pri dimenzovaní a posudzovaní jednotnej alebo delenej stokovej siete. Jedným z najdôležitejších krokov bolo určenie odtokových súčiniteľov zodpovedajúcich povrchovej úprave danej lokality. Primárnym údajom pri posudzovaní je implementácia situácie kanalizačného zberača a určenie zaťažovacích stavov. Zaťažovací stav I je charakterizovaný blokovým dažďom s periodicitou P = 5,0. Zaťažovací stav II je určený blokovým dažďom P = 0,5. Matematické vyjadrenie kriviek blokových dažďov vypočítame na základe údajov o blokových dažďoch Slovenska, ktoré stanovili Šamaj a Valovič (1973) a pomocou rovnice na výpočet výdatnosti blokových dažďov publikovanou v roku 1979 Ucikánom a Horváthom [3].

Výsledky

Pri posúdení na zaťažovací stav I sa zistilo, že z celkovej dĺžky posudzovanej siete (6 084m) je 1799,1m preťažených stôk a 4284,9 m vyhovuje posúdeniu. 13,7 % dĺžky stokovej siete je preťažená na 100 – 150% a 15,8 % dĺžky siete je preťažená na 150 – 250 %. Pri posúdení na zaťažovací stav II sa zistilo, že z celkovej dĺžky posudzovanej siete je 5660,7 m preťažených stôk a 351,2 m vyhovuje posúdeniu. Z celkovej dĺžky stokovej siete 14,3% je preťažená na 100 – 150%, 46,6 % dĺžky siete je preťažená na 150 – 250 %, 31,2 % z celkovej dĺžky je preťažená na 250 - 500% a 1,0% je preťažená na 500%.

a) b)



Obrázok 1: a) Zaťažovací stav II, b) Zaťažovací stav I
*poznámka: Hnedá čiara – vyhovujúci úsek, zelená čiara – 100 – 150% preťaženie, ružová čiara – 150-200% preťaženie, červaná čiara – 250 – 500% preťaťenie, žltá čiara - >500% preťaženie.

Záver

Vysoká miera urbanizácie spôsobuje nedostatok priepustných plôch, ktoré zabezpečujú zníženie koeficienta povrchového odtoku a maximálneho povodňového prietoku. Záverom práce bolo hydraulické posúdenie kanalizačného zberača B v záujmovej oblasti Trnava – západ. Analyzovali sa postupne dažde s periodicitou P = 5,0 a P = 0,5 v programe SeWaCAD. Následne sa vykreslil vplyv jednotlivých dažďov na preťaženosť posudzovanej stokovej siete. Pri periodicite P = 5,0 bolo 5 úsekov siete preťažených o viac ako 500% a pri periodicite P = 0,5 boli preťažené všetky úseky.

Poďakovanie

Príspevok vznikol za podpory Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-18-0203 a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV projekt č. 1/0574/19.

Literatúra

[1] Gao, B.; Gao, L.; Xu, D.; Zhang, M.; Qu, X.; Li, Y. A novel method for evaluating the potential release of trace metals associated with rainfall leaching/runoff from urban soils. Sci. Total Environ. **2019**, 664, 37–44.

[2] Cao, Q.; Yu, D.Y.; Georgescu, M.; Wu, J.G.; Wang, W. Impacts of future urban expansion on summer climate and heat-related human health in eastern China. Environ. Int. **2018**,112, 134–146.

[3] Urcikán P., Rusnák D.: *Stokovanie a čistenie odpadových vôd: Stokovanie I. Navrhovanie stokových sietí.* Bratislava : STU v Bratislave, 2011. ISBN 978-80-227-3435-6.

POSOUZENÍ ÚČINNOSTI POKROČILÝCH OXIDAČNÍCH PROCESŮ PROSTŘEDNICTVÍ TESTŮ EKOTOXICITY

Petra Procházková, Helena Zlámalová Gargošová

VUT v Brně, Fakulta Chemická, Purkyňova 464/118, Brno 612 00, ČR

Petra.Prochazkova1@vut.cz

Úvod

V poslední době je stále větším problémem při čištění odpadních vod nedostatečné odstraňování organických polutantů. Tyto látky mohou být již v malém množství toxické pro životní prostředí, a to akutně, nebo chronicky. Snahou je proto vyvíjet takové technologie, které zajistí jejich účinné odstranění. Jednou z možností je použití pokročilých oxidačních procesů. Pokročilé oxidační procesy (advanced oxidation processes, AOP) pracují na principu neselektivní oxidace zprostředkované OH radikály. Pro jejich tvorbu lze použít několik způsobů jako např. ozonace, O_3/H_2O_2 (Peroxon), UV/H_2O_2, nebo Fentonovu reakci. Cílem této práce bylo posoudit účinnost použitých pokročilých oxidačních procesů při čistění odpadní vody pomocí testů ekotoxicity.

Pokročilé oxidační procesy zahrnují několik kroků. Nejprve dochází k tvorbě silného oxidačního činidla (např. hydroxylových radikálů). Následuje reakce oxidačního činidla s organickou sloučeninou ve vodním prostředí za vzniku biologicky rozložitelných meziproduktů, jejich reakcí s oxidačním činidlem dochází k mineralizaci (za vzniku vody, oxidu uhličitého a anorganických solí) [1; 2].

Experimentální část

Pro posouzení účinnosti AOP prostřednictvím testů ekotoxicity byly odebírány vzorky odpadní vody (OV) na čistírně odpadních vod v Modřicích, a to po biologickém stupni čištění. Tato voda byla ošetřena na pilotní průtokové jednotce AOP (metoda ozonace a O_3/H_2O_2) a testována z pohledu ekotoxicity. Všechny vzorky byly odebrány do plastových nádob a po transportu do laboratoře byly zmraženy. Modelová voda s obsahem vybraných léčiv (ibuprofen, diclofenac, propranolol) byla spolu s jedním vzorkem OV upravena na cirkulační laboratorní jednotce AOP metodou UV/H_2O_2.

Ekotoxicita odebraných vzorků a laboratorně připravené modelové vody byla hodnocena pomocí dostupných testů ekotoxicity – test akutní toxicity na organismu *Daphnia magna* aThamnocephalus *platyurus*, test inhibice růstu sladkovodní rostliny *Lemna minor* a test inhibice růstu kořene rostliny *Sinapis alba*. U vzorků OV byly provedeny pouze předběžné testy, u modelové vody byly provedeny i testy základní. U vzorků ošetřených na laboratorní jednotce AOP metodou UV/H_2O_2, byly provedeny pouze testy toxicity na organismu *D. magna* a rostlině *L. minor*.

K ověření správnosti testů, kvality a citlivosti organismů byly provedeny referenční testy toxicity pomocí standardu dichromanu draselného. Všechny referenční testy byly prováděny podle stejné metodiky a za stejných podmínek jako testy se vzorky.

Výsledky a diskuze

U vzorků ošetřených na pilotní průtokové jednotce metodou ozonace a O_3/H_2O_2 nebyla u rostlinných organismů zaznamenána významná toxicita a tudíž nebylo možné vypočítat hodnoty 72 IC50, u některých vzorků byla dokonce pozorována stimulace růstu. Při testech na rostlině *L. minor* byl patrný nárůst inhibice růstu při 50% koncentraci vzorku a její následné snížení u koncentrace vzorku 100 %. Ze získaných dat nebylo možné vypočítat hodnoty 168 h IC50. Rovněž živočišné organismy vykazovaly nízkou odezvu. U metody O_3/H_2O_2 byla i při neředěném vzorku pozorována téměř nulová mortalita organismu *D. magna*, při použití ozonace pak činila maximálně 10 %. U testovacího organismu *T. platyurus* byla pozorována maximální mortalita pozorována u neředěného vzorku, a to 20 %. Testované vzorky odpadní vody ať už neošetřené, nebo ošetřené pomocí metod ozonace a O_3/H_2O_2 tedy nevykazovaly žádné, nebo pouze nízké hodnoty akutní toxicity pro vodní organismy. To mohlo být způsobeno nízkým obsahem toxických látek v ošetřované vodě.

Vzorek odpadní vody z ČOV Modřice ošetřený na cirkulační laboratorní jednotce AOP metodou UV/H_2O_2 vykazoval pro testovací organismus *D. magna* vyšší toxicitu po ošetření, než před ošetřením. To může být způsobeno vznikem toxických meziproduktů kontaminantů přítomných v odpadní vodě, případně pak vysokou dávkou peroxidu vodíku. U modelové vody došlo po ošetření metodou UV/H_2O_2 ke zvýšení akutní toxicity pro testovací organismus *D. magna*. Naopak u rostliny *L. minor* bylo po ošetření touto metodou pozorováno snížení toxicity oproti neošetřenému vzorku modelové vody.

Závěr

Při používání konvenčních čistírenských procesů nedochází k dostatečnému odstranění mnohých organických polutantů, jako jsou i látky se specifickými biologickými účinky, jako jsou léčiva. Ta se pak v nezměněné, nebo metabolizované formě dostávají do recipientu, kde mohou působit toxicky na organismy vodního prostředí. Pokročilé oxidační procesy představují metody, které umožňují jejich úplné, nebo alespoň částečné odstranění. Bylo zjištěno, že vzorky ošetřené metodou ozonace nebo O_3/H_2O_2 nevykazovaly žádný, nebo pouze malý toxický efekt pro vodní organismy. Látky s negativním dopadem buď v našich vzorcích nebyly přítomny, nebo jejich dopad na akvatický ekosystém má chronický charakter. Akutní testy neposkytují uspokojivou charakteristiku efektů vypouštěných odpadních vod na ekosystém recipientu, vhodné by proto bylo zaměřit se dále na chronické testy toxicity a testy genotoxicity, popř. testy endokrinních účinků. Po ošetření vzorků odpadní vody metodou UV/H_2O_2 došlo ke zvýšení toxicity, což mohlo být způsobeno tvorbou toxických meziproduktů, případně vysokou dávkou peroxidu vodíku.

Literatura

[1] DUŠEK, Libor. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické Listy* [online]. 2010, **104**, 846–854 [vid. 2018-05-17]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf

[2] MAZILLE, Félicien a Dorothee SPUHLER. Advanced Oxidation Processes. *Sustainable sanitation and water management* [online]. [vid. 2018-02-11]. Dostupné z: https://www.sswm.info/sswm-university-course/module-6-disaster-situationsplanning-and-preparedness/further-resources-0/advanced-oxidation-processes

POSOUZENÍ ÚČINNOSTI ÚPRAVNY PITNÉ VODY PROSTŘEDNICTVÍM EKOTOXIKOLOGICKÝCH TESTŮ A SCREENINGOVÉ ANALÝZY

Barbora Nývltová, Helena Zlámalová Gargošová

VUT v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, ČR

Barbora.Nyvltova@vut.cz

Úvod

Nedostatek pitné vody je celosvětovým problémem v důsledku znečišťování životního prostředí, čímž se zhoršuje i kvalita povrchové vody, která je technologickými procesy upravována na vodu pitnou. Z tohoto důvodu je nutné klást zvýšené nároky na účinnost těchto technologických procesů a jejich případnou inovaci. Zabezpečení kvality pitné vody pro obyvatelstvo je nutné nejen s ohledem na dodržení určitého životního standardu, ale také zejména k ochraně veřejného zdraví.

Surová voda je kontaminována různými druhy polutantů. K nejvíce obávaným anorganickým polutantům pitné vody v současné době patří arsen. Dalším značným problémem jsou vedlejší produkty vzniklé při desinfekci. Nejrozšířenějším typem desinfekce je chlorace a s ní spojené nejznámější kontaminanty trihalomethany. V neposlední řadě je zapotřebí zmínit celou řadu polutantů, jejichž množství ve vodě je velmi malé, ale přesto mohou mít při dlouhodobém účinku negativní vliv na životní prostředí. Jedná se především o léčiva, hormony a látky s hormonálními účinky [1].

Experimentální část

Pro posouzení účinnosti úpravny pitné vody byla zvolena úpravna z České republiky, která v letech 2012 – 2014 prošla rozsáhlou rekonstrukcí technologické linky. Linka je koncipována jako dvoustupňová separace. Prvním separačním stupněm je flotace, druhým stupněm je dvouvrstvá písková filtrace, tvořená 6 otevřenými pískovými rychlofiltry. Voda je dále dopravována do reakční nádrže ozonizace a pak na 4 otevřené filtry s granulovaným aktivním uhlím (GAU). Do odtokového potrubí z filtrace s GAU je zařazena jednotka UV záření. Stabilizace upravené vody se provádí dávkami oxidu uhličitého a vápenného hydrátu. Pro hygienické zabezpečení distribuované vody se dávkuje chlor, oxid chloričitý a chlorid amonný.

Hodnocení účinnosti úpravny pitné vody a jejich technologických procesů bylo provedeno prostřednictvím testů ekotoxicity, které zahrnovaly organismy ze dvou trofických úrovní (producenti, konzumenti). Představitelem producentů byl organismus ***Lemna minor***, zástupcem konzumentů byl korýš ***Thamnocephalus platyurus***. Při testech na akvatické rostlině byly sledovány inhibice růstu, chloróza a nekróza. Testy byly vyhodnoceny po 168 hodinách.

Testy na organismu *T. Platyurus* byly provedeny podle standardního operačního postupu testu Thamnotoxkit F^{TM}. Po nasazení testu o 3 paralelních stanoveních byla testovací destička umístěna do inkubátoru bez osvětlení o teplotě 25 °C po dobu 24 hodin.

Analýza hormonálních látek byla provedena pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí, kde jako iontový zdroj v hmotnostním spektrometru sloužil elektrosprej a jako analyzátor sférická iontová past. Pro chromatografickou separaci byla vybrána kolona Ascentis Express C18. Sledované analyty patří mezi časté polutanty vyskytující se v pitných vodách – Estron, Estriol, β-Estradiol, 17α-Ethinylestradiol, Diethylstilbestrol, Progesteron, Mestranol, Norethindron.

Pro každý analyt byly naměřené pětibodové kalibrační křivky a byly sledovány vybrané kvazimolekulární ionty. Analyty v reálných vzorcích byly identifikovány porovnáváním hmotnostních spekter standardů z kalibrační křivky s hmotnostními spektry analytů ve vzorcích.

Modelový vzorek, který byl připraven smícháním pracovního roztoku všech standardů, a dále i všechny odebrané vzorky byly pro izolaci analytů podrobeny SPE extrakci prostřednictvím kolonek Superclean ENVI-18, 500 mg, 6 ml. Při extrakci bylo aplikováno 1000 ml vzorku. Zásadním krokem byla eluce analytů směsí rozpouštědel. Eluát byl odpařen pod dusíkem a pak rozpuštěn v methanolu. Připravené vzorky bylo nutné před samotnou analýzou zfiltrovat přes filtry PTFE a následně přes filtry Nylon. Metoda SPE a její podmínky byly přebrány z diplomové práce Martiny Remerové [3].

Výsledky a diskuze

Na základě získaných výsledků lze říci, že toxický účinek pitných vod po všech stupních úpravy na organismus *T. platyurus* byl výraznější než účinek na rostlinu *L. minor*. Nejmenší inhibice růstu u rostliny *L. minor* byla zjištěna na vzorku vody z druhého technologického stupně, tj. za ozonizací. Nejvíce jí prospívala surová neupravená voda na přítoku s přídavkem živin. Nejnižší inhibice u organismu *T. platyurus* se projevila u vzorků vody odebrané po ozonizaci.

V surové vodě byly detekovány analyty norethindron, β-estradiol a estriol. Ve vodě po pískové filtraci byl navíc ve vysoké koncentraci detekován i 17α-ethinylestradiol. Získané výsledky potvrzují poznatky z literatury, že ozonizace je velice účinná metoda pro odstraňování škodlivých organických látek, barvy, zápachů i mikroorganismů. Analýza pitné vody, která již prošla celou technologickou linkou včetně hygienického zabezpečení, potvrdila přítomnost některých látek. V již upravené pitné vodě byly nejvyšší koncentrace analytů stanoveny pro 17α-ethinylestradiol 67,78 $ng \cdot l^{-1}$ a estriol 5,80 $ng \cdot l^{-1}$. Zvýšenou koncentraci 17α-ethinylestradiolu v upravené pitné vodě lze přisoudit jeho využívání při výrobě perorálních hormonálních antikoncepčních přípravků, které se v současnosti důsledkem jejich používání stávají známými polutanty povrchových a odpadních vod. Koncentrace ostatních sledovaných analytů se pohybovaly pod mezí detekce.

Závěr

Práce byla zaměřena na problematiku účinnosti technologických procesů úpravy pitné vody. V rámci experimentální části byly v úpravně vody v České republice odebrány vzorky surové vody a vzorky vod po všech separačních stupních, které byly podrobeny ekotoxikologickým testům a screeningové analýze. Na základě provedených ekotoxikologických testů na organismech *T. platyurus* a *L. minor* můžeme předpokládat tvorbu škodlivých chlorovaných vedlejších produktů, což se projevilo téměř 100% mortalitou organismů *T. platyurus*. Z výsledků screeningové analýzy realizované po extrakci vzorků metodou SPE pomocí přístroje HPLC/MS vyplývá, že nejúčinnější metodou pro odstranění hormonálních látek je ozonizace a chlorace.

Literatura

[1] POMYKAČOVÁ I., F. Kožíšek, D. Gari Weyessa, V. Němcová, L. Nešpůrková: Problematika arsenu v pitné vodě v České republice: Sborník konference Pitná voda 2010. Č. Budějovice: W&ET Team, 2010, s. 145-150. ISBN 978-80-254-6854-8.

[2] JÁNIŠOVÁ, M. Hormonální látky ve vodách [online]. 1. vyd. Brno: Lipka - školské zařízení pro environmentální vzdělávání, 2013 [cit. 2016-10-27]. Metodický materiál pro učitele. ISBN 978-80-87604-59-5. Dostupné z: http://www.lipka.cz/soubory/hormony--f3501.pdf

[3] REMEROVÁ, M. Využití pasivního vzorkování při analýze hormonů v pitných vodách. Brno, 2013, 83 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

PREKONCENTRAČNÍ TECHNIKY PRO STANOVENÍ RIZIKOVÝCH KOVŮ A JEJICH APLIKACE V PRAXI

Jiří Sýkora

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno

xcsykoraj@fch.vut.cz

Rizikové kovy jako jsou arzen, kadmium, měď, nikl, olovo, zinek a chrom se přirozeně vyskytují ve stopových množstvích v životním prostředí, jako součást rud, či minerálů v půdách. Antropogenní činností člověka se koncentrace těchto rizikových kovů zvyšují nejen v půdách, ale i v přírodních vodách. Problematická je i schopnost těchto kovů se poměrně snadno kumulovat v kostech, či důležitých orgánech (ledviny, játra), což může mít za následek zdravotní problémy [1].

Některé běžněji používané analytické metody, s nízkými náklady na analýzu a jejich pořízení, dosud nedosahují takových detekčních limitů, aby se daly tyto analyty stanovit přímo ve vzorku, bez jakékoliv prekoncentrace. Nejběžnější prekoncentrační techniky rizikových kovů, které se používají, jsou cloud point extraction (CPE), coprecipitation (CPT), solid phase extraction (SPE) a dispersive liquid liquid microextraction (DLLME). Prekoncentrační faktor u těchto technik se liší v závislosti na použitých činidlech, či sorbentech, které se u daných technik používají. Výše uvedené prekoncentrační techniky bývají často pracné a časově náročné na předúpravu vzorku [1].

V této práci jsou shrnuty prozatímní poznatky z vývoje prekoncentrační techniky s využitím agaru. Tato prekoncentrační technika by měla splňovat požadavky na tzv. „green chemistry“ metodu, díky které nevznikají nové nebezpečné látky, které by měly negativní vliv na životní prostředí. Zároveň by se jednalo o rychlý a levný prekoncentrační postup, který by se dal případně použít přímo v terénu (v případě přírodních vod), pro rychlý screening kontaminované oblasti rizikovými prvky. Jako analytická koncová detekční technika je testován mobilní rentgenofluorescenční analyzátor [1].

Poděkování
Tento příspěvek vznikl za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR ze specifického výzkumu č. FCH-S-19-5971.

Literatura

[1] SÝKORA, J. Studium separačních a prekoncentračních metod a jejich využití při hodnocení zátěže životního prostředí rizikovými prvky. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 50 s. Školitel Mgr. Renata Komendová, Ph. D.

SORPCIA SELÉNANU NA SYNTETICKÝ GOETHIT

Michaela Matulová, Marek Bujdoš, Martin Urík

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 so štiepnym výťažkom 0,04 %. 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 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 selénu v prípade uvoľnenia z hlbinného geologického úložiska vyhoretého jadrového paliva do životného prostredia. V našej práci sme sa venovali kinetike a termodynamike sorpcie selénanu na syntetický goethit. Goethit patrí medzi oxohydroxidy železa, ktoré sú v životnom prostredí veľmi rozšírené a majú veľký vplyv na migráciu mnohých aniónov [3]. Vďaka vynikajúcim sorpčným vlastnostiam by sa oxohydroxidy železa mohli použiť ako bariéra v geologickom hlbinnom úložisku vyhoretého jadrového paliva.

Experimentálna časť

Syntetický goethit bol pripravený metódou podľa Böhma [4]. 100 ml 1 $mol \cdot l^{-1}$ roztoku $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ a 180 ml 5 $mol \cdot l^{-1}$ roztoku KOH sme zmiešali v 2 l PE fľaši. Zmes sme doplnili do 2 l redestilovanou vodou a temperovali pri 70 °C po dobu 5 dní, pričom sme zmes premiešavali 1 – krát denne. Suspenziu sme opakovane premývali redestilovanou vodou. Zrazenina goethitu bola oddeľovaná centrifugáciou a filtráciou, až kým hodnota pH neklesla pod 5,0 a koncentrácia iónov draslíka pod 0,1 $mg \cdot l^{-1}$. Nakoniec bol pripravený syntetický goethit vysušený pri laboratórnej teplote a homogenizovaný v achátovom mlyne.

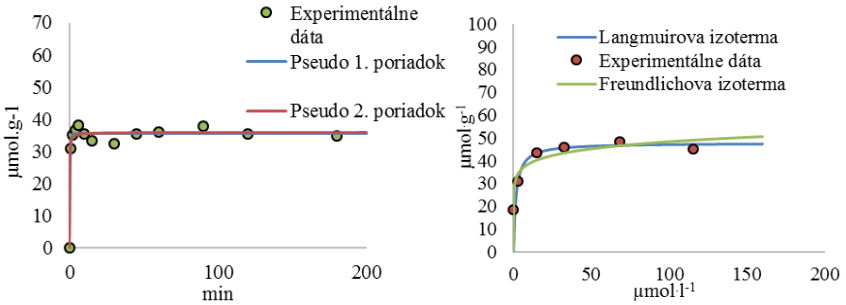
Pre stanovenie kinetiky sorpcie selénanu sme použili počiatočnú koncentráciu $c=10^{-2}$ $mol \cdot l^{-1}$. Do sklenenej kadičky s objemom 1 l sme pridali 50 ml 1 $mol \cdot l^{-1}$ KNO_3, a objem sme doplnili do 495 ml destilovanou vodou. Návažka syntetického goethitu bola 250 mg. Zmes goethitu a roztoku bola homogenizovaná na ultrazvuku po dobu 4 minút. Nasledovala úprava pH sústavy, použitím 1 $mol \cdot l^{-1}$ HNO_3 a 1 $mol \cdot l^{-1}$ KOH. Zmes sa neustále miešala pri laboratórnej teplote. Pridali sme 5 ml roztoku selénanu, roztok sme najskôr upravili na rovnakú hodnotu pH ako mala sústava, použitím 1 $mol \cdot l^{-1}$ HNO_3 a 1 $mol \cdot l^{-1}$ KOH. Vo vybraných časoch sme odoberali vzorky, ktoré boli následne podtlakovo filtrované cez filter s veľkosťou pórou 0,45 µm.

Pre stanovenie sorpčných izoteriem sme do plastových nádob navážili 25 mg goethitu a pridali roztok s rôznou koncentráciou selénanu. Vzorky boli doplnené do objemu 50 ml destilovanou vodou a pozaďovým elektrolytom 1 $mol \cdot l^{-1}$ KNO_3. Roztoky boli premiešavané na laboratórnej trepačke po dobu 24 hodín a následne centrifugované po dobu 15 minút pri 3000 otáčkach za minútu. Počiatočné pH sústavy pri sledovaní kinetiky a termodynamiky sorpcie bolo upravené na hodnotu pH=3.

Všetky vzorky boli merané metódou AAS s plameňovou atomizáciou (F AAS, Perkin Elmer 1100).

Výsledky a diskusia

Pre stanovenie kinetiky sorpcie selénanu sme použili model pseudo-prvého poriadku a model pseudo-druhého poriadku. Na základe hodnôt R^2 môžeme povedať, že kinetiku sorpcie selénanu na syntetický goethit lepšie opisuje model pseudo-prvého poriadku. Sklon kriviek (**Obrázok 1**) naznačuje, že goethit má vysokú afinitu voči iónom selénanu a zároveň je rovnováha dosiahnutá relatívne rýchlo. Experimentálne stanovená rovnovážna koncentrácia pre sorpciu selénanu na syntetický goethit bola 35,5 $\mu mol \cdot g^{-1}$, pričom modelom stanovená rovnovážna konštanta mala hodnotu 35,6 $\mu mol \cdot g^{-1}$. Hodnota pseudo-rýchlostnej konštanty pseudo-prvého poriadku bola 2,05 min^{-1}. Pri zostrojení sorpčných izoteriem (**Obrázok 1**) sme zistili na základe hodnôt R^2, že model Langmuirovej izotermy lepšie opisuje sorpciu selénanu na goethit. To znamená, že počas sorpcie sa vytvárajú energeticky homogénne sorpčné pozície. Experimentálne stanovená maximálna sorpčná kapacita pre selénan bola 45,7 $\mu mol \cdot g^{-1}$. Modelom stanovená maximálna sorpčná kapacita bola 47,7 $\mu mol \cdot g^{-1}$.



Obrázok 1 Sorpcia selénanu na goethit: kinetika sorpcie (vľavo) a sorpčné izotermy (vpravo)

Záver

Z našich výsledkov vyplýva, že sorpcia selénanu na goethite je relatívne rýchla a taktiež, že goethit vykazuje vysokú afinitu voči selénanu. Vzhľadom na výnimočné sorpčné vlastnosti, jednou z možností využitia goethitu by mohla byť súčasť v kompozitných sorbentoch alebo geochemických bariérach.

Poďakovanie
Práca bola podporená grantmi Vega 1/0164/17, 1/0146/18 a UK/69/2019.

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.

POROVNANIE KVALITY PRVÉHO SPLACHU DAŽĎOVÝCH VÔD Z URBANIZOVANÝCH ÚZEMÍ NA SLOVESNKU A SRBSKU

Ing. Ivana Marko, prof. Ing. Štefan Stanko, PhD

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Stavebná fakulta, Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Radlinského 11, 810 05,
e-mail: ivana.marko@stuba.sk, stefan.stanko@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti zadovážiť pitnú vodu pre obyvateľov v niektorých krajinách sveta je výzvou z hľadiska kvality a množstva. Hlavnou prioritou pre vodohospodárov sú veľké mestá, kde je nevyhnutné uspokojiť rastúci dopyt po pitnej vode. Urýchleným rozvojom urbanizácie a podporov miest budovať umelé krajinné prvky zabraňuje sa prenikaniu atmosférických vôd do pôdneho horizontu čo následne vedie k zníženiu výdatnosti podzemných vodných zdrojov. Pri správnom využití umelé krajine prvky môžu poskytnúť alternatívni zdroj vody prostredníctvom systému zberu (vsakovania) dažďovej vody. Efektívnym spôsobom hospodárenia s dažďovými vodami by sa mohli znížiť náklady na dopravu a úpravu pitnej vody a odpadovej vody a hlavne regulovať povodne v meste. [1,2,3]

Vyvinuté krajiny ako Nemecko, Dánsko, Holandsko, Česká republika sa snažia o podporu nového systému nakladania s dažďovými vodami. Zavádzajú zmeny v právnych a legislatívnych predpisoch, ktorými stanovujú podmienky pre vsakovanie, dočasné zdraženie a využitie dažďovej vody v meste. Pri návrhu opatrení a zariadení na hospodárenie s dažďovými vodami dôležité je poznať kvalitatívne parametre povrchového odtoku a preto sa v súčasnosti veľká pozornosť venuje kvalite prvého splachu dažďových vôd zo spevnených plôch. [1,2]

Experimentálna časť

Výber záujmových oblastí za účelom odoberania vzoriek dažďovej vody ovplyvňovalo viacero faktorov. Cieľom výskumu bolo vybrať a porovnať rôzne lokality v urbanizovaných území Jednotlivé vzorky dažďovej vody boli odoberané z cestných komunikácii a parkovísk z dôvodu predpokladu obsahu najväčšieho množstvo znečisťujúcich látok. Vo výskume sme sa zamerali na hodnotenie ukazovateľov: reakcia vody = pH, vodivosť dažďovej vody a adsorbovateľné organicky viazané halogény – AOX v zachytených dažďových vodách v jednotlivých oblastiach. Na každej odobratej vzorke sa nachádza nálepka s informáciu o mieste zachytenia prvého splachu (GPS koordináty) a času (dátum). Analýza odobratých vzoriek dažďovej vody prebiehala v laboratóriu Stavebnej fakulty STU v Bratislave na Katedre zdravotného a environmentálneho inžinierstva.

Na hodnotenie nameraných parametrov prvého splachu dažďových vôd zo spevnených plôch odobraných vo vybraných lokalitách sme použili limitné hodnoty na povrchovú vodu podľa NV SR č.269/2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. Predmetná norma udáva limitné hodnoty pre: pH – 6.0 – 8.5, AOX – 20.0 $\mu g.l^{-1}$ a vodivosť 110.0 $mS.m^{-1}$[4].

Výsledky a diskusia

Cieľom príspevku bolo analyzovať kvalitatívne parametre prvého splachu dažďovej vody z urbanizovaného územia (parkovísk a cestných komunikácii) pre záujmové lokality a následne porovnanie dosiahnutých výsledkov v daných lokalitách. Zachytenie prvého splachu dažďových vôd prebiehalo do Marca 2019 do Septembra 2019. Dokopy sme mali 14. vzoriek dažďovej vody, 5. zo Srbska, 2. z Trnavy a 9. z Bratislavy.

Tab. 1: Hodnoty nameraných parametrov prvého splachu

Vzorka č.	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Reakcia vody = pH	8,3	9,1	8,3	8,2	8,1	7,7	8,1
Vodivosť [µS.cm^{-1}]	197,8	144,1	180,1	201,0	24,4	179,0	107,7
AOX [µg.l^{-1}]	64,12	-	-	-	110,10	-	-
Vzorka č.	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**
Reakcia vody = pH	7,7	7,1	7,1	7,6	7,7	8,6	8,9
Vodivosť [µS.cm^{-1}]	212,1	133,1	124,2	135,8	178,6	86,3	92,1
AOX [µg.l^{-1}]	653,04	-	-	277,40	-	98,52	-

Na základe uvedených výsledkov možno konštatovať, že nie všetky obdraté vzorky dažďovej vody spĺňali povolené limitné hodnoty. Pri jednotlivých ukazovateľoch boli prekročené limitné hodnoty ako vidno v tabuľky 1. Na základe výsledkov je potrebný návrh záchytných objektov na redukciu pritekajúcich dažďových vôd do kanalizačných sieti záujmových oblastí.

Záver

Vo výskume sme sa zamerali na zachytenie a analýzu odtoku dažďových vôd z urbanizovaného územia z dôvodu možnosti ich infiltrovania do pôdneho horizontu. Odber prvého splachu dažďových vôd prebiehal z cestných komunikácii a parkovísk na území Slovenska a Srbska. Výskumnú prácu možno rozdeliť do dvoch častí. V prevej časti prebiehala analýza ukazovateľov ako sú reakcia vody pH, vodivosť dažďovej vody a AOX. V druhej časti výskumu sa zameriame na analýzu ťažkých kovov, CHSK a kadmium.

Nakoľko namerané hodnoty odobratých vzoriek dažďovej vody pri niektorých ukazovateľoch presahovali limitné koncentrácie, je potrebné pred infiltráciou toľkejto dažďovej vody do podložia navrhnúť záchytné nádrže a filtračné zariadenia. Tento koncept opatrený by mal priaznivý vplyv na kvalitu a dotovanie podzemných vôd v danej lokalite.

Poďakovanie

Príspevok vznikol za podpory grantu „Mladý výskumník STU“ financovaných z centrálnych zdrojov rektorátu STU v Bratislave riešeného na Katedre zdravotného environmentálneho inžinierstva Stavebnej fakulty STU v Bratislave. Táto práca bola tiež podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-18-0203 a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV projekt č. 1/0574/19.

Literatúra

[1] Angrill S., Petit-Boix A., Morales-Pinzón T., Josa A., Rieradevall J., Gabarrell X.: Urban rainwater runoff quantity and quality – A potential endogenous resource in cities. *Journal of Environmental Management*, year: 15 March 2017, Volume.189, pp.14-21. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716310064.

[2] Nosrati, K., 2017. *Identification of a water quality indicator for urban roof runoff*. Sustainability of Water Quality and Ecology 9–10, 78-87.http://dx.doi.org/10.1016/j.swaqe.2017.07.001

[3] PITTERM P.: Hydrochemie 4. aktualizované vydanie. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. 592 s. ISBN 978-80-780-701-9

[4] Nariadenie vlády Slovenskej Republiky č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.

ENERGETICKÉ ZHODNOTENIE ODPADU VZNIKNUTÉHO PRI PESTOVANÍ KUKURICE

Jana Barbušová, Miroslav Hutňan

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

email: jana.barbusova@stuba.sk

Úvod

Kukurica je krmovina, ktorá sa pestuje na území Slovenska s cieľom využitia na zrno alebo na výrobu kukuričnej siláže. Ročne sa u nás dopestuje 3 - 4 mil. ton kukurice, z toho asi 60 % tvorí kukurica pestovaná na siláž a okolo 40 % kukurica na zrno [1]. Kukuričná siláž je určená na kŕmne účely, ale jej veľká časť je používaná ako väčšinový substrát na bioplynových staniciach. Tento stav nie je trvalo udržateľný, preto je snaha o nahradenie kukuričnej siláže na bioplynových staniciach alternatívnymi substrátmi, ktoré nie sú súčasťou potravového reťazca. Takýmto substrátom by mohli byť zvyšky z poľnohospodárskych plodín, ktoré predstavujú vysoký energetický potenciál, avšak kvôli zložitej štruktúre (celulóza, hemicelulózy, lignín) je potrebné tieto materiály pred spracovaním predupraviť. Existuje mnoho vhodných metód, ako narušiť štruktúru lignocelulózového materiálu a uľahčiť jeho rozklad. V popisovanom experimente sme sa zamerali na štúdium predúpravy lignocelulózového materiálu – konkrétne kukuričného odpadu a možnosť jeho použitia ako alternatívneho substrátu na bioplynovej stanici.

Experimentálna časť

Kukuričný odpad bol predupravený za určitých podmienok a následne použitý ako substrát pri dlhodobej prevádzke laboratórneho modelu anaeróbneho reaktora. Anaeróbny reaktor s reakčným objemom 15 l bol prevádzkovaný pri teplote 37 °C za neustáleho miešania. V ňom bol spracovávaný predupravený kukuričný odpad (KO) v kombinácii s kukuričnou silážou (KS). Kukuričný odpad bol predupravený termochemicky (varom v alkalickom roztoku NaOH) v kombinácii s enzymatickou predúpravou komerčným enzýmom (Culturpur). Táto metóda predúpravy predstavuje podmienky optimalizované v práci Czölderovej [2]. Počas prevádzky sa menili podmienky v reaktore (postupne sa zvyšovalo objemové zaťaženie reaktora) a tiež zloženie dávkovaného substrátu (zvyšoval sa podiel KO, menili sa podmienky predúpravy KO), čím sme sa snažili priblížiť k podmienkam možnej reálnej aplikácie. Denne sa dávkoval do reaktora substrát a sledovala sa produkcia bioplynu. Aby sa zachovala bilancia kalu v reaktore, odoberal sa raz týždenne kal z reaktora, v ktorom sa analyzovali základné paramentre (pH, obsah celkových a organických látok v kale, CHSK, P-PO_4, N_{amon}, nižšie mastné kyseliny, rozpustené anorganické soli).

Výsledky a diskusia

Celkovú prevádzku laboratórneho modelu anaeróbneho reaktora sme rozdelili na 4 časové fázy. Popis podmienok a výsledné produkcie bioplynu počas jednotlivých fáz sú v tabuľke 1. Na začiatku prevádzkovania reaktora bola jediným substrátom kukuričná siláž, rovnako ako na mnohých bioplynových staniciach. Po 57 dňoch, kedy sa časť KS nahradila predupraveným KO v 0,5 % NaOH,

sme pozorovali nárast produkcie bioplynu v porovnaní so samotnou KS. Hoci pri predchádzajúcich jednorázových testoch a testoch rozložiteľnosti materiálu boli výsledky pri použití koncentrácie NaOH 0,25 a 0,5 % porovnateľné, rovnaký efekt nebol pri dlhodobej prevádzke pozorovaný. Pri použití nižšej koncentrácie NaOH mierne poklesla špecifická produkcia v bioplyne, avšak stále dosahovala hodnoty porovnateľné s KS (okolo 0,5 l/ g SŽ). Je zaujímavé, že použitie menšej frakcie KO, ktorú sme dosiahli mletím (fáza 3c.), malo mierne negatívny vplyv na produkciu bioplynu. V mnohých štúdiach sa dezintegrácia materiálu uvádza ako metóda predúpravy, ktorá zlepšuje rozložiteľnosť materiálu a následne aj zvýšuje produkciu bioplynu. Avšak v kombinácii s KS sa to nepotvrdilo. Počas 4. fázy sme zvýšili pomer KO:KS na 1:1. Z výsledkov vyplýva, že aj keď nahradíme polovicu KS predupraveným KO, dosahujú sa podobné produkcie bioplynu.

Tabuľka 1 Prehľad podmienok a priemernej produkcie bioplynu počas prevádzky reaktora

		doba prevádzky (d)	Bv (kg/ m^3.d)	dávka (g SŽ)	pomer KS:KO	denná produkcia (l/ d)	ŠPB (l bp/ g SŽ)
1.	**KS**	57	0,45	6,65	1:0	3,79	0,569
2.	**KS + strihaný KO (0,5 % NaOH + enzým)**	83	0,59	8,88	1:0,7	6,12	0,678
3a.	**KS + strihaný KO (0,25% NaOH + enzým)**	136	0,59	8,88	1:0,7	4,42	0,498
3b.	**KS + strihaný KO (0,25% NaOH + enzým)**	426	0,80	12,00	1:0,7	6,62	0,552
3c.	**KS + mletý KO (0,25% NaOH + enzým)**	244	0,80	12,00	1:0,7	5,65	0,471
3d.	**KS + strihaný KO (0,25% NaOH + enzým)**	118	0,80	12,00	1:0,7	5,92	0,493
4a.	**KS + strihaný KO (0,25% NaOH + enzým)**	72	0,80	12,00	1:1	5,82	0,485
4b.	**KS + strihaný KO (0,25% NaOH + enzým)**	119	1,00	15,00	1:1	7,74	0,516

Záver

Ako sa javí z výsledkov pri prevádzkovaní laboratórneho modelu anaeróbneho reaktora, predupravený kukuričný odpad by mohol byť vhodným ko-substrátom ku kukuričnej siláži. Po termochemickej predúprave s následnou aplikáciou enzýmu sa dosahovali porovnateľné hodnoty špecifickej produkcie bioplynu ako pri použití KS. Dokonca aj pri pomere 1:1 sa ŠPB pohybuje okolo 0,5 l/ g SŽ.

Poďakovanie

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektu VEGA 1/0772/16 s podporou Vedeckej grantovej agentúry Slovenskej republiky.

Literatúra

[1] Štatistický úrad Slovenskej republiky. 2017. [online]. Databáza STATdat. Dostupné na internete <http://www.statistics.sk/pls/elisw/casovy_Rad.procDlg>.
[2] Czölderová, M. 2016. Predspracovanie biologicky rozložiteľných odpadov s cieľom zvýšenia produkcie bioplynu. Dizertačná práca. Bratislava. FCHPT, STU.

ODSTRAŇOVANIE PESTICÍDOV Z VÔD ADSORPCIOU NA GRANULOVANOM AKTÍVNOM UHLÍ

Michal Marton, Ján Ilavský, Danka Barloková

Stavebná fakulta STU, Radlinského 11, 810 05 Bratislava

michal_marton@stuba.sk)

Úvod

Mikropolutanty môžu byť klasifikované do rôznych skupín ako sú chlórované parafíny, pesticídy, organofluórové zlúčeniny, produkty dennej hygieny, farmaceutiká, antibiotiká a drogy. Infiltrácia týchto mikropolutantov do zdrojov podzemných vôd môže spôsobiť vážne problémy pre živé organizmy vrátane ľudí. Na ich odstraňovanie sa preto používajú rôzne procesy ako sú adsorpcia, pokročilé oxidačné procesy alebo membránové procesy. [1] Pesticídy sú jedny z najpoužívanejších látok v poľnohospodárstve, ktoré sa používajú proti škodcom, ktorých môžeme rozdeliť do rôznych skupín ako sú buriny, hmyz, hlodavce, huby a ďalšie. Pesticídy sú zmesou látok, ktoré sú namiešané pre ich najlepší účinok proti špecifickým škodcom. Je to zmes aktívnej látky a prídavných látok, ktoré zabezpečujú jej zvýšený účinok. Pod pojmom aktívna zložka rozumieme látku, ktorá je špecificky zameraná na ničenie konkrétneho škodcu. Prídavné látky nazývame inertné zložky, ktoré sú niekedy viac toxickejšie ako samotná aktívna zložka. Preto patria pesticídy medzi látky, ktoré predstavujú nebezpečenstvo pre živé organizmy a ľudí. [2] Adsorpciou na aktívnom uhlí môžeme dosiahnuť požadovaný účinok odstránenia týchto látok z vody. Medzi najpoužívanejšie adsorbenty patrí aktívne uhlie, teda inak aj neopracovaná forma grafitu. Ale od uhlia sa líši svojou pórovitou štruktúrou. Je to veľmi dobrý sorpčný materiál, ktorý je neselektívny a teda dokáže na seba viazať široké spektrum zlúčenín. Jeho pórovitá štruktúra je tvorená trhlinami, puklinami, škárami a pórmi. Vďaka jeho grafitovému atómovému usporiadaniu má tento materiál veľkú adsorpčnú plochu. Veľkosť plochy môže dosahovať až 1000 m2/g, čo si možno predstaviť, že 3 g aktívneho uhlia majú veľkosť aktívnej plochy rovnú ploche futbalového ihriska. Aktívne uhlie môže byť vyrobené z rôzneho materiálu, kde sa podľa spôsobu výroby líšia jeho vlastnosti a schopnosť adsorpcie. Medzi najpoužívanejšie materiály na výrobu aktívneho uhlia sa používajú kokosové škrupiny, uhlie a drevo[3]. Granulované aktívne uhlie (GAC) má veľkosti častíc v rozmedzí od 0,2 do 5 mm. Sú to nepravidelne tvarované častice vytvorené mletím a preosievaním. Táto forma uhlia sa používa na adsorpciu kvapalín aj plynov. Výhodou tejto formy je jeho možnosť regenerácie, ktorá prebieha najčastejšie pri vysokej teplote. Pri tomto procese sa z pórov aktívneho uhlia uvoľňujú naviazané látky [4].

Experimentálna časť

Experimentálna časť výskumu je momentálne zameraná na adsorpciu vo vsádzkovom reaktore. Skúmané budú dva druhy granulovaného aktívneho uhlia a to Norit 1240 a Filtrasorb 400. Modelová voda o objeme 5 l bola pripravená z pitnej vody, ktorú sme odobrali z kohútika. Bol do nej pridaný roztok štandardov pesticídov o objeme 50 ml s koncentráciou 100 ng/ml. Štandardy boli zakúpené od firmy ALS, ktorá sa prisľúbila aj s ponukou stanovenia našich vzoriek pomocou kvapalinovej chromatografie. Do sklenených fľašiek o objeme asi 350 ml sme pridali 200 ml modelovej vody. Následne bolo navážených 200 mg aktívneho uhlia do každej fľašky. Tieto nádoby boli potom pravidelne premiešavané a vzorky z nich boli odoberané v časových intervaloch 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4 a 6 h. Vzorky sa odoberali do sklenených vialiek o objeme 40 ml, kde bol

predpripravený konzervačný roztok. Tieto vialky boli taktiež zabezpečené firmou ALS. Následná analýza bude prebiehať v akreditovanom laboratóriu ALS, ktoré pomocou extrakcie a kvapalinovej chromatografie.

Výsledky a diskusia

Pri týchto experimentoch očakávame, že účinnosť adsorpcie na vybraných granulovaných aktívnych uhliach sa bude pohybovať v intervale od 20 do 80%. Tento interval odhadujeme na základe preštudovaných experimentálnych pokusov, ktoré sa vykonávali v zahraničí a boli publikované vo vedeckých časopisoch. [5], [6], [7], [8] Výber týchto druhov granulovaných aktívnych uhlí bol zapríčinený hlavne ich dostupnosťou na našej fakulte. Cieľom tejto práce je na vsádzkových reaktoroch overiť účinnosť týchto sorpčných materiálov a následne navrhnúť aj prietokové systémy, na ktorých budú ďalej sledované, merané a porovnávané ich sorpčné vlastnosti.

Záver

Ako bolo spomenuté, pesticídy sú zdraviu škodlivé látky, ktoré treba z pitných a ostatných typov vôd odstraňovať. Z tohto dôvodu sme sa zamerali na adsorpciu, ktorá je veľmi výhodný proces separácie týchto látok od vody. Skúmali sme dva druhy aktívneho uhlia, kde sme porovnávali ich sorpčné vlastnosti a účinnosť odstraňovania v rôznych časových intervaloch. Jednotlivé experimenty prebiehali vo vsádzkovom systéme ale budúcim cieľom je skúmať aj ich použitie v prietokovom systéme.

Poďakovanie
Článok bol pripravený za podpory projektu APVV-15-0379 na financovanie jednotlivých stanovení a meraní pesticídov.

Literatúra

[1] Rodríguez-Chueca J., Laski E., García-Canibano C., Martín de Vidales M.J., Encinas Á., Kuch B., Marugán J. Micropollutants removal by full-scale UV-C/sulfate radical based Advanced Oxidation Processes. Science of the Total Environment, 2018, 630, s.1216-1225. 0048-9697

[2] Rosenfeld P.E., Feng L.G.H. (2011). Risk of Hazardous Wastes. Elsevier Inc., USA
Sjerps R.M.A., Kooji P.J.F., Loon A., Van Wezel A.P. Occurrence of pesticides in Dutch drinking water sources. Chemosphere. 2019. 234, s. 510-518. 0045-6535

[3] Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon. Elsevier Science & Technology Books. 2006.

[4] Edzwald J.K. et al. Water Quality & Treatment: A Handbook of drinking Water, Sixth Edition. American Water Works Association. 2011. USA, ISBN 978-0-07-163011-5

[5] Areerachakul N., Vigneswaran S., Ngo H.H., Kandasamy J. Granular activated carbon (GAC) adsorption photocatalysis hybrid system in the removal of herbicide from water. Separation and Purification Technology. 2007. 55, p. 206-211. 1383-5866

[6] Derylo-Marczewska A., Blachnio M., Marczewski A. W., Seczkowska M., Tarasiuk B. Phenoxyacid pesticide adsorption on activated carbon – Equilibrium and kinetics. Chemosphere, 2019, 214, s.349-360. 0045-6535

[7] Salman J. M., Hameed B. H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. Desalination. 2010. 256. s.129-135. 0011-9164

[8] Fengyue S., Xue L., Changsheng L., Meng Y., Bingjie Z., Jianli W., Yongqiang M., Zemin L., Mingshan J. Mesoporous activated carbon from starch for superior rapid pesticides removal. International Journal of Biological Macromolecules. 2018. 121. s.806-813. 0141-8130

ANALÝZA SÚČASNÉHO STAVU A NÁVRH NOVÉHO ZBERNÉHO DVORA V OBCI MIEROVO

Ing. Gergely Rózsa, prof. RNDr. Ivona Škutétyová,PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Stavebná fakulta, Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Radlinského 11, 810 05Bratislava

gergely.rozsa@stuba.sk, ivona.skultetyova@stuba.sk

Úvod

V dnešnej dobe sa stretávame s rôznymi typmi znečistenia, ktoré sa v rámci sveta vyskytujú v rôznych rozsahoch a formách. Aby sme zabránili, respektíve predchádzali týmto znečisteniam životného prostredia je potrebné zaviesť určité opatrenia.

Program odpadového hospodárstva svojou hierarchiou pomáha nájsť to najlepšie riešenie, čo sa týka nakladaní s odpadom. Jeho celková myšlienka spočíva v tom, ako predchádzať vzniku odpadov, čo by malo byť prvoradou prioritou odpadového hospodárstva. Opätovné použitie a recyklácia materiálov by sa mali uprednostňovať pred energetickým zhodnocovaním odpadov, ak je to z environmentálneho, technického a ekonomického hľadiska možné a vhodné. [1]

Na separovaný zber väčšina miest už ponúka pre svojich obyvateľov možnosť odnášanie určitých druhov odpadu na zberné dvory. Zákon č. 79/2015 o odpadoch definuje zberný dvor (§ 80 ods. 6) ako zariadenie na zber komunálnych odpadov a drobných stavebných odpadov zriadené obcou alebo združením obcí a prevádzkované obcou, združením obcí alebo osobou, ktorá má uzatvorenú zmluvu s obcou alebo združením obcí na túto činnosť. [2]

Experimentálna časť

Analyzovaná obec – Mierovo sa nachádza v južnej časti Slovenska na území Žitného ostrova, ktorá patrí medzi chránené vodohospodárske oblasti. Na riešenom zbernom dvore môžu miestni obyvatelia bezplatne uložiť biologicky rozložiteľný komunálny odpad, konáre, polystyrén, tvrdé plasty a za určitý miestny poplatok drobný stavebný odpad.

Na základe analýzy súčasného stavu zberného dvora, môžeme konštatovať, že zberný dvor je v nevyhovujúcom stave, má negatívne vplyvy na okolité prostredie a prírodu, ako je hlučnosť, vibrácie a zvýšená prašnosť v ovzduší. Väčšina z týchto negatívnych vplyvov vo väčšej alebo menšej miere vyplýva z manipulácie s odpadom na nespevnenej ploche. Navyše nakladanie s odpadom na nespevnenej ploche môže viesť ku kontaminácií pôdy či podzemnej vody. Areál zberného dvora nie je oplotený ani strážený, čo umožňuje vstup do areálu zberného dvora akejkoľvek osobe bez povolenia a ukladať aj iné druhy odpadov, na aké je zberný dvor určený.

Výsledky a diskusia

Na základe vykonanej analýze sme vytvorili návrh nového zberného dvora v obci Mierovo. Areál zberného dvora bude plne oplotený, vedľa oplotenia bude vysadená izolačná zeleň, ktorá zabezpečí možné šírenie hluku počas prevádzky zberného dvora, ako aj rozptylu prachových častíc počas manipulácie s odpadom.

Plochy areálu na zbernom dvore po úprave budú spevnené, použitý bude železobetón o hrúbke 220 mm. Ochrana podzemnej vody, bude zabezpečená odvodnením dažďových vôd pomocou

dažďových vpustov. Spevnené plochy budú vyspádované smerom k vpustom, pričom každý vpust bude mať zabudovaný odlučovač ropných látok. Zachytená dažďová voda bude odvádzaná do verejnej kanalizácie, keďže z hľadiska ochranného pásma sa neodporúča jej vsakovanie.

V rámci zberného dvora bude možné uložiť a dočasne skladovať v kontajneroch alebo na vyhradenej ploche nasledovné druhy odpadov: papier a lepenka, sklo, plasty, vyradené zariadenia obsahujúce chlórfluórované uhľovodíky, vyradené elektrické a elektronické zariadenia, kovy, objemný odpad, biologicky rozložiteľný odpad, drobný stavebný odpad, zmiešané obaly (TetraPak) a v eko-sklade budú hlavne ekologicky škodlivé látky a odpady, ako napríklad: jedlé oleje a tuky, žiarivky, akumulátory a batérie a iný odpad obsahujúci ortuť.

Odpady v zbernom dvore budú zhromažďované na presne vymedzenom priestore, triedené podľa druhov komunálnych odpadov, do vopred na to určených, označených kontajnerov prípadne zberných plôch. Skladovanie takto vytriedených odpadov v zbernom dvore bude až dodoby naplnenia kontajnerov a zberných plôch, maximálne však po dobu jedného roka.

Záver

Cieľom práce bolo zlepšenie súčasného stavu odpadového hospodárstva a zabezpečenie lepších podmienok triedeného zberu komunálnych odpadov pre obyvateľov obce Mierovo a tým aj zníženie vyprodukovaného množstva komunálnych odpadov, ktoré by inak skončili na skládke odpadov.

V konečnom dôsledku môžeme konštatovať, že navrhovaný zberný dvor bude mať minimálny negatívny vplyv na životné prostredie a bude pomáhať predchádzaniu kontaminácie pôdy a podzemnej vody.

Literatúra

[1] ČERMÁK, O. ODPADOVÉ HOSPODÁRSTVO - Spôsoby zberu a odstraňovania odpadov. Bratislava: Vydavateľstve STU, Bratislava, 2007. ISBN 978-80-227-2662-7.
[2] Zákon č. 79/2015 Z. z. zo 17. marca 2015 - Zákon o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov

HYDRODYNAMICKÉ SIMULÁCIE PRÚDENIA KVAPALINY NA OBJEKTE STOKOVEJ SIETE

Ing. Marek Šutúš, prof. Ing. Štefan Stanko, PhD., Ing. Jaroslav Hrudka, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Stavebná fakulta, Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Radlinského 11, 810 05 Bratislava

marek.sutus@stuba.sk, stefan.stanko@stuba.sk, jaroslav.hrudka@stuba.sk

Úvod

CFD (Computational Fluid Dynamics) je skratka pre modernú výpočtovú metódu. Táto metóda nám pomocou softwéru ponúka rôzne spôsoby modelovania a výpočtov, ktoré si následne vie užívateľ vybrať podľa problematiky, ktorú rieši v danom projekte. Preto táto výpočtová technika nenašla uplatnenie len vo vodohospodárskom, ale aj v strojárskom, automobilovom a leteckom priemysle.

Ako objekt na stokovej sieti som si vybral odľahčovaciu komoru, pretože jej správna funkčnosť priamo ovplyvňuje kvalitu životného prostredia v recipiente. Na predlohu svojho modelu som použil odľahčovaciu komoru, ktorá sa nachádza v Banskej Bystrici, v mestkej časti Rudlová.

Úlohou odľahčovacej komory je rozdelenie pritekajúcich zmiešaných odpadových vôd Qv na prípustný prietok zmiešaných odpadových vôd Qč do ČOV a na odľahčovaný prietok Qp do recipientu. Pokiaľ hladina prietoku zmiešaných plôch v odľahčovacej komore nadosahuje úroveň prepadovej hrany, celý prietok zmiešaných vôd smeruje na ČOV. Ak hladina prítoku prekročí úroveň priepadovej hrany, prietok sa rozdelí – časť odteká na ČOV a časť odteká odľahčovacím výustom do recipientu. Čím vyššia je hladina v prítokovej stoke, tým sa zväčšuje odtok zmiešaných vôd do recipentu ale zvyšuje sa aj odtok do ČOV ako následok narastania prepadovej výšky.[1]

Experimentálna časť

ANSYS CFD obsahuje riešič ANSYS Fluent, ktorý poskytujú reálne simulácie 2D aj 3D prúdenia kvapalín a plynov. Výsledky zobrazujú priebeh prúdenia, tlakov a teplôt s možnosťou ich animácie, zobrazenia maximálnej a minimálnej hodnoty, zobrazenia v špecifickom reze, zobrazenia prúdnic. ANSYS CFD je integrovaný do prostredia ANSYS Workbench - platforma určená pre efektívny a flexibilný pracovný postupy. Disponuje CAD asociativitou a výkonnými funkciami pre modelovanie geometrie a tvorby siete. Integrovaný správca parametrov umožňuje jednoducho vykonať parametrickou analýzu. ANSYS Workbench umožňuje jednoducho prepojiť analýzy a riešiť združené úlohy. Vytvorenie výpočtového modelu:

1. Vytvorenie 3D modelu v softvéri SpaceClaim
2. Vytvorenie výpočtovej siete tzv. mesh-u
3. Zadanie okrajových podmienok

Po zadaní okrajových podmienok som zvolil 4 scenáre s rôznou kombináciou prítokových rýchlostí a použitia hrablíc.

Výsledky

V simuláciách boli porovnávané rýchlosti prúdenia. Merania sa robili na výtoku na ČOV, hrabliciach (prepadovej hrane) a výtoku. V každej simulácii sa meralo v bodoch s rovnakými súradnicami.

	Simulácia č. 1			**Simulácia č. 2**			**Simulácia č. 3**			**Simulácia č. 4**		
	Rýchlosť [m.s^{-1}]											
	2 m.s^{-1}			0.5 m.s^{-1}			2 m.s^{-1}			0.5 m.s^{-1}		
t [s]	ČOV	Hrab-lice	Výtok	ČOV	Hrab-lice	Výtok	ČOV	Hrab-lice	Výtok	ČOV	Hrab-lice	Výtok
5	0.95	-	-	0.31	-	-	0.04	-	-	-	-	-
15	1.00	1.56	-	0.04	-	-	0.45	0.86	-	0.05	-	-
35	1.03	1.55	2.33	0.20	0.02	-	0.47	0.87	0.85	0.08	0.04	-
50	1.03	1.55	2.30	0.20	0.08	-	0.47	0.85	0.83	0.09	0.05	-

Záver

V práci som sa zaoberal matematickým modelom a 3D modelovaním reálnej odľahčovacej komory v Banskej Bystrici. Jadrom práce sú hydrodynamické simulácie prúdenia v programe Ansys Fluent. Vybral som si dva zaťažujúce stavy ktoré odpovedajú extrémnemu zaťaženiu s prítokovou rýchlosťou v = 2 m.s^{-1} a bežnej prevádzke s prítokovou rýchlosťou v = 0,5 m.s^{-1}. V simuláciách porovnával vplv vtokovej rýchlosti a použitia hrablíc.

Literatúra

[1] Urcikán P., Rusnák D.: Stokovanie a čistenie odpadových vôd, Stokovanie II, Vydavateľstvo STU Bratislava, 2008.

BIOEXTRAKCIA ARZÉNU VIAZANÉHO NA OXIDOCH MANGÁNU

Bence Farkas[1], Marek Bujdoš[1], Hyunjung Kim[2], Martin Urík[1]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká Fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika;
[2] Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University, 567, Baekie-daero, Deokjin-gu, Jeonju, 54896 Jeonbuk, Kórejská republika

farkas62@uniba.sk

Úvod

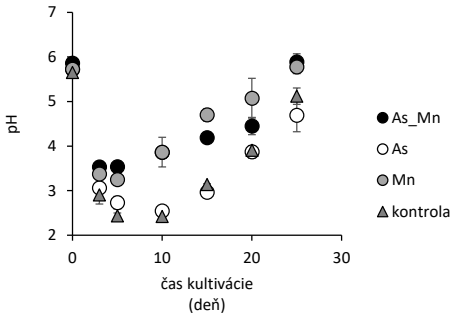
Mikroskopické vláknité huby patria do skupiny organizmov, ktoré svojou aktivitou významne prispievajú k zmenám foriem vystupovania rôznych prvkov, vrátane mangánu. Mangán je druhým najrozšírenejším prechodným kovom na Zemi a v životnom prostredí sa najčastejšie vyskytuje v oxidačnom stupni +II, +III a +IV [1]. Jeho oxidy, hydroxidy a oxohydroxidy sú reaktívne minerálne fázy, ktoré majú dôležitú úlohu v biogeochemických cykloch rôznych prvkov. Patria medzi najsilnejšie oxidanty nachádzajúce sa v prírodnom prostredí [1,2]. Sú to tiež prírodné geochemické bariéry, ktoré vďaka schopnosti účinne adsorbovať a imobilizovať kovy a polokovy v rôznych prostrediach, ovplyvňujú mobilitu rôznych rizikových prvkov, vrátane arzénu [3]. Migrácia arzénu v životnom prostredí je priamo ovplyvnená geochemickými bariérami mangánu. V prírode sa vyskytujúce formy mangánu však ľahko podliehajú mikrobiálnym transformáciám [4] a v konečnom dôsledku tie transformácie môžu ovplyvniť aj mobilitu arzénu.

Experimentálna časť

Ako substrát pre viazanie arzénu sme využili minerál hausmannit ($Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$). Hausmannit (0,25 g) bol rozsuspendovaný do sterilného živného média (Sabouraud; HiMedia) s objemom 50 mL obohateného o 0,5 mL roztoku $Na_2HAsO_4.7H_2O$ (Merck, Nemecko) s koncentráciou približne 1000 $mg.L^{-1}$ v 100 mL Erlenmeyerových bankách. Suspenzie sme následne inokulovali spórami huby *Aspergillus niger* v aseptických podmienkach. Získané inokulované suspenzie sme nechali staticky kultivovať 25 dní pri 25 ºC v tme. V roztokoch médií sme stanovili pH. Vo filtrátoch živných médií a nerozpustnom zvyšku substrátu sme stanovili koncentrácie celkového arzénu a mangánu metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (Perkin-Elmer, model 1100), resp. hmotnostným spektrometrom s indukčne viazanou plazmou (Perkin-Elmer, model ELAN 6000).

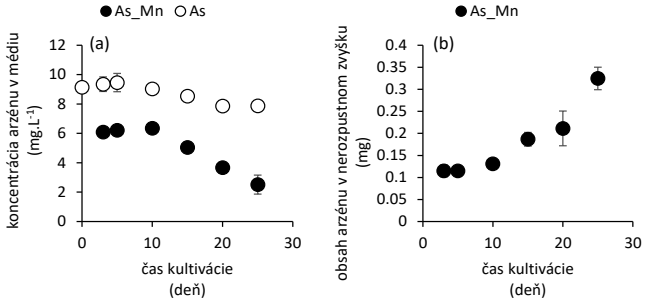
Výsledky a diskusia

Z **Obr. 1** je zrejmé, že mikroskopická vláknitá huba vylučovaním kyslých extracelulárnych metabolitov významne znižuje pH v kultivačnom systéme v prvých rastových fázach, pravdepodobne za účelom sprístupnenia živín [4]. Túto acidifikáciu však prítomnosť mangánu v médiu zmierňuje, kým arzén na tento dej štatisticky významný vplyv nemá. V nasledujúcich rastových fázach dochádza k zvyšovaniu pH, čo pravdepodobne súvisí so zintenzívnením metabolizácie aminokyselín, v dôsledku čoho vznikajú alkalické metabolity.



Obr. 1. Zmeny pH živného média počas statickej kultivácie *A. niger* v prítomnosti hausmannitu, resp. arzénu. Kontrola indikuje rast mikroskopickej huby bez prítomnosti oxidov mangánu a arzénu.

Kým koncentrácia mobilnej frakcie arzénu v živnom médiu bez prítomnosti mangánu klesá len mierne a pravdepodobne súvisí s postupnou bioakumuláciou arzénu biomasou mikroskopickej huby, prítomnosť mangánu vyvolá významnejší úbytok v koncentrácii jeho mobilnej frakcie (obr. 2). To pravdepodobne súvisí biotransformáciou hausmannitu hubou, v dôsledku ktorej arzén koprecipituje z roztoku s novými biogénnymi fázami mangánu.



Obr. 2. Zmeny koncentrácie arzénu v živnom médiu a v nerozpustnom zvyšku počas statickej kultivácie mikroskopickej vláknitej huby *A. niger*.

Záver

Naše výsledky potvrdili, že mikroskopická vláknitá huba *A. niger* vyvoláva transformácie oxidov mangánu, čo nepriamo vplýva na migráciu arzénu, keďže v dôsledku vzniku nových minerálnych fáz sa významne zvyšuje podiel imobilizovaného arzénu v tuhých zmesných fázach oxidov mangánu a jeho biogénnych foriem.

Poďakovanie

Práca bola podporená Univerzitou Komenského v Bratislave grantom UK/104/2019 a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. SK-KR-18-0003.

Literatúra

[1] Tebo, B. M., Bargar, J. R., Clement, B. G. Annu. Rev. Earth Pl. Sc. **2004**, 287-328.
[2] Goldberg, E. D. J. Geol. **1954**, 62, 249-265.
[3] Suda, A., Makino, T. Geoderma. **2016**, 270, 68-75.
[4] Sayer, J. A., Kierans, M., Gadd, G.M. FEMS Microbiol. Lett. **1997**, 154, 29-35.

PESTICÍD – TOXICKÝ POMOCNÍK

Oľga Čižmárová, Ján Derco

Slovenská technická univerzita, FCHPT, OEI, Radlinského 9, 812 37Bratislava

oli.cizmarova@gmail.com

Úvod

Od polovice 50. rokov 20. storočia používanie pesticídov každý rok nepretržite stúpa, takže celkové množstvo používaných účinných zložiek pesticídov sa teraz pohybuje na hodnote okolo 2,5 milióna kilogramov ročne. Pesticídy spolu s hnojivami zohrávajú v poľnohospodárstve ústrednú úlohu a prispievajú k zvyšovaniu celosvetovej výroby potravín, majú však aj závažný negatívny vplyv na životné prostredie. Nadmerné používanie pesticídov môže viesť k ničeniu biodiverzity. Mnoho vtákov, vodných organizmov a zvierat je ohrozených škodlivými dopadmi nadmerného používania pesticídov.

Táto práca sa venuje štúdiu toxicity vybraných pesticídov z vôd (povrchových, podzemných a odpadových), kde sú prítomné v nízkych koncentráciách. Medzi vybrané pesticídy patria organochlórovaný pesticíd lindán, chlóracetoanilidový herbicíd alachlór a chlórtriazínový herbicíd atrazín. Všetky tieto látky sú na zozname sledovaných prioritných látok v Smernici 2013/39/EÚ. Ich negatívny dopad na životné prostredie (perzistentné a biologicky nedegradovateľné látky) a ľudské zdravie je dokumentovaný v mnohých prácach autorov celého sveta. Tieto látky sú karcinogény, mutagény, a tiež sa radia k endokrinným disruptorom a rizikovým faktorom životného prostredia (epidemiologické štúdie porúch autistického spektra).

Alachlór

Alachlór (2-chloro-N-(2,6-dietylfenyl)-N-(metoxymetyl)acetamid), ktorý patrí medzi chlóracetanilidové herbicídy, je za normálnych podmienok biela tuhá látka bez zápachu. Alachlór, s obchodným názvom Lasso sa používa pri kontrole tráv a buriny v kukurici, arašidoch, sóji a iných plodinách. Alachlór je druhý najčastejšie používaný herbicíd v USA. V roku 1990 bolo použitých vyše 22 000 ton tohto pesticídu. Herbicídne účinky alachlóru sa prejavujú dvoma mechanizmami: alachlór obmedzuje schopnosť rastliny produkovať rastové proteíny, a tiež narúša nárast dĺžky koreňov [1].

Atrazín

Atrazín alebo 2-chlór-4-etylamino-6-izopropyl-amino-1,3,5-triazín je herbicíd, ktorý patrí do skupiny substituovaných triazínov. Atrazín sa používa na kontrolu listnatých a trávnatých burín v kukurici, ciroku, cukrovej trstine, ananáse, vianočných stromčekoch a iných plodín, a pri výsadbách ihličnatých lesov. Používa sa tiež ako neselektívny herbicíd na neobrábaných priemyselných pozemkoch a na neosiatych poliach (úhoroch) [2].

Lindán

Lindán (γ-hexachlórcyklohexán) je organochlórový pesticíd, ktorý patrí do skupiny perzistentných organických polutantov (POP). Vďaka nízkej rozpustnosti vo vode, vysokej stabilite a vplyvom chlóru, obsiahnutom v jeho štruktúre, je veľmi ťažko degradovateľný a v životnom prostredí dochádza k jeho následnej akumulácii. Odhaduje sa, že medzi rokmi 1950 a 2000 bolo použitých asi 600 000 ton lindánu, a na celom svete existuje približne 1,7 až 4,8 milióna ton reziduí γ-HCH [3].

Pesticídy ako endorinné disruptory

Podľa definície Svetovej zdravotníckej organizácie (WHO) sú endokrinné disruptory (EDs) exogénne látky, ktoré pozmeňujú funkciu endokrinného systému, čo sa prejavuje nepriaznivými účinkami na zdravie intaktného organizmu, jeho potomstva alebo (sub)populácií. Atrazín, jeden z najbežnejšie používaných herbicídov na svete, ovplyvňuje reprodukčný systém rôznych živočíšnych druhov, napr. obojživelníky v dospelom a larválnom štádiu, mladé ryby, aligátory a peripubertálne samce a samice potkanov. Mechanizmu endokrinných účinkov atrazínu nie je doposiaľ popísaný, prepokladá sa však, že atrazín vykazuje estrogénnu aktivitu v rakovinových bunkách vaječníkov cez G-proteínový receptor 30 [4]. Lindán, ako hormonálne aktívny organochlórovaný pesticíd podlieha veľkým regulačným tlakom po celom svete. Estrogénne vlastnosti lindánu sa preukázali vo viacerých systémoch, napr. pri produkcii vitellogenínu (proteín vo vaječnom žĺtku) a zonaradiata (proteín vaječných škrupín), a v primárnych hepatocytoch (bunky pečene) lososa atlantického. Lindán poškodzuje ľudské spermie už pri veľmi nízkych koncentráciách

Rizikové faktory prostredia

Epidemiologický výskum navrhol veľa možných environmentálnych spúšťačov a genetika zas génov asociovaných s PAS (poruchy autistického spektra). V práci Cartera a Blizarda [5] bolo vybraných 206 génov náchylnosti na autizmus z databázy Autworks a bolo skúmaných viac než milión rôznych interakcií medzi týmito génmi a chemikáliami asociovanými s etiológiou PAS. Mnoho skúmaných látok ako napríklad: benzo(a)pyrén, ťažké kovy, valproát, acetaminofén, SSRI, kokaín, bisfenol A, ftaláty, polyhalogenované bifenyly, retardéry horenia, zložky benzínu, terbutalín, oxytocín vykazovalo vysoký stupeň afinity ku PAS asociovaným génom, a okrem nich aj relevantné endogénne látky ako retinoidy, pohlavné steroidy, tyroxín, melatonín, folát, dopamín a serotonín.

Záver

Lindán, alachlór a atrazín patria do skupiny chlórovaných pesticídov, ktoré sú ľahko akumulované v životnom prostredí a ťažko biologicky degradovateľné. Tieto látky vykazujú genotoxické účinky a patria do skupiny endokrinných disruptorov. Z uvedených dôvodov vyplýva potreba vyvíjať a aplikovať nové degradačné postupy. Perspektívnymi procesmi na degradáciu tohto typu znečistenia sú pokročilé oxidačné procesy (AOPs) a procesy ozonizácie.

Poďakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0656-12 a grantom STU „Program pre podporu mladých výskumníkov“ s názvom Odstraňovanie vybraných mikropolutantov kombinovanými procesmi č.1611.

Literatúra

[1] Rosenfeld, P. E.; Feng L. G. H. Risk Hazard. Wastes – Pesticides **2011**, Elsevier Inc.

[2] Meister R. T. Farm. Chem. Handbook 1992, Meister Publishing Company, Willoughby, Ohio. ISSN 0430-0750.

[3] Pannu R.; Kumar D. Process optimization of γ-Hexachlorocyclohexane degradation using three novel *Bacillus sp*. Strains. Biocat. & Agricult. Biotech. **2017**, 11, 97-107.

[4] Kucka M.; Pogrmic M. K.; et al. Atrazine acts as endokrinne disrupter by inhibiting cAMP-specific phosphodiesterase-4. Tox. & App. Pharmac. **2012**, 265, 19-26.

[5] Carter C. J.; Blizzard R. A. Autism genes are selectively targeted by environmental pollutants including pesticides, heavy metals, bisphenol A, phtalates and many other in food, cosmetics or household products. Neurochem. International **2016**, 101, 83-109.

Technológie spracovania a ochrany dreva a papierových nosičov informácií

REOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA HYDROGÉLOV NA BÁZE ALBUMÍNU A HYALURONANU

Pavla Hájovská[1,2,a], Martin Chytil[2,3], Michal Kalina[2]

[1]Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
[2]Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika
[3]Unipetrol RPA, s.r.o. – Polymer Institute Brno, Tkalcovská 36/2, 656 49 Brno, Česká republika

[a]pavla.hajovska@stuba.sk

Úvod

Albumín (BSA) a hyaluronan (HA) sú biokompatibilné, biodegradovateľné, endogénne polyméry s potenciálom pre použitie v biomedicíne. [1,2]

S koncentráciou 35 — 50 g/l je BSA najhojnejšie zastúpeným proteínom krvnej plazmy. Reťazec BSA pozostáva z 583 aminokyselinových zvyškov, obsahuje 17 disulfidických mostíkov a jednu voľnú thiolovú skupinu. BSA je veľmi rozpustný proteín, odolá zahrievaniu na 60°C po dobu 10 hodín, je stabilný pri pH 4 — 9, pričom izoelektrický bod je pri pH 5,1. [1]

HA je glykosaminoglykán, ktorého reťazec je tvorený opakujúcimi sa jednotkami glukurónovej kyseliny a N-acetylglukozamínu, ktoré sú spojené striedajúcimi sa beta-1,4 a beta-1,3 glykozidickými väzbami. Jednou z významných vlastností vysokomolekulového hyaluronanu je asociácia molekúl a stérické interakcie vedúce k vzniku viskoelastických sietí. [3]

Hydrogély pripravené z prírodných polymérov v praxi nachádzajú široké uplatnenie, avšak je stále zrejmejšie, že gély pozostávajúce iba z jedného polyméru nemôžu splniť všetky požiadavky kladené na materiál a jeho vlastnosti. [4] Za účelom zlepšenia vlastností gélov sú tak pripravované nové materiály založené na kombinácii dvoch alebo viacerých polymérov. [4,5]

Cieľom tejto práce bolo prostredníctvom reologických oscilačných testov charakterizovať proces gelácie a vlastnosti samotných gélov. Študovaný bol vplyv koncentrácie, zloženia, iónovej sily, pH a rozdielnej molárnej hmotnosti HA.

Experimentálna časť

Roztoky BSA, prípadne zmesné roztoky HA+BSA o príslušnej koncentrácii a hmotnostnom pomere HA : BSA boli pripravené rozpustením práškového polyméru v deionizovanej vode (roztoku NaCl, prípadne v pufri) a boli ponechané miešať po dobu 24 hodín. Gély boli pripravené umiestnením roztokov do vodného kúpeľa s teplotou 80°C, kde boli ponechané po dobu 24 hodín.

Reologické testy boli merané na prístroji AR-G2 od firmy TA Instruments, použitím geometrie doska-doska s priemerom 25 mm a meracou medzerou 250 µm. Merané testy roztokov aj pripravených gélov zahŕňali *frequency sweep* v rozsahu 0,1 — 100 rad·s^{-1} pri teplote 25°C a deformácii 2 % a *strain sweep* v rozsahu 0,01 — 100 % pri teplote 25°C a frekvencii 1 Hz.

Priebeh gelácie bol študovaný prostredníctvom teplotného skenu, kedy boli merané hodnoty stratového G'' a elastického G' modulu v závislosti na teplote. Meranie bolo rozdelené do troch častí: 1) ohrev z 25°C na 80°C rýchlosťou 2°C/min; 2) izoterma pri 80°C po dobu 20 minút; 3) chladenie späť na 25°C rýchlosťou 1°C/min. Bod gelácie bol následne vyhodnotený lineárnou interpoláciou zo zmeranej závislosti stratového uhlu δ na teplote ako bod, kedy je hodnota $\delta = 45°$.

Výsledky a diskusia

Vplyvom rastúcej koncentrácie BSA dochádzalo k posunu bodu gelácie smerom k nižším teplotám. Vzniknuté gély boli charakterizované výrazne vyššími hodnotami G'' a G' ako príslušné roztoky, pričom hodnoty 15% vzorku boli rádovo 10-násobne vyššie ako dosiahnuté hodnoty 12% vzorku. Pre ďalšie merania bola na základe zmeraných vlastností vybraná koncentrácia 13 %.

Porovnanie vzoriek s rôznym hmotnostným pomerom HA : BSA (1:6, 1:12, 1:18 a 1:24) naznačuje, že s rastúcim zastúpením HA dochádza k nárastu hodnôt komplexného modulu G^* pripravených gélov, pričom tieto hodnoty dosiahnu pri určitom pomere maximum, po prekročení ktorého hodnoty G^* výrazne klesajú. Vzorka s hmotnostným pomerom HA : BSA = 1:12 vykazovala najlepšie mechanické vlastnosti a bola tak vybratá pre ďalšie štúdium.

Pôsobenie iónovej sily bolo študované na štyroch vzorkách s rôznou koncentráciou NaCl (0,005; 0,05; 0,15 a 0,3 mol·dm^{-3}). Vplyvom rastúcej iónovej sily dochádza k zvyšovaniu hodnôt G^* výsledných gélov. Hodnoty bodu gelácie so zvyšujúcou sa koncentráciou NaCl posunuté k vyšším teplotám, čo značí, že nárast iónovej sily spomaľuje proces gelácie vzoriek.

Vplyvom rastúceho pH v rozsahu 4,9 — 7,5 dochádza k zvyšovaniu G^* gélov. Vzorka s pH 8,9 tomuto trendu neodpovedá, pravdepodobne z dôvodu začínajúcej degradácie BSA, ktorý je stabilný v rozmedzí pH 4 — 9 [1]. Gelácia prebehla výrazne najrýchlejšie pri pH 4,9, pravdepodobne z dôvodu pôsobenia príťažlivých elektrostatických interakcií, nakoľko pH < pI_{BSA}.

Vplyv molárnej hmotnosti HA bol sledovaný na 3 vzorkách, konkrétne 1500 — 1750 kg·mol^{-1}, 750 —1000 kg·mol^{-1} a 90 — 130 kg·mol^{-1}. Gelácia prebehla najrýchlejšie v prítomnosti nízkomolekulového HA a tieto gély taktiež dosahovali najvyšších hodnôt G^*.

Záver

Na základe výsledkov možno zhrnúť, že urýchlenie procesu gelácie zmesných HA+BSA vzoriek je možné dosiahnuť znížením iónovej sily, znížením pH pod hodnotu pI_{BSA}, prípadne použitím HA s nižšou molárnou hmotnosťou. Zvýšenie hodnôt G^* je možné docieliť prídavkom NaCl, zvýšením pH (v rozsahu stability BSA), prípadne znížením molárnej hmotnosti HA.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Centra materiálového výskumu na Fakulte chemickej, Vysokého učenia technického v Brne, ako súčasť projektu REG LO1211 s finančnou podporou Ministerstva školstva, mládeže a telovýchovy Českej republiky.

Literatúra

[1] - KRATZ, Felix. Albumin as a drug carrier: Design of prodrugs, drug conjugates and nanoparticles. *Journal of Controlled Release*. 2008, vol. 132, issue 3, p. 171-183.
[2] - HUANG, Gangliang a Hualiang HUANG. Application of hyaluronic acid as carriers in drug delivery. *Drug Delivery*. 2018, **25**(1), 766-772.
[3] - NECAS, BARTOSIKOVÁ, BRAUNER and KOLAR. Hyaluronic acid (hyaluronan): a review. *Veterinarni Medicina*. 2008, vol. 53, p. 397-411.
[4] - AHMED, Enas M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. *Journal of Advanced Research*. 2015, **6**(2), 105-121.
[5] - HUANG, Zhaohui, Chenyuan GAO, Yiqian HUANG, Xuehui ZHANG, Xuliang DENG, Qing CAI a Xiaoping YANG. Injectable polyphosphazene/gelatin hybrid hydrogel for biomedical applications. *Materials & Design*. 2018, **160**, 1137-1147.

TLAČENÉ MEZOSKOPICKÉ PEROVSKITOVÉ SOLÁRNE ČLÁNKY S UHLÍKOVOU PROTIELEKTRÓDOU

Michaela Pavličková, Milan Mikula, Michal Hatala

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

michaela.pavlickova15@gmail.com

Úvod

Tlačená elektronika vyjadruje vytvorenie elektronických zariadení tlačou na rôzne substráty a je momentálne jednou z najrýchlejšie rastúcich technológií. V tlačenej elektronike sa ako materiál najviac uplatnil uhlík, ktorý sa najviac využíva vo forme grafitu, sadzí, uhlíkových nanorúrok, grafénu či fullerénu. Perovskitové solárne články (PSC) sú v súčasnosti jednou z najsľubnejších fotovoltických technológii pre vysoko efektívnu výrobu slnečnej energie. Momentálne najviac študovaným systémom je PSC s uhlíkovou vrstvou (C-PSC), ktorá slúži ako protielektróda a takýto systém sa vyrába taktiež tlačovými technikami.

Experimentálna časť

Pripravili sa nízko-teplotné a sintrované uhlíkové disperzie, ktoré obsahovali rôznu koncentráciu spojiva (polymér + rozpúšťadlo) a uhlíka, čím sa pozoroval vplyv na vodivosť a spracovateľnosť pasty. Uhlíkové disperzie obsahovali rôzny pomer grafitu (G), sadzí (CB) a expandovaného grafitu (GFG5). Následne sa pripravili C-PSC, ktorých štruktúru tvorí: substrát s transparentnou vodivou vrstvou (FTO), blokačná a porézna TiO_2 vrstva, dištančná ZrO_2 vrstva, uhlíková vrstva a perovskit. Na dosiahnutie lepších voltampérových charakteristík sa optimalizovali niektoré vrstvy v systéme C-PSC. Optimalizácia C-PSC so sintrovaným uhlíkom spočívala hlavne v zmene blokačnej TiO_2 vrstvy a implementácii NiO vrstvy, ktorá funguje ako vrstva extrahujúca diery a blokujúca elektróny. Pri optimalizácii C-PSC s nízko-teplotným uhlíkom sa nahradil komerčný perovskit za pripravený.

Na zmeranie plošného odporu nízko-teplotných uhlíkov sa použila štvorbodová metóda a v prípade sintrovaných uhlíkov sa na vodivú stranu FTO skla vyleptal nevodivý kanálik, cez ktorý sa pretlačila uhlíková disperzia a plošný odpor sa zmeral dvojbodovou metódou pomocou mutlimetra. Hrúbky jednotlivých vrstiev použitých v C-PSC sa určili pomocou optického a AFM mikroskopu.

Výsledky a diskusia

Na základe nameraných priemerných plošných odporov sa vybrali uhlíkové disperzie vhodné na implementáciu do C-PSC. V prípade C-PSC s nízko-teplotným uhlíkom, najlepšia disperzia obsahovala 10 % etylcelulózy (EC) v 2-butoxyetyl acetáte (2BA) a 35 % uhlíka (G:CB = 75:25). Pre C-PSC so sintrovaným uhlíkom, najvhodnejšími disperziami boli tie, ktoré obsahovali 10 % EC v 2BA a rôznu koncentráciu GFG5 (25 % GFG5; 22,5% GFG5:2,5 % CB a 12,5 % GFG5). Vrstvy zhotovené z väčšieho množstva uhlíka mali výrazne väčšie hrúbky (22-32 μm) ako vrstva z uhlíkovej disperzie, ktorá obsahovala menšie množstvo uhlíka a hrúbka bola porovnateľná s vrstvou komerčnej disperzie (11 μm).

Zhotovilo sa štrnásť druhov C-PSC so sintrovaným aj nízko-teplotným uhlíkom. Náhradou komerčnej blokačnej TiO_2 vrstvy za $TiCl_4$ vrstvu došlo k poklesu účinnosti z 5,25 % na 3,16 % z čoho vyplýva, že optimalizácia blokačnej vrstvy je kľúčovým bodom pri zhotovení C-PSC. Implementáciou NiO vrstvy do systému s $TiCl_4$ blokačnou vrstvou došlo k zvýšeniu U_{OC} a taktiež FF, čím sa zvýšila celková účinnosť na 3,34 %. V ďalšom kroku sa $TiCl_4$ blokačná vrstva nahradila vrstvou na báze TiO_2, pripravenej z prekurzoru TiAcAc metódou sól-gél, čím došlo k zvýšeniu J_{SC}, FF a účinnosť sa zvýšila takmer dvojnásobne na hodnotu 6,08 %. Náhradou komerčnej uhlíkovej disperzie za pripravené disperzie z expandovaného grafitu došlo k poklesu účinnosti a preto je potrebné uhlíkové disperzie ďalej optimalizovať, či už z hľadiska použitého typu uhlíka alebo iných anorganických prímesí pre zlepšenie mechanických parametrov vrstvy ako jej odolnosť, adhézia či porozita.

V prípade C-PSC s nízko-teplotným uhlíkom bolo použitie komerčného perovskitu nevhodné a tak sa pripravila perovskitová vrstva, ktorá sa nanášala dvoj-krokovou metódou, pričom tieto systémy dosiahli merateľné hodnoty prúdov aj napätí. Zmena blokačnej $TiCl_4$ vrstvy za vrstvu na báze TiO_2, pripravenej z prekurzoru TiAcAc metódou sól-gél mala opačný vplyv ako v prípade sintrovaných systémov. Systém C-PSC s $TiCl_4$ blokačnou vrstvou dosiahol účinnosť 1,76 %.

Záver

Pripravené uhlíkové disperzie s najlepšími parametrami sa implementovali do systémov C-PSC s nízko-teplotným a sintrovaným uhlíkom. Najlepšia nízko-teplotná uhlíková disperzia obsahovala 10 % EC v 2BA a 35 % uhlíka (G:CB = 75:25). V prípade sintrovaných uhlíkových disperzií, najlepšie obsahovali 10 % EC v 2BA a rôznu koncentráciu GFG5. Zhotovilo sa štrnásť rôznych druhov C-PSC, pričom sa skúmal vplyv použitého typu uhlíka a elektrón blokujúcej vrstvy NiO na fotovoltické parametre. Systémy C-PSC obsahovali buď blokačnú vrstvu na báze $TiCl_4$ alebo na báze TiO_2, pripravenej z prekurzoru TiAcAc metódou sól-gél. V prípade použitia blokačnej vrstvy na báze TiAcAc došlo k výraznému zlepšeniu výkonu pripravených článkov so sintrovanou uhlíkovou elektródou. To sa však nepotvrdilo v prípade článkov s nízko-teplotným uhlíkom. V prípade implementácie elektróny blokujúcej vrstvy NiO do štruktúry C-PSC nebol jej vplyv jednoznačný. U článkov s menej ideálnou blokačnou vrstvou na báze $TiCl_4$ mala jej prítomnosť mierne pozitívny vplyv. Avšak u článkov s TiAcAc blokačnou vrstvou a komerčnou uhlíkovou elektródou, kedy sa dosiahli lepšie výstupné parametre došlo s jej použitím k ich zhoršeniu. Na strane druhej, náhradou komerčnej uhlíkovej elektródy za elektródy zhotovené z pripravených disperzií bol jej vplyv opäť mierne pozitívny. Preto je potrebné optimalizovať NiO vrstvu vždy pre konkrétnu štruktúru [1].

Literatúra

[1] M. Pavličková, "Mezoporézne perovskitové solárne články s uhlíkovou zadnou elektródou," *Diplomová práca*, 2019.

SPEKTRÁLNE VLASTNOSTI MODELOVÝCH SYSTÉMOV MIKROBIÁLNEHO ZNEČISTENIA PAPIERA

Patrícia Paračková, Michal Čeppan, Barbora Kaliňáková, Michal Oravec

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

patricia.parackova@stuba.sk

Úvod

Množstvo objektov kultúrneho dedičstva sa v dôsledku nesprávneho uchovávania nachádza v prostredí, ktoré poskytuje vhodné podmienky pre usadenie, rozvoj a reprodukciu mikroorganizmov, čo následne vedie k mikrobiálnej degradácii, tzv. *biodeteriorácii*. Významný zdroj kontaminácie a degradácie predstavuje skupina mikroorganizmov nazývaná *vláknité mikroskopické huby.* S cieľom správnej, kvalitnej a dôslednej ochrany objektov a materiálov kultúrneho dedičstva je potrebné poznať kompletný súbor informácií o prítomných mikrobiálnych spoločenstvách. Súčasné metódy, ktoré sa využívajú za týmto účelom, sú častokrát zložité a taktiež časovo a finančne náročné. Okrem toho, niektoré z týchto metód, môžu mať na papierové nosiče deštruktívne účinky. Uvedené dôvody vedú k vzrastajúcemu záujmu o zavedenie nových, rýchlejších, jednoduchších, presnejších a najmä nedeštruktívnych metód, ktoré by sa dali použiť napríklad i priamo na mieste, kde je mikrobiálna kontaminácia prítomná. Tieto požiadavky by mohli spĺňať moderné metódy *reflexnej optovláknovej spektroskopie*.

Experimentálna časť

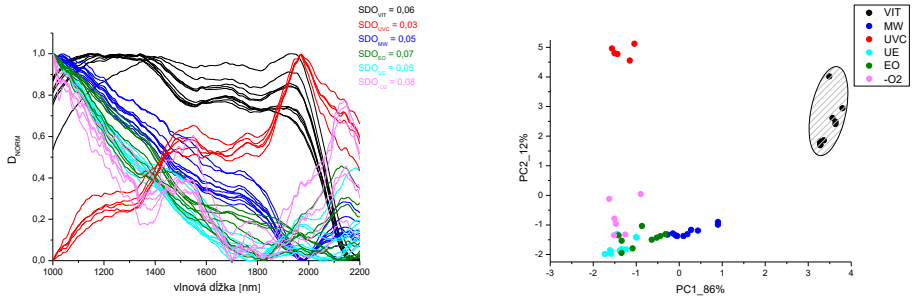
Modelové systémy pozostávali z dvoch hlavných zložiek – papierový nosič a vláknité mikroskopické huby. Skúmanými mikroorganizmami boli *Alternaria alternata*, *Aspergillus niger*, *Cladosporium herbarum, Penicillium chrysogenum* a *Trichoderma atroviride*, nanesené na papierový substrát Whatman v dvoch štádiách rastu – konídie a mycélium. Celkovo sa pripravili tri skupiny vzoriek. Prvú skupinu tvorili tzv. *vitálne vzorky*, ktoré neboli vystavené procesu devitalizácie. Druhú skupinu predstavovali *devitalizované vzorky*, ktoré boli vytavené účinkom UVC žiarenia, mikrovlnného žiarenia, etylénoxidu, urýchlených elektrónov a odstráneniu kyslíka v anaeróbnom boxe. Pre každú metódu devitalizácie sa pripravili vždy dve vzorky určené na meranie a dve vzorky, ktorými sa kontrolovala viabilita mikroorganizmov, resp. účinnosť devitalizácie. Poslednú skupinu vzoriek tvorili *referenčné vzorky* – papierové nosiče bez nanesených vláknitých húb, vystavené rovnakým podmienkam ako ostatné vzorky. Spektrálne dáta jednotlivých vzoriek sa získali meraním v UV-Vis-NIR (300 nm – 1050 nm) a NIR (1000 nm – 2200 nm) oblasti pomocou optovláknového spektrofotometrického systému *Ocean Optics*. Všetky vzorky sa premeriavali na piatich rôznych miestach. Z upravených (interpolácia, normalizácia) spektrálnych dát sa vytvorili priemerné spektrá závislosti optickej hustoty D od vlnovej dĺžky λ. V prípade vysokej hodnoty smerodajnej odchýlky sa pomocou analýzy hlavných komponentov (PCA) identifikovali možné odľahlé spektrá súboru, ktoré sa následne vylúčili a v ďalšom postupe sa používal takýto súbor spektier. Na štatistické posúdenie odlišnosti spektier jednotlivých vitálnych a devitalizovaných vzoriek sa použili dvojrozmerné rozptylové diagramy komponentového skóre získané analýzou PCA. Platí, že vzorky lokalizované v jednom zhluku sú si navzájom podobné a zároveň sú odlišné vzorkám patriacich do iných zhlukov.

Výsledky a záver

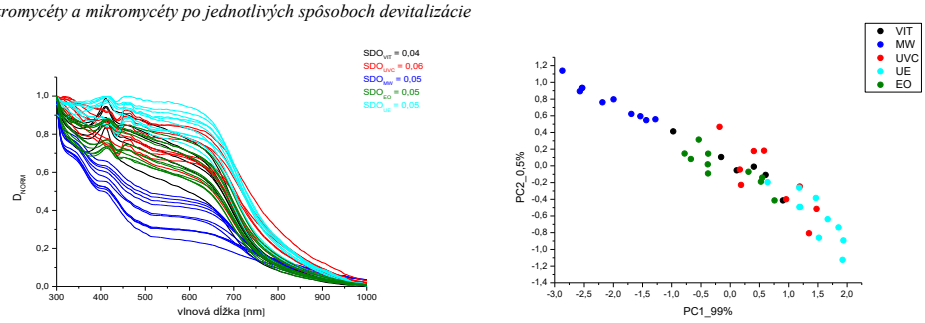
Na základe získaných výsledkov, je možné potvrdiť, že sa spektrá vitálnych a devitalizovaných foriem vláknitých mikroskopických húb v študovaných spektrálnych oblastiach UV-Vis-NIR a NIR vo všeobecnosti líšia, a to aspoň v jednej skúmanej spektrálnej oblasti, s výnimkou jediného prípadu – mycéliá *Aspergillus niger*. UV-Vis-NIR optovláknová spektroskopia v kombinácii s metódou PCA tvoria perspektívny nástroj, ktorý môže slúžiť na monitorovanie stavu mikrobiálneho znečistenia papierových substrátov.

Tabuľka 1 *Výsledky analýzy hlavných komponentov (PCA)*

Mikromycéta	*Forma*	*UV-Vis-NIR*	*NIR*
Alternaria alternata	*Konídie*	Áno	Áno
	Mycélium	Áno	Nie
Aspergillus niger	*Konídie*	Áno	Čiastočne
	Mycélium	Nie	Nie
Cladosporium herbarum	*Konídie*	Áno	Áno
	Mycélium	Nie	Áno
Penicillium chrysogenum	*Konídie*	Nie	Áno
	Mycélium	Áno	Čiastočne
Trichoderma atroviride	*Konídie*	Čiastočne	Áno
	Mycélium	Nie	Áno



Obrázok 1, 2: *NIR spektrá a dvojrozmerný rozptylový diagram spektier konídií vláknitej huby Cladosporium herbarum – vitálne mikromycéty a mikromycéty po jednotlivých spôsoboch devitalizácie*



Obrázok 3, 4: *UV-Vis-NIR spektrá a dvojrozmerný rozptylový diagram spektier mycélií vláknitej huby Aspergillus niger – vitálne mikromycéty a mikromycéty po jednotlivých spôsoboch devitalizácie*

Literatúra

[1] PARAČKOVÁ, P. 2019. *Štúdium spektrálnych vlastností modelových systémov mikrobiálneho znečistenia papiera*. diplomová práca. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2019. 98 s.

ANALÝZA A ČISTENIE ORIGINÁLNEHO HISTORICKÉHO PERGAMENU (TURÍN) NÍZKOTEPLOTNOU PLAZMOU

Karolína Szabóová, Izabela Vajová, Radko Tiňo, Katarína Vizárová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1

szaboova.karolika@gmail.com

Úvod

V múzeách, kostoloch a knižniciach je veľké množstvo historických predmetov vyrobených z pergamenu (historické rukopisy, archívne dokumenty, obaly kníh a iné), ktoré sú vzácnym prínosom pre naše kultúrne dedičstvo. Pergamen, materiál na báze organického kolagénu, je náchylný na tvorbu mikrobiologickej kontaminácie, z tohto dôvodu je potrebné ho preventívne chrániť a udržiavať pre súčasné aj budúce generácie. [1, 3] Súčasné používané metódy čistenia a sterilizácie sú však často neefektívne, poškodzujú povrch a štruktúru materiálu a používajú toxické látky. Preto je dôležité nájsť nové alternatívne metódy čistenia a biologickej dekontaminácie s vysokou účinnosťou, trvanlivosťou a bezpečnosťou. Takúto metódu čistenia a sterilizácie predstavuje použitie nízkoteplotnej atmosférickej plazmy (NTAP). [2]

Experimentálna časť

V tejto práci sme skúmali možnosti použitia nízkoteplotnej atmosférickej plazmy na čistenie modelového a originálneho historického pergamenu (Turín) z roku 1780. Cieľom bolo zistiť podmienky, pri ktorých je možný čistiaci / sterilizačný účinok bez následkov na degradáciu kolagénového materiálu. V porovnaní s referenčnou nemodifikovanou vzorkou boli pozorované zmeny vo vlastnostiach jednotlivých vzoriek ošetrených ADRE plazmou (nízkoteplotná plazma s atmosférickým výbojom s unikajúcimi elektrónmi) a zmeny s časom starnutia po ošetrení pergamenu s nízkoteplotnou atmosférickou plazmou pri rôznych nastaveniach energie, teploty a času modifikácie. Zmeny materiálu po ošetrení NTAP boli vyhodnotené mikroskopickou a FTIR-ATR analýzou.

Obr. 1 Opracovanie vzorky modelového a originálneho historického pergamenu nízkoteplotnou atmosférickou plazmou v komore ADRE plazmového zariadenia

Výsledky

Spektrálna analýza FTIR modelového pergamenu ukázala, že za použitia plazmy za daných podmienok nedochádza k žiadnym degradačným zmenám skúmaného materiálu (modelového alebo originálneho historického pergamenu), a to ani v prípade použitia ktorýchkoľvek pracovných plynov (vzduch, dusík, argón). Pozorované zmeny v intenzite absorpčných pásov sú reverzibilné s časom starnutia. Ďalej sa zistilo, že uhličitan vápenatý sa uvoľňuje z povrchu modelového pergamenu po jeho aktivácii NTP v atmosfére argónu. Pri originálnom historickom pergamene sa analyzovali zmeny absorpčných pásov nečistôt na povrchu materiálu. Tieto zmeny poukazujú na možnosť eliminácie povrchových nečistôt, najmä mastných zložiek. Tento pozorovaný efekt bol najzreteľnejší po ošetrení vzoriek historického pergamenu plazmou v atmosfére argónu.

Záver

Použitá analýza potvrdila predpoklad, že argónová plazma môže mať ablačný účinok na povrch materiálu. Po aktivácii pergamenového povrchu ADRE nízkoteplotnou plazmou v atmosfére argónu dochádza k uvoľneniu mastných nečistôt z povrchu historického pergamenu.

Poďakovanie
Táto záverečná práca vznikla v spolupráci s projektom EUREKA E!9975 SUSPLART (Slovensko – Rumunsko) a APVV-15-0460 projektom PLASMART.

Literatúra

[1] Carşote, C.; Badea, E.; Miu, L. In situ investigation of organic materials in museum objects, 2018.
[2] Tiňo, R.; Vizárová, K.; Krčma, F. Plasma Surface Cleaning of Cultural Heritage Objects. In *Nanotechnologies and Nanomaterials for Diagnostic, Conservation and Restoration of Cultural Heritage;* Lazzara, G., Fakhrullin, R., 1st ed.; Elsevier Inc., 2018; pp 239–275.
[3] Badea, E. Multi-technique approach based on mobile instruments for in-situ integrated study of historical parchment and leather, 2015.

VYUŽITÍ HYDROLÝZNÍHO ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ S OBSAHEM CELULOSY NA JEDNODUCHÉ CUKRY

Pavel Matějíček, Tomáš Weidlich

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

pavel-matejicek@centrum.cz

Úvod

Trendem dnešní doby je využívat paliva z obnovitelných zdrojů, k tomuto účelu se využívají nejrůznější druhy pěstovaných zemědělských plodin. Za zmínku stojí řepka olejná, dále kukuřice setá, cukrová řepa, dřevní odpad a mnohé další [1, 2]

Celulóza je vysokomolekulární homopolysacharid, který je špatně hydrolyzovatelný. Proto je nutné k jeho rozhydrolyzování využít různých chemických a fyzikálně-chemických metod. Zajímavou metodou je využití minerálních kyselin (koncentrovaných, zředěných), zejména H_2SO_4 či H_3PO_4 k depolymerizaci vazeb celulózy. [3, 4, 5]

Experimentální část

Byla ověřována účinnost hydrolýzy celulózy (plata od vajíček, seno) s použitím málo těkavé zředěné minerální kyseliny při teplotách, kdy dochází k jejímu zakoncentrování odpařováním vody. Hodnocení bylo prováděno na základě gravimetrického stanovení zbytku nerozpustné biomasy a stanovením obsahu rozpustného organického podílu. Byl sledován vliv doby hydrolýzy a teploty na nárůst ve vodě rozpustných organických látek, který byl posuzován dle hodnot souhrnného parametru $CHSK_{Cr}$. Dále se ověřovala možnost získávat po neutralizaci reakční směsi pomocí K_2CO_3 příslušné draselné soli, které by potenciálně mohly být použity jako minerální hnojivo.

V experimentech byla použita destilační aparatura skládající se z tříhrdlé baňky s předloženým nadrceným materiálem s obsahem celulózy spolu s 200 ml 16% H_2SO_4. Poté byla reakční směs temperována až po dosažení teploty varu a při této teplotě udržována po určitou dobu. Následně byla reakční směs ochlazena s vzniklá suspenze byla převedena na fritu a s pomocí vývěvy byl odsán kapalný podíl. Černý podíl byl propláchnut vydestilovaným podílem vody s obsahem H_2SO_4 a poté předán do sušárny a následně na analýzu. Získaný filtrát byl převeden do kádinky s elektromagnetickým míchadlem, jež byly umístěny do ledové lázně. Byl odebráno malé množství vzorku na měření $CHSK_{Cr}$. Následně byl připraven 45% roztok K_2CO_3 (45 g s 55 ml vody) a byl opatrně přidáván do filtrátu za současného pěnění roztoku (CO_2) a srážením produktu K_2SO_4. Roztok byl následně kvantitativně zfiltrován na Büchnerově nálevce a vysrážený podíl K_2SO_4 vysušen v horkovzdušné sušárně.

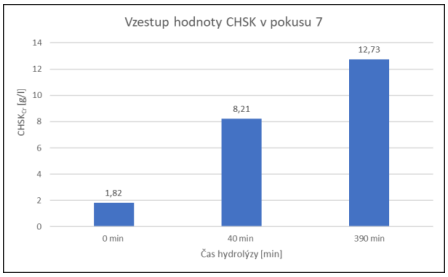
Výsledky a diskuze

V experimentech 1-6 (Tab. 1) byl zjišťován vliv teploty a doby temperace na množství nerozpustného podílu biomasy. Vedle toho byl sledován i výtěžek krystalizujícího K_2SO_4.

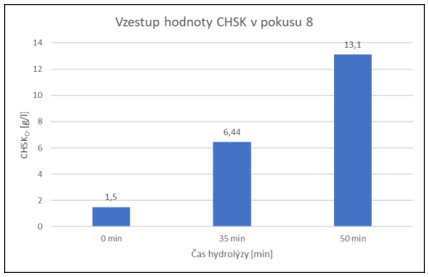
Pokusy	Látkové množství použité H_2SO_4	Látkové množství separovaných K_2SO_4	Výtěžek	Nerozpustný podíl/násada	$CHSK_{Cr}$
Č. 1	0,36182 molů	0,23321 molů	64,45 %	5,82 g/10,04 g	12,3 g/l
Č. 2	0,36182 molů	0,11896 molů	32,87 %	8,72 g/ 20,06 g	13,8 g/l
Č. 3	0,36182 molů	0,17950 molů	49,61 %	5,98 g /10,08 g	3,99 g/l
Č. 4	0,36182 molů	0,11953 molů	33 %	6,83 g /15,06 g	14,9 g/l
Č. 5	0,36182 molů	0,06983 molů	19,3 %	6,68 g / 15,02 g	7,93 g/l
Č. 6	0,36182 molů	0,14834 molů	41 %	6,04 g / 10,06 g	12,9 g/l

Tabulka 1: Výtěžek draselných solí na 100 ml filtrátu

V experimentech 7 (Graf 1) a 8 (Graf 2) se zjišťovala závislost délky hydrolýzy na množství ve vodě rozpustných organických sloučenin. Toto množství bylo posuzováno na základě stanovení souhrnného parametru $CHSK_{Cr}$ stanovovaného pomocí kyvetových testů. Prokázalo se, že délka hydrolýzy minerální kyselinou má podstatný vliv na hodnotu $CHSK_{Cr}$, ale pouze v horizontu 1 hodiny záhřevu v 16%-ní minerální kyselině na teplotu 100 °C.



Graf 1: Vzestup hodnoty CHSK v pokusu 7



Graf 2: Vzestup hodnoty CHSK v pokusu 8

Závěr

K největšímu nárůstu organických látek v kapalném podílu reakční směsi posuzovanému dle hodnot $CHSK_{Cr}$ došlo během 1 hodiny záhřevu na 100 °C.

Literatura

[1] PASTOREK, Z., KÁRA, J., JEVIČ, P. *Biomasa obnovitelný zdroj energie.* FCC PUBLIC. 2004. 17-18s. ISBN 80-86534-06-5

[2] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. *Možnosti energetického využití biomasy.* Praha. 2013. 6-28s. ISBN 978-80-74-34-122-9

[3] BALAT, M. *Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review.* Energy Conversion and Managment. 2011. roč. 52, č. 2, s. 858-875. ISSN 0196-8904

[4] VON SIVERS, M., ZACCHI, G. *Ethanol from lignocellulosics: A review of the economy.* Bioresource Technology, 1996. roč. 56, č. 2-3, s. 131-140. ISSN 0960-8524

[5] WYMAN, CH. E. *Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities.* Bioresource Technology. 1994. roč. 50, č. 1, s. 3-15. ISSN 0960-8524

MIKROBIOLOGICKÁ DEKONTAMINÁCIA ORIGINÁLNEHO HISTORICKÉHO PERGAMENU NÍZKOTEPLOTNOU PLAZMOU

Petra Urbanová, Katarína Vizárová, Barbora Kaliňáková

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

petka.urban@gmail.com

Úvod

Pergamen vo forme písacieho materiálu alebo knižnej väzby predstavuje významnú časť hmotného kultúrneho dedičstva. Pergamen, ako organický kolagénový materiál, je náchylný na vznik mikrobiologickej kontaminácie, ktorá podnecuje jeho degradáciu a v môže spôsobiť kompletnú deštrukciu materiálu.[1] V prípade kontaminovania pergamenu mikrobiologickými kultúrami je potrebné vzniknutú kontamináciu eliminovať použitím nedeštruktívnych, neinvazívnych a pokiaľ možno bezpečných sterilizačných metód. Súčasné metódy sterilizácie objektov kultúrneho dedičstva nie sú dostatočne efektívne a mnohokrát zahŕňajú aplikáciu vysoko toxických biocídnych činidiel (napr. etylénoxid, formaldehyd), preto je dôležité vyvíjať nové, efektívnejšie metódy bez negatívnych vedľajších vplyvov.[2] Jednou z alternatívnych metód sterilizácie je aplikácia nízkoteplotnej atmosférickej plazmy (NTAP).[3]

Experimentálna časť

Náplňou experimentálnej časti bolo overiť sterilizačné účinky NTAP na modelových vzorkách pergamenu ako aj na originálnom historickom pergamene (HP) z roku 1780. V prvej časti sme vykonali mikrobiologickú analýzu vzorky H. Vykonali sme odbery z povrchu HP a pomocou kultivačných metód sme identifikovali jednotlivé izoláty. V ďalšom kroku sme najprv pri rôznych podmienkach overili sterilizačné účinky NTAP na modelových vzorkách pergamenu inokulovaných modelovou hubou rodu *Penicillium.* Následne sme NTAP aplikovali na štyri vzorky kontaminovaného HP.

Výsledky a diskusia

Na základe hodnotenia morfologických vlastností mikrobiálnych izolátov sme identifikovali 13 fungálnych a 2 bakteriálne kmene nachádzajúce sa na povrchu HP. Z výsledkov experimentov vykonaných na modelovom pergamene sme dospeli k záveru, že NTAP s E = 0,6 J vykazuje mierne sterilizačné účinky pri pôsobení 10 a 15 minút. Pri kratšom pôsobení NTAP sme nepozorovali žiadne viditeľné účinky. Po aplikácii NTAP na HP sme u jednej zo štyroch vzoriek dosiahli sterilitu, ostatné vzorky boli stále vykazovali určitý stupeň kontaminácie.

Záver

Z povrchu HP sme izolovali vláknité huby a baktérie, ktoré patria k bežným kontaminantom historických pergamenových objektov. Na základe ďalších vykonaných experimentov môžeme tvrdiť, že NTAP vykazuje určité sterilizačné účinky a má vplyv na viabilitu mikroorganizmov na

povrchu objektov. Pri daných podmienkach aplikácie NTAP sme však neboli schopní dosiahnuť kompletnú devitalizáciu všetkých foriem mikroorganizmov na modelovom ani na originálnom historickom pergamene.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol v spolupráci s projektom EUREKA SUSPLART E9975 a projektom APVV 15 – 0460 PLASMART.

Literatúra

[1] Sterflinger, K.; Pinzari, F. The revenge of time: fungal deterioration of cultural heritage with particular reference to books, paper and parchment, *Environ Microbiol.* **2012**, *14*, 559-566.

[2] Kite, M.; Thomson, R. Conservation of leather and related materials, 1st ed.; Elsevier Ltd.: London, UK, 2006.

[3] Tiňo, R.; Vizárová, K.; Reháková, M. Čistenie a sterilizácia nízkoteplotnou atmosférickou plazmou v procesoch konzervovania prírodných organických materiálov. Zborník Slovenského národného múzea – História. Bratislava: Slovenské národné múzeum, 2018.

MIKROBIOLOGICKÁ KONTAMINÁCIA FOTOGRAFICKÝCH MATERIÁLOV

Kristína Kazánová, Viera Jančovičová, Katarína Haberová, Barbora Kaliňáková

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

kristinakazanova5@gmail.com

Úvod

Objekty kultúrneho dedičstva, vrátane fotografie sú neoddeliteľnou súčasťou spoločnosti. Tieto objekty môžu podliehať degradačným zmenám. Nevratné zmeny spôsobujú aj mikroorganizmy, ktoré znehodnocujú archívne materiály a predstavujú isté zdravotné riziko, ako u pracovníkov, tak aj u návštevníkov zariadení, kde sú historické materiály umiestňované. Na základe takýchto poznatkov je potrebné hľadať spôsoby odstránenia kontaminantov z materiálov, ktoré podliehajú týmto zmenám. Spôsob ošetrenia musí byť šetrný k materiálu, nesmie byť toxický, nemalo by dochádzať k porušeniu štruktúry materiálu a mal by byť aj nenáročný. V súčasnosti je k dispozícií nová metóda plazmového ošetrenia, ktorá nachádza uplatnenie v rôznych oblastiach. Predstavuje istý druh šetrnej metódy. Využíva sa na ošetrenie fotografií napadnutých mikroorganizmami.

Experimentálna časť

Pre experiment bola použitá nízkoteplotná plazma. Testovali sa účinky ADRE plazmy na elimináciu rastu mikroorganizmov. Na základe predchádzajúcich zistení bol vybratý ako modelový mikroorganizmus *Cladosporium herbarum,* bežne nachádzajúci sa na objektoch kultúrneho dedičstva. ADRE plazma v sebe spája výhody nízkoteplotnej plazmy pri nízkom tlaku a plazmy pri atmosférickom tlaku. Čistenie plazmou je založené na princípe vystavovania povrchu materiálu výboju plynovej plazmy a jemného obrusovania. Medzi sterilizačné efekty v plazme zaraďujeme teplo, UV žiarenie, reaktívne chemické častice. Teplo spôsobuje denaturáciu proteínov, nukleových kyselín, enzýmov, deštrukciu buniek, rozpad sekundárnych, respektíve terciárnych štruktúr biopolymérov. UV žiarenie zabraňuje replikácií DNA, rozbíja organické chemické väzby. Reaktívne chemické častice interagujú s membránou mikroorganizmov. Oxidačný efekt radikálov je hlavným fyzikálnym mechanizmom pri sterilizácii za atmosférického tlaku. Zvolili sa tri rôzne atmosféry a to dusík, kyslík a vzduch pri rôznych energiách, 0,1 J, 0,3 J a 0,6 J. Časové rozhranie 1, 5, 10 minút. Fotografické papiere sa ošetrovali plazmou pri daných podmienkach.

Výsledky a diskusia

Devitalizačný účinok sa hodnotil na 6. deň od prípravy vzoriek (po 3 dňoch od ošetrenia

plazmou) a na 13. deň, t. j. 10 dní od ošetrenia plazmou. Kolónie húb, ktoré boli devitalizované účinkom plazmy sa ďalej nerozrastali alebo sa rozrastali menej, mycélium, ktoré nebolo devitalizované ďalej rástlo a prejavilo sa to zväčšovaním kolónie. Devitalizačný účinok sa hodnotil pomocou viability, ktorú sme vyjadrili ako pomer počtu kolónií ďalej rastúcich k celkovému počtu kolónií. Pri zisťovaní ED_{50} a ED_{90} sme využili modelovanie, hodnotili sme závislosť viability od času pôsobenia plazmy. Vyjadrili sme ED_{50}, resp. ED_{90}, ktoré predstavujú dĺžku pôsobenia plazmy v minútach, počas ktorého dôjde k 50 %, resp. 90 % strate viability prítomných mikroorganizmov. Na základe porovnania ED hodnôt vyplýva, že čím je väčší výkon, tým je nižšia účinnosť. Nie všetky devitalizačné faktory majú lineárnu závislosť medzi intenzitou pôsobenia a účinkom. Pri porovnaní atmosfér vzduch a kyslík je efektívnejšia devitalizácia v prostredí vzduchu. Môže to byť spôsobené napríklad tým, že vo vzduchu je aj istý podiel dusíka, môžu sa tvoriť radikály dusíka, možno navzájom synergicky pôsobia.

Záver

Devitalizačný účinok nízkoteplotnej plazmy generovanej v rôznych atmosférach, a to vo vzduchu, v kyslíku a v dusíku, pri energiách 0,1 J, 0,3 J a 0,6 J počas 1, 5 a 10 minútového ošetrenia na inokulovaných vzorkách želatínových fotografických papieroch sa vyhodnotil po 6-tich a 13-tich dňoch a charakterizoval sa pomocou ED hodnôt. Z výsledkov vyplýva, že na 90 %-nú devitalizáciu je potrebných 3,0 až 6,6 minút v závislosti od podmienok ošetrenia. V prípade atmosféry dusíka nie je možné vyhodnotiť devitalizačný účinok ADRE plazmy pomocou ED hodnôt, ale hodnoty viabilít vzoriek ošetrených v atmosfére dusíka sú nižšie v porovnaní s atmosférou vzduchu, resp. kyslíka. Na záver môžeme skonštatovať, že mikrobiologická kontaminácia objektov kultúrneho dedičstva je vážnym problémom, ktorý si vyžaduje pozornosť. Jeho odstránenie je dôležitým faktorom a s využitím novej metódy plazmového ošetrenia, je možné šetrným a hlavne nie toxickým spôsobom devitalizovať rast týchto kontaminantov.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu APVV-15-0460: Konzervovanie a stabilizácia objektov kultúrneho dedičstva z prírodných organických materiálov nízkoteplotnou plazmou.

Literatúra

[1] Habalová, B. *Štúdium degradácie štruktúr albumínovej fotografie - Dizertačná práca*. Bratislava: STU Bratislava, 2015.
[2] Tiňo, R. a i. *Možnosti využitia nízkoteplotnej plazmy v ochrane kultúrneho dedičstva.* Bratislava: STU Bratislava, 2018.

REDUCING THE VISCOSITY OF BLACK LIQUOR BY MODIFYING THE ORGANIC FRACTION

Simona Podhradská

Institute of chemical and environmental engineering,
Faculty of Food and Chemical Technology, Slovak University of Technology,
Radlinského 9, 812 37, Bratislava

simcap@centrum.sk

Introduction

The main aim in chemical pulping is to separate the wood fibres from each other to make them useful and applicable for further industrial processing.

The kraft pulping process is the dominant alkaline pulping technique used in the pulp and paper industry. In this process, wood chips and various inorganic chemicals, like sodium hydroxide (NaOH) and sodium sulphide (Na_2S), collectively known as white liquor, are cooked in a digester to produce pulp and a residual filtrate, referred to as black liquor due to its dark colour.

Whenever make up chemicals are added to the black liquor, its composition changes. This affects the inorganic composition and the scaling potential. These changes can foul heater surfaces altering the heat transfer. [1]

In order to obtain the inorganic compounds back for further processing, black liquor is submitted into numerous evaporation units until a required concentration of dry solids content is reached and it is then burned in the recovery furnace. When black liquor is being concentrated, several problems are faced, including high liquor viscosities at high solids.

Most of the water from the black liquor must be evaporated in order to reach a dry solids level that is adequate for combustion in the recovery furnace. This dry solids level is between 65 and 85 %. The temperature in the evaporation unit is around 120 °C.

As solids content increases beyond 60%, the black liquor's viscosity raises exponentially and therefore causes processing issues for the paper industry by being a limiting factor in the kraft pulp process. High viscosity also influences the heat transfer coefficient.

To reduce the impact of high viscosity on heat transfer in the evaporator, several methods have been developed. [2,3]

Theoretical part

In the heat treatment process, liquor is removed from multiple-effect evaporators, heated to an elevated temperature and stored at this temperature for an extended period of time. This procedure results in an irreversible decrease in viscosity due to depolymerization of polymer chains present in the liquor. However, it requires additional energy to raise the temperature of the liquor. [4]

In the oxidation process, black liquor is exposed to air to convert sulphites to thiosulphates. This viscosity decrease is reversible, and it rids the liquor of its fuel value and can create foaming problems. [4]

An alternative approach based on the concept of salting-in has also been developed. This study achieved viscosity reduction through addition of thiocyanate salts. These salts generally enhance the solubility of the polymer constituents in black liquor, leading to a decrease in its viscosity. This method does not involve high energy input and it prevents environmental pollution. However, some

of these salts are expensive and the use of these compounds is restricted to temperatures less than 100 °C. [5]

Reducing the black liquor's viscosity by removing high molecular weight lignin using ultrafiltration has also been studied. Polysulphone membranes were used to reduce the viscosity of black liquor. These membranes could withstand the liquor's pH of 12,5 to 13 and the liquor's high temperature. [6]

Objective

This work proposes a new physical method of decreasing the viscosity of black liquor using high-frequency waves – ultrasound. We believed that the exposure of the black liquor to ultrasound would alter the bonding of the organic phase. Ultrasound would vibrate the molecules within, causing cavitation. The newly-emerged cavities in black liquor would collapse and generate an intense shock wave, thus ripping the molecules apart and leading to a decrease in the viscosity.

Experimental part

This hypothesis was tested through several experiments using samples of black liquor from one of Mondi's pulp mill from central Europe. We compared the black liquor from the concentrator before ash is dosed, called black liquor without ash, and black liquor with ash. The liquor with substantially lower amount of organic material, black liquor with ash, has a lower viscosity than the liquor without ash. Before the experiment, the samples were carefully heated up to a fixed temperature and then applied to the rheometer to evaluate the flow curves. Rheological properties such as shear stress and viscosity were measured with different shear rates for samples with and without the exposure to ultrasound. The duration of the exposure of ultrasound for first experiment was 5 minutes, and for the second experiment 10 minutes.

Conclusions

The viscosity of black liquor increases with dry solids content and decreases with the shear rate, meaning that black liquor acts as a pseudoplastic fluid. It is also possible to describe the results of the experiment by the power law and estimate the flow behaviour index n and consistency index K. Further study and research are needed to fully understand the behaviour of the liquid.

References

[1] Viikari, L., Suurnäkki, A., Grönqvist, S., Raaska, L., Ragauskas, A., Forest Products: Biotechnology in Pulp and Paper Processing. Book: Encyclopedia of Microbiology, San Diego, CA, **2009**, pp. 80-94, 3rd Edition

[2] Bajpai, P. Chemical Recovery in Pulp and Paper making. PIRA International, UK. **2008**

[3] Clay, David T., Evaporation Principles and Black Liquor Properties, Lake Oswego, OR, **2007**

[4] Llamas*, A., Dominguéz, T., Vargas, J.M., Llamas, J., Franco, J.M., Llamas, P., A novel viscosity reducer for kraft process black liquors with a high dry solids content. Chemical Engineering and Processing, Huelva, **2006**

[5] Khan*, S.A., Roberts, J.E., Spontak, R.J., Controlled Black Liquor Viscosity Reduction through Salting-in. AIChE Journal, Vol. 42, No. 8, Raleigh, **1996**

[6] Hill, M.K., Violette, D.A., Woerner, D.L., Lowering Kraft Black Liquor Viscosity by Ultrafiltration. Separation Science and Technology, 23:12-3, pp. 1789-1798, Orono, ME, **1988** (published online: 2006)

IZOLÁCIA EXTRAKTÍVNYCH LÁTOK POMOCOU SUPERKRITICKEJ EXTRAKCIE S CO_2

Klaudia Madleňáková, Aleš Ház, 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

kaja.madlenakova@gmail.com

Úvod

Ročná produkcia biomasy využívanej drevárskym priemyslom Európskej únie predstavuje 6-8 miliónov ton ročne, a prednostne sa využíva ako zdroj tepla, energie či bioplynu. [1] Kôra stromov je však nevyužitým zdrojom extraktívnych látok, najmä fenolických zlúčenín, ktoré majú veľký význam v priemyselnej a farmakologickej praxi. Práca má za cieľ porovnať vplyv teploty a tlaku na výťažok extraktívnych látok zo smrekovej kôry pomocou superkritickej extrakcie (SCE) využitím oxidu uhličitého. Porovnávajú sa výťažky, zloženia jednotlivých extraktov a ich antioxidačný účinok.

Experimentálna časť

Ako materiál na extrakciu bola použitá kôra Smreka obyčajného (*Picea abies*) o frakcii 1-1,4 mm, vznikajúci odpad pri spracovaní dreva, ktorá bola dodaná spoločnosťou BioEnergo (Ružomberok, Slovensko).

Meranie a samotná izolácia extraktívnych látok boli uskutočnené metódou SC/CO_2 na fluidnom extraktore SFT 150, pracujúcom pri maximálnom tlaku 10 000 PSI (68,9 MPa). Pri extrakcii superkritickým oxidom uhličitým (scCO_2) boli na základe minimálnej teploty 31 °C a tlaku 7,4 MPa menené podmienky merania, čím bolo možné ovplyvniť množstvo a zloženie extraktu. V prípade tlaku bol volený rovnomerný rozostup tlakov 1500 PSI (10,34 MPa) kvôli sledovaniu vplyvu tlaku na výťažnosť extraktívnych látok v celom meranom rozsahu. Naopak, maximálna teplota bola zvolená taká, aby nedochádzalo k degradácii získaných látok, a takisto bolo zohľadnené aj ekonomické hľadisko pre prípadné priemyselné využitie, kde sa požaduje čo najnižšia energetická záťaž.

Pred samotnou identifikáciou zložiek získaných extraktov bolo potrebné tieto extrakty previesť na deriváty, teda derivatizovať. Boli zvolené dve alkylačné metódy derivatizácie, konkrétne metylácie, fungujúce na inom mechanizme, nakoľko použité derivatizačné činidlá majú rôznu štruktúru, čo sa nakoniec potvrdilo aj pri identifikácii. Prvá metylácia bola uskutočnená pomocou DMA-DMF (N,N-dimetylformamid-dimetylacetál) a pyridínu, a druhá s použitím TMSH (trimetylsulfónium hydroxid).

Výsledky a diskusia

Pomocou superkritickej extrakcie s CO_2 je možné získať zaujímavé extraktívne látky, pričom najväčší výťažok sa dosiahol pri najvyššej experimentálnej teplote 80 °C.

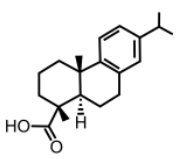
Súčasťou experimentu bolo aj stanovenie spalného tepla smrekovej kôry, avšak energetický obsah odizolovaných extraktívnych látok nebol významný. Toto zistenie ukázalo, že energetické ochudobnenie sa môže prejaviť ako prospešné pri zhodnotení potenciálu získaných extraktívnych látok.

Identifikácia extraktov sa uskutočnila pomocou plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou (GC/MS), kde najviac zastúpenou zlúčeninou bol metyl dehydroabietát, derivát

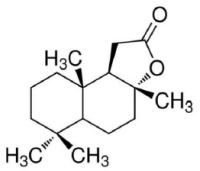
kyseliny dehydroabietovej, ktorá má potenciál byť úspešne využívaná pri liečbe diabetu typu 2 či ochoreniach súvisiacim s obezitou. [2]

Takisto boli odizolované aj ďalšie významné zlúčeniny, ktoré vykazujú účinnosť pri liečbe mnohých ochorení. Sclareolid zvyšuje pozornosť najmä vďaka svojej protirakovinovej aktivite [3], α-Cadinol má potenciál v liečbe tuberkulózy [4] a γ-Sitosterol, ale hlavne jeho izomér β-Sitosterol sa prejavuje byť úspešný pri liečbe rakoviny prsníka.

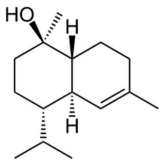
Študovala sa aj antioxidačná aktivita získaných extraktov, kde na základe získaných výsledkov môžeme skonštatovať, že extrakty zo smrekovej kôry môžu predstavovať prírodný antioxidant využiteľný v rôznych oblastiach priemyslu ako je kozmetický, potravinársky alebo farmaceutický.



Obr.1 Štruktúra kyseliny Dehydroabietovej



Obr.2 Štruktúra Sclareolidu



Obr.3 Štruktúra α-Cadinolu

Záver

Na základe výsledkov a zistení je možné skonštatovať, že smreková kôra vďaka obsahu veľkého množstva vzácnych extraktívnych látok, je významnou surovinou umožňujúcou rozvoj mnohých oblastí priemyslu. Dokonca je tu potenciál pre pokračovanie organickej syntézy či modifikácie extraktívnych látok s cieľom prípravy účinnejších farmaceutík.

Poďakovanie

Riešenie tejto práce bolo realizované aj vďaka podpore v rámci riešenia projektu, APVV-14-0393, APVV-15-0052 a APVV-16-0088, financovaných Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, Slovensko. Táto práca bola tiež podporená Slovenskou vedeckou grantovou agentúrou VEGA pre projekt 1/0353/16.

Literatúra

[1] Ferreira, J. P.; Miranda, I.; Gominho, J.; Pereira, H. Selective fractioning of Pseudotsuga menziesii bark and chemical characterization in view of an integrated valorization. *Ind. Crops Prod.* **2015,** *74*, 998-1007.

[2] Kang, M. S.; Hirai, S.; Goto, T.; Kuroyanagi, K.; Kim, Y. I.; Ohyama, K. Dehydroabietic acid, a diterpene, improves diabetes and hyperlipidemia in obese diabetic KK-Ay mice. *BioFactors*. **2009**, *35*, 442–448.

[3] Ghantous, A.; Gali-Mutasib, H.; Vuorela, H.; Saliba, N.; Darwiche, N. What made sesquiterpene lactones reach cancer clinical trials? *Drug Discov.Today.* **2010,** *15*, 668-678.

[4] Bueno, J.; Escobar, P.; Martínez, J. R.; Leal, S. M.; Stashenko, E. E. Composition of three essential oils, and their mammalian cell toxicity and antimycobacterial activity against drug resistant-tuberculosis and nontuberculous mycobacteria strains. *Nat Prod Commun.* **2011,** *6*, 1743-1748.

ŠTÚDIUM SPEKTROSKOPICKÝCH VLASTNOSTÍ HISTORICKÝCH FOTOGRAFIÍ

Zuzana Olšavská, Katarína Haberová

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

zuzana22296@gmail.com

Úvod

Už od svojho vzniku v 19. storočí sa stala fotografia veľmi populárnou. Mohli si ju dovoliť aj chudobnejší ľudia, lebo dovtedy používané maliarstvo a sochárstvo na uchovávanie vizuálnej pamiatky bolo v tom čase oproti fotografii drahé. S rozvojom vied sa vyvíjala aj fotografia. Zdokonaľovala sa podložka, na ktorú bola fotografia uchytená, nosič fotografie, na ktorý sa fotografia exponovala, objektív a v neposlednom rade aj fotografická technika. Od jej samého vzniku umelci experimentovali so širokým spektrom techník na vytvorenie dokonalej a jedinečnej fotografie. Identifikácia štruktúry a materiálu fotografie je základným krokom k správnemu postupu obnovy, ochrany a predchádzaniu vážneho poškodenia. (1) Niektoré fotografie vieme len ťažko identifikovať vizuálnym pozorovaním, preto sa musia hľadať aj iné metódy ich identifikácie. Hlavným zameraním tejto práce je nájsť takú techniku analýzy fotografie, pomocou ktorej by sa dala fotografia jednoducho a rýchlo identifikovať a nedošlo by k žiadnemu jej poškodeniu.

Experimentálna časť

Podstatnou informáciou pri identifikácií fotografií je materiálové zloženie a technika, akou sa fotografia zhotovila. Pomocou týchto údajov vieme určiť správne uskladnenie fotografií alebo určiť adekvátnu metódu pri ich reštaurovaní i konzervovaní. Prvým krokom pri identifikácii fotografických techník je vizuálne pozorovanie, ktoré však nie vždy poskytne jednoznačnú odpoveď. Vtedy prichádzajú na rad spektroskopické a mikroskopické metódy. (2) Cieľom tejto práce bolo odmerať ATR-FTIR spektrá a na základe poznatkov z literatúry a ich interpretácie rozdeliť fotografie do skupín podľa techniky zhotovenia (albumínová, želatínová, kolódiová fotografia), odmerať NIR spektrá dostupných fotografií a využiť metódu PCA analýzy (principal component analysis) pri ich interpretácii, identifikovať prítomnosť optického zjasňovača pomocou UV lampy a prešetriť možné využitie optického mikroskopu na identifikáciu fotografických techník.

Výsledky a diskusia

Touto prácou sa identifikovalo 75 fotografií zo zbierky, ktoré sa roztriedili do skupín na albumínové, želatínové a kolódiové. Prvým meraním, ktorým sa zisťovali fotografické techniky bola ATR-FTIR spektroskopia. Pomocou FTIR spektroskopie sa identifikovalo 73 fotografií. Zvyšné fotografie nebolo možné analyzovať FTIR spektroskopiou kvôli ich väčším rozmerom, u tých sa technika zhotovenia určila vizuálnym pozorovaním a podľa ďalších analýz sa preverila správnosť určenia. Keďže pomocou NIR spektroskopie nie je vždy možné jednoznačne určiť techniku zhotovenia fotografií, na ich rozbor sme použili PCA analýzu, ktorá rozdelila spektrá

fotografií do 4 kvadrantov. Presnejšie bolo spracovanie NIR spektier nameraných na svetlých miestach fotografie ako na tmavých. Optická mikroskopia môže byť využitá na určenie rôznych prídavných informácií o fotografii. Zistilo sa, že táto technika poskytuje napríklad údaje o prítomnosti alebo absencii barytovej vrstvy. Na snímkach nevidíme špecifické žiarenie pre jednotlivé vrstvy (albumín, želatína, kolódium), ale hlbšou analýzou by sa možno mohla táto technika využívať na identifikáciu podľa charakteristických znakov pre jednotlivé fotografické techniky. Zisťovanie prítomnosti optického zjasňovača vo fotografii pomocou UV lampy môže byť použité na určenie doplňujúcich informácii ako je jej datovanie alebo zistenie, či ide o originál fotografiu alebo jej novšiu kópiu.

Záver

Cieľom práce bolo identifikovať techniky zhotovenia fotografií a nájsť takú analýzu, ktorá je rýchla, presná a je nedeštruktívna. Spojenie FTIR a NIR spektroskopie predstavuje jedinečný spôsob nedeštruktívnej analýzy a to aj kvôli rýchlosti merania, spracovania, a presným výsledkom analýzy. Majú veľmi dobré využitie na identifikáciu fotografickej techniky priamo v múzeách, galériách. (1) Na zistenie prídavných informácií o fotografii ako napríklad prítomnosť barytovej vrstvy sú vhodné metódy analýzy pomocou fluorescenčného mikroskopu alebo UV lampy.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu APVV-15-0460: Konzervovanie a stabilizácia objektov kultúrneho dedičstva z prírodných organických materiálov nízkoteplotnou plazmou.

Literatúra

(1) Oravec, M. a kol.;. (2019). Identification of the historic photographic print materials using portable NIR and PCA. *Microchemical Journal*.
(2) Haberová, K. (2018). *Identifikácia historických fotografií a možnosti využitia plazmochemických úprav pri ich ochrane.* Písomná práca dizertačnej skúšky. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave.
(3) Olšavská, Z. (2019). *Štúdium spektroskopických vlastností historických fotografií*. Bakalárska práca. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave.

MOŽNOSTI TVORBY OCHRANNÝCH VRSTIEV NA POVRCHOCH PRÍRODNÝCH MATERIÁLOV ÚČINKOM NÍZKOTEPLOTNEJ ATMOSFÉRICKEJ PLAZMY

Peter Švábik

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

peter.svabik94@gmail.com

Úvod

Prírodné materiály sú produkty, resp. látka pochádzajúca z rastlín, živočíchov, zeme a odumretých organizmov. V prvom rade sa využívali ako zdroj odevu (napr. vlna), neskôr pribudli využitie v stavebníctve (napr. slama, kameň, drevo) a v dnešnej dobe už aj dekoratívne účely či výroba šperkov (kovy ako striebro a zlato). Pomerne veľké využitie majú dnes papier a drevo. Drevo predstavuje biopolymér rastlinného pôvodu. Dreviny sa zaraďujú medzi viacročné rastliny so zdrevnateným kmeňom. Druhotné hrubnutie kmeňu má za následok tvorbu letokruhov. Priemerná lesnatosť v Európe je 32,5 % a na Slovensku je až 40,9 %. [1] Efektivitu využívania dreva na Slovensku zvyšuje fakt, že naša krajina je pomerne lesnatá. V lesoch na Slovensku sa vyskytujú aj listnaté (najmä smrek, jedľa, borovica), aj ihličnaté (dub, buk, lieska) dreviny. [1] Pôsobenie vlhkosti, mikroorganizmov či vplyv iných škodlivých vplyvov je pre predĺženie životnosti prírodných materiálov nežiaduce. Okrem tradičných metód ochrany sa využívajú aj nové technológie, ktoré používajú nízkoteplotnú ADRE atmosférickú plazmu ako multifunkčný spôsob modifikácie lignocelulózových materiálov. Cieľom skúmania je otestovať vlastnosti povrchu dreva, vystaveného účinkom ADRE plazmy v atmosférach obsahujúcich monoméry schopné polymerizovať v plazmovom výboji. Otestované boli tetrafluorometán a hexafluoroetán s zmesi s argónom a kyslíkom.

Na daný materiál sa nanášajú povlaky o hrúbke 10^{-6} – 10^{-9} metra, ktorých vznik poskytuje možnosť k povrchovým úpravám materiálov. Vytvorený tenký povlak je daný predovšetkým typom použitého monoméru (prekurzoru). [1] Často sa využívajú monoméry hexametyldisiloxán (HMDSO), butylén tereftalát (PBT), hexametylsilazán (HMS) rôzne formy polykarbonátov (tetrafluórmetán, hexafluórmetán) či O_2 plazma.

Experimentálna časť

V tejto práci sa skúmala príprava ochranných vrstiev na povrchu prírodných materiálov. Boli to vzorky dvoch druhov ihličnatých drevín – smrek obyčajný a smrekovec opadavý – a taktiež listnatého druhu dreviny – buk lesný. Vzorky pred vložením do plazmovej komory prebrúsili a očistili. Vzorka sa umiestnila na pohyblivý stolček v plazmovej komore. Prostredníctvom softvéru v počítači sa nastavili parametre polymerizačného procesu. Najskôr bolo potrebné nechať minútu vzorku v komore bez spustenia plazmovacieho procesu. Tento krok je potrebný kvôli prefúknutiu a dôsledku stabilizácie povrchu vzorky. Po uplynutí jednej minúty sa spustí proces plazmovania. Používame monoméry CF_4 a C_2F_6 v prostredí plynov kyslíka a argónu. Vzorky sme vystavili účinkom plazmy v expozičných časoch 30 s, 1 min, 2 min, 3 min, 5 min a 10 min. Najprv plazmovanie prebiehalo po dobu 30 sekúnd len v prostredí daného plynu, ktorý je privádzaný prietokom 6 l/min a po uplynutí tejto doby sa začal do plazmovacej komory privádzať monomér v plynnej fáze. Po uplynutí žiadanej

doby aplikácie monoméru sa plazma automaticky vypne pomocou softvéru. Po oplazmovaní sa aplikovali na vzorky metódy kontaktného uhla zmáčania a FTIR.

Záver

Použitím polyméru CF_4, nepodarilo sa dosiahnuť hydrofóbnejší charakter povrchu dreva. Pri použití monoméru C_2F_6 sa podarilo dosiahnuť hydrofóbnejší povrch v prostredí argónu ako nosného plynu u dvoch druhov vzoriek (smrek obyčajný a smrekovec opadavý) pre modifikačný čas 10 sekúnd. Pre najbližší modifikačný čas 30 sekúnd už sa kontaktný uhol zmenšil, z čoho vyplýva, že povrch daných vzoriek bol hydrofilnejší. V prostredí kyslíku ako nosného plynu sa zhydrofobizoval povrch smreka obyčajného pre modifikačný čas 10 sekúnd. Taktiež pri najbližšom čase modifikácie, t. j. 30 sekúnd sa kontaktný uhol zmenšil, čiže povrch sa zhydrofilnil.

Literatúra

[1] Fančovičová, J. *Príprava ochranných povlakov na povrchoch lignocelulózových materiálov pomocou nízkoteplotnej atmosférickej plazmy*. Diplomová práca, Slovenská technická univerzita: Bratislava, Slovenská republika, 2015.

ÚČINKY NÍZKOTEPLOTNEJ ATMOSFÉRICKEJ PLAZMY NA OBJEKTY KULTÚRNEHO DEDIČSTVA

Veronika Jančíková, Katarína Čížová

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9 , 812 37 Bratislava, Slovenská republika

nikus.jancik@gmail.com

Úvod

Kultúrne dedičstvo je tvorené takmer všetkými druhmi materiálov, od veľmi jednoduchých mono-komponentov až po komplexné štruktúry integrujúce anorganické a organické látky.

Papierové nosiče informácií, ktoré sú uložené v pamäťových inštitúciách sú súčasťou kultúrneho dedičstva každého národa. Súbory predmetov podliehajú v závislosti od situácie skladovania, používania, času, vplyvom vonkajších a vnútorných činiteľov a podmienok k starnutiu, biologickej kontaminácii a následnej degradácii a zhoršujú sa ich mechanické vlastnosti [1]. Medzi materiály, ktoré prirodzene starnú a postupne degradujú patrí aj papier. Papier je viaczložkovým materiálom a vzhľadom na jeho zložitý a rôznorodý charakter môže byť zložité interpretovať výsledky výskumu v oblasti chémie papiera. V rámci predchádzajúceho výskumu účinkov ADRE plazmy na modelové vzorky papiera a pozitívne výsledky, sa pristúpilo v tejto práci k overeniu účinnosti nízkoteplotnej atmosférickej plazmy na reálnych objektoch kultúrneho dedičstva.

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bolo preveriť možnosti využitia ADRE plazmy pre účely mikrobiálnej dekontaminácie na reálnych knižných dokumentoch. Predmetom skúmania boli reálne vzorky kníh s rozdielnym obsahom lignínu. Na základe obsahu lignínu pomocou vyfarbovania s flourglucinolom sme vybrali 3 reálne vzorky kníh. 7-dňová kultivácia mikroorganizmov nepotvrdila prítomnosť kontaminácie, preto sa zvolené knihy vystavili mikrobiologicky napadnutej miestnosti po dobu 14 dní. Následne sme sledovali mikrobiálnu dekontamináciu prostredníctvom úbytku KTJ porovnaním s referenčnou vzorkou bez plazmovej úpravy. Ďalším krokom bolo pôsobenie atmosférickej nízkoteplotnej plazmy vo zvolených 4 režimoch. Ako pracovné atmosféry plazmovej modifikácie sme použili vzduch a dusík (N_2) a aplikácia plazmy sa uskutočnila za podmienok uvedených v Tab. 1. Nasledovalo opakované meranie pH, farebnosti a odoberaná mikrobiálna kontaminácia a následne vyhodnotenie parametrov pred a po účinku plazmy na 3 reálnych vzorkách kníh.

Tab. 1 Pracovné podmienky ADRE NTP plazmy

Čas plazmovej úpravy [min]	5	10
Energia [J]	0,6	0,6
Frekvencia [Hz]	2000	2000
Prietok plynu [l/s]	6	6
Pulzy [-]	6066	6066

Výsledky a diskusia

Na základe výsledkov práce vyplýva, že pre mikrobiálnu dekontamináciu objektov kultúrneho dedičstva je vhodné použitie ADRE plazmy, avšak nemá dlhodobý účinok. Účinok ADRE plazmy je závislý od materiálového zloženia papiera - obsah lignínu a od rozsahu mikrobiálnej kontaminácie, či od jeho spôsobu výroby. Čas potrebný na zabezpečenie dekontaminácie je najmenej 10 minút. Dôležitým faktorom je výber typu plynu na vytvorenie plazmy. Na druh papiera a druh mikroorganizmu pôsobí každý plyn rozdielne. Pre zabezpečenie predĺženia efektu mikrobiálnej dekontaminácie by bolo vhodné aplikovať na povrch kníh ochrannú, resp. anmikrobiálnu vrstvu.

Záver

Obsahom práce bolo preveriť účinky ADRE plazmy na mikrobiálnu dekontamináciu reálnych knižných dokumentov. Na vzorkách kníh sa sledovali zmeny pH, farebnosti a mikrobiálnej kontaminácie pred účinkom plazmy a po plazmovej úprave.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu: APVV-15-0460 Konzervovanie a stabilizácie objektov kultúrneho dedičstva z prírodných organických materiálov nízkoteplotnou plazmou.

Literatúra

[1] Zelinger, J.; Šimunková, E.; Kotlík, P. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*, 1. vyd.; Academia: Praha, 1982.

USE OF THE ECO-FRIENDLY SOLVENTS FOR THE EXTRACTION OF NORWAY SPRUCE *(Picea Abies)* OUTER BARK

Richard Nadányi[1,2], Franz Zeppetzauer[2], Aleš Ház[1]

[1]Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Institute of Natural and Synthetic Polymers, Department of Wood, Pulp and Paper Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia
[2]Kompetenzzentrum Holz GmbH, Altenberger Straße 69, 4040 Linz, Österreich

richard.nadanyi@gmail.com

INTRODUCTION

Nowadays, we can observe increasing popularity of the use of wood bark as a material containing lots of chemical compounds, also known as extractives. Extractives can be divided to two main groups: hydrophilic extracts, such as tannins and stilbenes, and lipophilic extracts. There were invented different methods for the extraction of bark with different solvents. Hydrophilic compounds should be extracted with ethanol or methanol, but if we want to reach some non-polar compounds it is necessary to use chloroform or dichloromethane. Mostly, extraction is done on the temperatures close to the boiling point of the different solvents. Actually, there are new trends to use eco-friendly solvents with the temperature above the boiling point[1–3].

MATERIALS AND METHODS

As a solvent, we used ethanol:water solution in different weight concentrations. For extraction we used solvent-bark ratio 19:1 (w/w). Temperature of the extraction was 40 °C, 60 °C, 80 °C and 100 °C and time of the extraction was 2 h. Stirring control was set on 400 rpm. Mixture was filtrated via fritted funnel (Porosity 3) and liquid extract was stored refrigerated for next analysis. Bark was washed with bigger amount of water and dried on 90 °C for 24 h. Number of extractives was determined gravimetrically as a difference of the weight of dry bark before and after extraction. Result was mentioned as percentage of extractives in dry bark. Extraction was done in Parr reactor.

GC/MS analysis of liquid extract was done as follow: to the 1,5 ml vials were pipetted 1 ml of the extract and put to the freezer; vials were put to the lyofilisator for sublimation of water; after lyofilisation 900 µl pyridine were added and heated up to 70 °C for 1 h; then 100 µl of the derivatizing agent (BSTFA) was added and heated up again to 70 °C for 1 h. Conditions of GC oven was as follow: temperature of 50 °C held for 15 min. and then heated with rate of 5 °C/min was set until the final temperature of 300 °C. Final temperature held for 5 min. and total run time was 75 min. Temperature of injector was set to 280 °C and batching was done with splitless mode. Flow of the medium, in our case helium, was 1,10 ml/min. Length of the column was 60 m. Ion source temperature was 200 °C, interface temperature was 250 °C and scanning mass values (m/z) were set between 45 to 500 amu.

RESULTS AND DISCUSSION

Gravimetric determination of the weight of bark before and after extraction we obtained percentage quantity of extracts which could be extracted from bark material in different conditions.

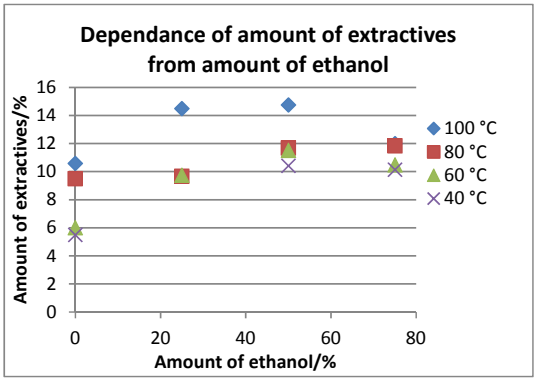


Figure 1 Dependance of extractives from amount of ethanol

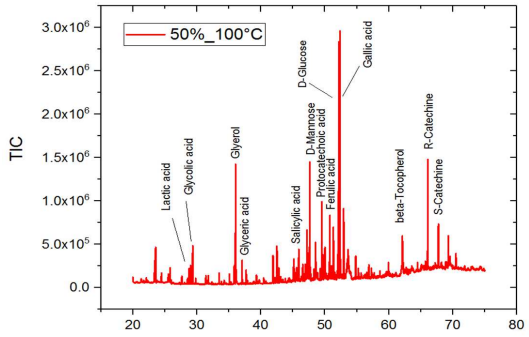


Figure 2 Chromatogram of GC/MS analysis of bark extract obtained from 50 % of EtOH and 100 °C

In one hand, comparing the results we found out that quantity of extractives compounds are directly dependent of increasing of temperature, i.e. in 100 °C we obtained the biggest amount of extractives substances in every measurement. In the other hand, comparing the results from the extracts obtained with different ratio of water:ethanol (w/w) we made the conclusion that increasing the amount of ethanol in the solvent lead to increasing the amount of extractives only until 50 % of ethanol (w/w) and then the amount of extractive substances decrease by 3 % for 75 % of ethanol (w/w). From the dependence shown in Figure 1 we assume that the best conditions for the extraction are 50 % of the ethanol (w/w) and 80 °C. Using of these condition we obtained relatively high percentage of extractives and we didn't have to use temperature of 100 °C, which could be less economically than lower temperatures.

We used GC/MS analysis to characterize our samples more specifically from the point of view of its composition. The result of our measurement is chromatogram shown in Figure 2. From the analysis we deduce that in our extract there are especially mixtures of resin acids, fatty acids, sugars, carboxylic acids and phenols.

CONCLUSIONS

From our experiments results that spruce bark contains compounds, which could be use in the industry. In addition we shown that there are possible ways of extractions which are eco-friendly and achieve high yields of extractive substances.

For next experiments we propose to focused not only on decreasing of the amount of solvent, but also to the variations of temperatures to obtain high yields and big quality of the extractives.

REFERENCES

(1) Co, M.; Fagerlund, A.; Engman, L.; Sunnerheim, K.; Sjöberg, P. J. R.; Turner, C. Extraction of Antioxidants from Spruce (Picea Abies) Bark Using Eco-Friendly Solvents. *Phytochem Anal.* **2012**, *23*, 1-11.

(2) Kemppainen, K.; Siika-aho, M.; Pattathil, S.; Giovando, S.; Kruus, K. Spruce Bark as an Industrial Source of Condensed Tannins and Non-Cellulosic Sugars. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *52*, 158–168.

(3) Le Normand, M.; Mélida, H.; Holmbom, B.; Michaelsen, T. E.; Inngjerdingen, M.; Bulone, V.; Paulsen, B. S.; Ek, M. Hot-Water Extracts from the Inner Bark of Norway Spruce with Immunomodulating Activities. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *101* (1), 699–704.

Výživové aspekty potravín a hodnotenie rizika

ZJIŠŤOVÁNÍ VYBRANÉHO PRVKOVÉHO SLOŽENÍ VÍN ZA VYUŽITÍ METOD ICP-OES A ICP-MS

Bc. Frederika Mišíková[A], doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.[A], Ing. Jan Patočka, Ph.D.[A], Šimon Sládek[B]

[A] Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika
[B] Střední průmyslová škola chemická Pardubice, Poděbradská 94, 530 09 Pardubice, Česká republika

frederika.misikova@student.upce.cz

Úvod

Chemicky složitá kapalina vyráběná z bobulí vinné révy procesem alkoholového kvašení rmutu nebo moštu známá jako víno je oblíbeným alkoholickým nápojem pro dospělé. Mezi významné látky ve víně patří nejen například antioxidanty a vitamíny ale také minerální látky přítomné díky přechodu z půdy, přípravků na ošetřování a hnojení rostliny nebo zařízení na výrobu a úpravu vína. Celkový obsah minerálních látek ve víně stanovený jako popeloviny anorganického původu je 1,5–4 g/l. Prvková analýza vína je možná pomocí AAS, ICP-OES, ICP-MS a různých elektrochemických metod [1,2].

Experimentální část

Pomocí ICP-OES (Integra XL, GBC, Austrálie) a ICP-MS (Optimass 9500, GBC, Austrálie) bylo provedeno stanovení 32 vybraných prvků (As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, S, Sm, Sr, Tb, Tm, Y, Yb a Zn). Byly použity kalibrační roztoky s různými koncentracemi pohybujícími se v rozmezí 0,002–2 μg/l pro nejnižší koncentrace prvků (Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sm, Tb, Tm, Y, Yb) a 4–200 mg/l pro koncentrace nejvyšší (K). Kalibrační roztoky byly stabilizovány přídavkem 65% HNO_3 (1 ml/100 ml roztoku). Byl prokázán vliv etanolu v matrici vzorků na výsledky analýzy (6–40 %), proto byl přidáván (1,5 %) do kalibračních standardů. Do kalibračních roztoků pro ICP-MS analýzu byl přidáván porovnávací prvek (In 1 μg/l). Kalibrační roztoky byly připraveny z komerčně dostupných standardních roztoků (Analytika spol., s.r.o. ČR; SCP Science Ltd., Kanada; Merck spol., s.r.o. Německo).

Zkoumán byl soubor 185 vzorků tichých vín pořízený pracovníky Střední průmyslové školy chemické v Pardubicích na vinných festivalech v Pardubicích a Hradci Králové, který obsahoval 124 bílých, 43 červených a 18 růžových vín v ročnících 2013–2017 z České republiky, Francie, Rumunska, Maďarska a Slovenska. Vzorky byly skladovány v plastových nádobách v mrazícím boxu při teplotě –18 °C a před samotnou analýzou rozmraženy, vytemperovány na laboratorní teplotu a zředěny desetkrát demineralizovanou vodou. Pro analýzu na ICP-MS byl do vzorků přidán porovnávací prvek indium.

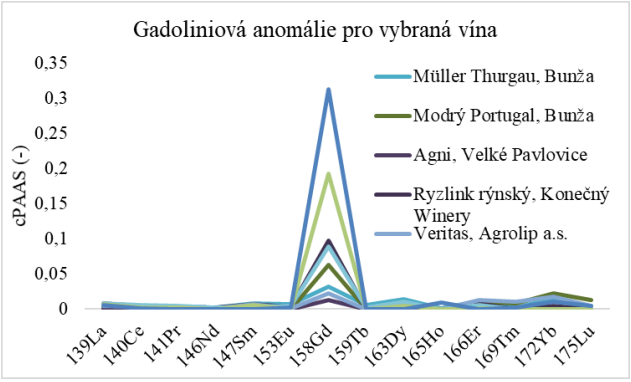
Výsledky a diskuze

Pro vína červená, bílá a růžová byly určeny statistické parametry minimum, maximum, aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Nalezené hodnoty, zvláště koncentrace toxických prvků, byly porovnány s dostupnými průměrnými obsahy nebo s maximálními přijatelnými limity

udávanými OIV (International Organisation of Vine and Wine) [2, 3]. Byl nalezen vzorek (Svatovavřinecké klaret, 2015, Vinařství Zemčík, Horní Věstonice) obsahující 160 µg/l Pb a 1700 µg/l Cu, který překročil limit pro obsah Pb 150 µg/l a pro Cu 1000 µg/l [3].

Byly vypočítány poměry prvků Sr/Ba, Sr/Ca a Sr/Mg, které jsou pokládány za ukazatele vhodné pro určování původu vín [4], jako nejvhodnější se jevil poměr Sr/Ca.

Nalezené koncentrace prvků vzácných zemin byly normalizovány vzhledem ke geologickému standardu PAAS (post-Archean Australian Shale). V grafu (obrázek 1) je patrné vychýlení hodnot normalizovaných koncentrací pro gadolinium oproti ostatním prvkům vzácných zemin, které leží na hladké křivce. Tato skutečnost značí přítomnost gadolinia antropogenního původu ve vzorcích vín, a tedy existenci gadoliniové anomálie svědčící o citelném zásahu lidské činnosti do biochemického cyklu gadolinia.



Obrázek 1: Koncentrační profily prvků vzácných zemin pro vybraná vína

Závěr

Bylo provedeno ICP-OES a ICP-MS stanovení vybraných 32 prvků (As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, S, Sm, Sr, Tb, Tm, Y, Yb a Zn) ve 185 vzorcích vín. Naměřené koncentrace jednotlivých prvků se pohybovaly ve velkém rozsahu hodnot, a to řádově mezi tisícinami µg/l až tisícovkami mg/l. Data získaná z analýz byla použita zejména pro statistické vyhodnocení souboru vín ale také pro zjištění existence gadoliniové anomálie pro vybrané vzorky vín. Zkoumána byla i vhodnost jednotlivých poměrů prvků Sr/Ba, Sr/Ca, Sr/Mg jako možných ukazatelů v oblasti identifikace a klasifikace vín dle původu.

Literatura

[1] FIC, Vlastimil. Víno: analýza, technologie, gastronomie. Český Těšín: 2 THETA, **2015**, 299 s. ISBN 978-80-86380-77-3.

[2] MLČEK, Jiří, Sabina TRÁGEOVÁ, Anna ADÁMKOVÁ, Martin ADÁMEK, Martina BEDNÁŘOVÁ, Soňa ŠKROVÁNKOVÁ a Eva 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.

[3] Maximum acceptable limits of various substances contained in wine. Oiv.org [online]. [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: http://www.oiv.org/public/medias/2601/oiv-ma-c1-01.pdf

[4] ŠPERKOVÁ, Jaroslava a Miroslav SUCHÁNEK. Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic). Food Chemistry. **2004**, 93(2005), 659-663. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.10.044.

STANOVENÍ CHLOROVANÝCH PARAFÍNŮ V RÁMCI HUMÁNNÍHO BIOMONITORINGU

Denisa Turnerová, Jakub Tomáško, Jana Pulkrabová

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

Turnerod@vscht.cz

Chlorované parafíny (CP) neboli polychlorované *n*-alkany jsou skupinou několika tisíc sloučenin podobné struktury. 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 středním řetězcem (MCCP, C_{14-17}) a chlorované parafíny s dlouhým řetězcem (LCCP, C_{18-30})[1]. SCCP se díky svým vlastnostem řadí do skupiny perzistentních organických polutantů (POP). SCCP s více než 48% zastoupením chlóru byly v roce 2017 zapsány do Stockholmské konvence, která zakazuje jejich použití s možnými výjimkami např. v kožedělném průmyslu[2]. V důsledku uvolňování těchto látek do životního prostředí (během výroby, použití, skladování či likvidace) jsou CP široce rozšířeny, včetně míst, kde nikdy nebyly používány (polární oblasti). Dle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (IARC) se jedná o podezřelé lidské karcinogeny (skupina 2B)[3]. Nejčastěji se tyto látky v průmyslu používají při výrobě a zpracování plastů (jako retardéry hoření a změkčovadla), zejména pak polyvinylchloridu (PVC). MCCP a LCCP se v poslední době dostávají stále více do popředí zájmu, neboť jsou možnou alternativou v používání legislativně omezovaných SCCP[4]. Pro člověka jsou nejvýznamnějším zdrojem expozice potraviny, nejvyšší koncentrace jsou detekovány v rybách a rostlinných olejích[5-7]. V lidském organismu pak byla pozorována jejich bioakumulace, jejich přítomnost byla potvrzena i v mateřském mléce[8] nebo krevní plasmě[9]. Analytické stanovení těchto látek je velice specifické z důvodu existence tisíců izomerů a kongenerů, které se nedají chromatograficky dokonale rozseparovat. Velkou překážkou v analýze CP je také velký nedostatek vhodných standardů na trhu[10].

V rámci prezentované studie byla rozšířena metoda[11] pro stanovení halogenovaných kontaminantů (polychlorované bifenyly, bromované retardéry hoření a perfluoralkylované sloučeniny) v krevním séru zavedené na Ústavu analýzy potravin a výživy o analýzu SCCP a MCCP pomocí plynové chromatografie ve spojení s vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií s negativní chemickou ionizací (GC-NCI-HRMS).

Izolace cílových analytů ze vzorku krevního séra byla provedena opakovanou extrakcí směsí organických rozpouštědel hexan:diethylether (9:1, *v*/*v*) s následným přečištěním pomocí extrakce na tuhou fázi (SPE) na sloupci Florisilu a eluční směsí hexan:dichlormethan (3:1, *v*/*v*)[11]. Následně byly CP stanoveny pomocí GC-NCI-HRMS (Agilent 7200B GC/Q-TOF, Agilent Technologies, USA).

Analytická metoda použitá v rámci této studie byla validována na třech koncentračních hladinách 3, 15 a 35 µg/g tuku. Výtěžnost u SCCP byla v rozmezí 98 - 130 % a opakovatelnost vyjádřená jako relativní směrodatná odchylka (RSD) byla 8 – 14 %. Výtěžnost u MCCP byla v rozmezí 80 – 113 % s opakovatelností 8 – 20 %. Limity kvantifikace (LOQ) byly pro SCCP 120 ng/g tuku a pro MCCP 240 ng/g tuku.

V rámci provedené studie humánního biomonitoringu byla tato metoda dále aplikována na soubor 142 vzorků lidského krevního séra pocházejících ze tří lokalit České republiky (Praha, Ostrava a České Budějovice).

SCCP byly nalezeny nad LOQ ve 122 analyzovaných vzorcích s koncentracemi od <LOQ do 2077 ng/g tuku (medián 410 ng/g tuku). MCCP se vyskytovaly nad LOQ ve 32 vzorcích lidského krevního séra koncentracemi od <LOQ do 3102 ng/g tuku (medián 120 ng/g tuku). Dle naši nejlepších znalostí se jedná o doposud první prezentované výsledky kontaminace SCCP a MCCP v oblasti humánního biomonitoringu na území České republiky. Z hlediska porovnání výsledků s literaturou naše výsledky jsou nižší než v čínské studii[12], protože Čína je země, kde se stále CPs vyrábějí a používají ve velkém množství.

Literatura

1. 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.
2. Convention, S. http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx (accessed 15.10.2019).
3. Page, U. S. E. P. A. H. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/sccps_ap_2009_1230_final.pdf (accessed 15.10.2019).
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. 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.
6. Saborido Basconcillo, L.; Backus, S. M.; McGoldrick, D. J.; Zaruk, D.; Sverko, E.; Muir, D. C., Current status of short- and medium chain polychlorinated n-alkanes in top predatory fish across Canada. *Chemosphere* **2015,** *127*, 93-100.
7. Reth, M.; Zencak, Z.; Oehme, M., First study of congener group patterns and concentrations of short- and medium-chain chlorinated paraffins in fish from the North and Baltic Sea. *Chemosphere* **2005,** *58* (7), 847-54.
8. Cao, Y.; Harada, K. H.; Hitomi, T.; Niisoe, T.; Wang, P.; Shi, Y.; Yang, H. R.; Takasuga, T.; Koizumi, A., Lactational exposure to short-chain chlorinated paraffins in China, Korea, and Japan. *Chemosphere* **2017,** *173*, 43-48.
9. Li, T.; Wang, Y.; Gao, S.; Wang, B.; Hu, J., High-Throughput Determination and Characterization of Short-,

Medium-, and Long-Chain Chlorinated Paraffins in Human Blood. *Environmental Science and Technology* **2017,** *51*, 3346-3354.
10. 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.
11. Svarcova, A.; Lankova, D.; Gramblicka, T.; Stupak, M.; Hajslova, J.; Pulkrabova, J., Integration of five groups of POPs into one multi-analyte method for human blood serum analysis: An innovative approach within biomonitoring studies. *Sci Total Environ* **2019,** *667*, 701-709.
12. Wang, Y.; Gao, W.; Wang, Y.; Jiang, G., Distribution and Pattern profiles CPs in Human Placenta. *Environmental Science and Technology* **2017,** *5*, 5,9 - 13.

MONITORING OBSAHU RIZIKOVÝCH PRVKOV V RÔZNYCH ANATOMICKÝCH ČASTIACH BEDLE VYSOKEJ (*MACROLEPIOTA PROCERA*)

Ing. Hana Chrkavá

Katedra chémie, Fakulta biotechnológie a potravinárstva,
Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Trieda A. Hlinku 2, 949 76 Nitra

xchrkavah@uniag.sk

Úvod

Huby sú jedným z najrozmanitejších a najvýznamnejších organizmov, ktoré sú dôležitou súčasťou ekosystému [1]. Vegetatívna časť húb, mycélium, je schopná absorbovať rôzne látky znečisťujúce životné prostredie vrátane rizikových prvkov a rádionuklidov. Tie sa následne hromadia v jednotlivých anatomických častiach huby, preto môžeme huby nazvať bioindikátormi znečistenia životného prostredia [2]. Prostredníctvom jedlých divorastúcich húb sa rizikové prvky dostávajú do potravového reťazca a hoci sú huby z nutričného hľadiska významné, prítomnosť rizikových prvkov v ich anatomických častiach môže mať nepriaznivý vplyv na zdravie konzumenta [3]. Monitorovanie výskytu a koncentrácie rizikových prvkov v hubách je veľmi dôležité. Informácie o ich obsahu sú významné nie len z hľadiska zistenia miery znečistenia životného prostredia, ale môžu slúžiť aj ako varovanie pre konzumentov pred zberom húb z lokalít s vysokým výskytom rizikových prvkov.

Experimentálna časť

V práci sme sa zamerali na stanovenie obsahu rizikových prvkov (As, Al, Ag, Hg a Zn) v jedlej divorastúcej hube Bedľa vysoká (*Macrolepiota procera* Scop. Singer) z piatich lokalít Slovenska – Lazy pod Makytou, Lozorno, Nemečky, Tesáre a Zbyňov. Vybrané lokality, ktoré sú zároveň obľúbenými hubárskymi miestami, majú rôznu úroveň expozície, resp. kontaminácie sledovanými prvkami. Obsah sledovaných prvkov v Bedli vysokej sme stanovili pomocou metód ICP-OES (As, Al, Ag a Zn) a CV-AAS (Hg). Získané výsledky sú vyjadrené v $mg.kg^{-1}$ suchej hmoty (SH). Pri hodnotení sme sa zamerali na obsah sledovaných prvkov v klobúkoch, ktoré sú konzumované najčastejšie. Získané údaje o obsahu sledovaných prvkov sme následne použili na vyhodnotenie rizík vyplývajúcich z pravidelnej konzumácie Bedle vysokej. Pri prepočte sme použili stanovené hodnoty PTWI – Provisionally Tolerable Weekly Intake (týždenný tolerovateľný príjem) pre Al a Hg; EE – Estimated Exposure (odhadovaná expozícia) pre As a Hg a v prípade Zn sme brali do úvahy hodnotu RDA – Recommended Dietary Allowance (odporúčaný denný príjem).

Výsledky a diskusia

Koncentrácie sledovaných prvkov v jednotlivých častiach Bedle vysokej sa líšili v závislosti od lokality. Zo sledovaných prvkov sme namerali najvyššiu koncentráciu Al v klobúku Bedle vysokej z lokality Nemečky, ktorá predstavovala 335 $mg.kg^{-1}$ SH. Priemerná koncentrácia Al v klobúkoch Bedle vysokej bola v rozmedzí 16,6±6,91 (Lozorno) – 113±103 $mg.kg^{-1}$ SH (Nemečky). Obsah Al v hubách pochádzajúcich z neznečistených lokalít sa zvyčajne pohybuje v rozmedzí od 20 do 150 $mg.kg^{-1}$ SH [4]. Vo vzorkách z lokality Tesáre sme zistili najvyššie

priemerné koncentrácie As a Ag spomedzi sledovaných lokalít. Priemerná koncentrácia As vo vzorkách z tejto lokality bola 1,79±1,45 $mg.kg^{-1}$ SH a Ag 3,23±1,75 $mg.kg^{-1}$ SH. Vysoké koncentrácie As vo vzorkách z lokality Tesáre môžu byť spôsobené vyšším obsahom As v pôde v porovnaní s ostatnými sledovanými lokalitami [5]. Lazy pod Makytou sú zo sledovaných lokalít najviac zaťažené ortuťou. Priemerná koncentrácia Hg vo vzorkách z tejto lokality bola 2,28±0,87 $mg.kg^{-1}$ SH, čo bola zároveň aj najvyššia priemerná koncentrácia Hg spomedzi sledovaných lokalít. Vo vzorkách z tejto lokality sa koncentrácia Hg v klobúkoch pohybovala od 1,22 do 4,00 $mg.kg^{-1}$ SH. Získané výsledky zo vzoriek z Lazov pod Makytou sú podobné koncentráciám, ktoré boli namerané vo vzorkách z lokality Lubraniec (Poľsko), kde koncentrácie Hg v klobúkoch boli v rozmedzí 1,3 – 3,5 $mg.kg^{-1}$ SH s priemernou koncentráciou na úrovni 2,1±0,6 $mg.kg^{-1}$ SH [6]. Obsah Zn v hubách sa zvyčajne pohybuje medzi 25 a 200 $mg.kg^{-1}$ SH [7]. V sledovaných vzorkách sme zaznamenali koncentráciu Zn v klobúkoch v rozmedzí 33,7 (Nemečky) – 170 $mg.kg^{-1}$ SH (Lozorno). Z vybraných lokalít bola lokalita Zbyňov najmenej zaťažená sledovanými prvkami.

Záver

Na základe našich výsledkov a stanovených hodnôt PTWI (Al, Hg), EE (As, Hg) a RDA (Zn) sledovaných prvkov sme vyhodnotili aj riziká vyplývajúce z pravidelnej konzumácie Bedle vysokej. V prípade Ag nie sú udávané hodnoty PTWI, EE, resp. RDA, preto sme tento prvok do hodnotenia nezahrnuli. Zistili sme, že obsah ostatných sledovaných prvkov vo vzorkách Bedle vysokej z vybraných lokalít neprekračuje hodnoty PTWI, EE a RDA. Môžeme teda konštatovať, že ani pravidelná a dlhodobá konzumácia Bedle vysokej zo sledovaných lokalít nepredstavuje pre spotrebiteľa žiadne zdravotné riziko.

Literatúra

[1] Singh, B. P.; Lallawmsanga; Passari, A. K. *Biology of Macrofungi*; Springer: Switzerland, 2018.
[2] Falandysz, J.; Gucia, M. Environ. Geochem. Health. **2008**, 30 (2), 121-125.
[3] Chatterjee, S.; Sarma, K. M.; Deb, U.; Steinhauser, G.; Walther, C.; Gupta, D. K. Environ. Sci. Pollut. Res. **2017**, 24 (24), 19480-19493.
[4] Kalač, P. Food Chem. **2010**, 122 (1), 2-15.
[5] Linkeš, V.; Kobza, J.; Švec, M.; Ilka, P.; Pavlenda, P.; Barančíková, G.; Matúšková, L. *Monitoring pôd Slovenskej republiky;* VÚPÚ: Bratislava, 1997.
[6] Kojta, A. K.; Gucia, M.; Krasińska, G.; Saba, M.; Nnorom, I. C.; Falandysz, J. Pol. J. Environ. Stud. **2016**, 25 (6), 2445-2460.
[7] Kalač, P. *Edible mushrooms: Chemical composition and nutritional value;* Academic Press: London, 2016.

VLIV IZOMERIE VONNÝCH LÁTEK NA VNÍMÁNÍ VŮNÍ POPULACÍ

Bc. Michaela Dvořáková

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

dvorakac@vscht.cz

Úvod

V této práci je hlavním tématem vliv chemické struktury vonných látek na vnímání vůní populací. Jedná se především o vliv konstituční a prostorové izomerie. Chiralita má vliv na všechny lidské smysly, kromě sluchu. Je to jev, kdy sloučeniny nejsou totožné se svými zrcadlovými obrazy, jsou k sobě jako lidské ruce – ať je otáčíme jakkoliv, nikdy nedostaneme stejný obraz. Na čich má chiralita vliv největší.

Enantiomery se mohou lišit právě vůní, nebo například prahovou hodnotou. V experimentální části jsem nejvíce pracovala se vzorky karvonu, limonenu a jononu, R-enantiomer karvonu bychom našli v silicích máty, kdežto S-enantiomer v silicích kmínu. (R)-(+)-limonen má vůni pomeranče, (S)-(-)-limonen je cítit jako citron. α-jononu je připisována vůně fialek, β-jonon přispívá k typické vůni růží.

Cíl

Cílem práce bylo porovnat obsahy látek ve vzorcích karvonů, limonenů a jononů. Dalším cílem bylo zjistit rozdíly u populace při vnímání vybraných chirálních sloučenin a také potvrdit či vyvrátit hypotézu, že ženy mají lepší čich než muži.

Experimentální část

Pro GC-MS analýzu byl využit plynový chromatograf s kvadrupólovým hmotnostním detektorem, kapilární a chirální kolony. Byly zvoleny vzorky, které jsou k dispozici v tržní síti. Konkrétně vzorky enantiomerů karvonu, limonenu a jononu od výrobců Silesia, AROCO-AROMA, Sigma-Aldrich, Co. a Aroco s.r.o. Vzorky byly rozpuštěny v tetrahydrofuranu od výrobce PENTA s.r.o. a následně analyzovány zmíněnou metodou.

Senzorický panel tvořili studenti VŠCHT. Hodnocení prováděli v rámci předmětu Senzorická analýza, během kterého jsou řádně proškoleni, jak správně analýzu provádět. Žádný z hodnotitelů neměl problém s vnímáním vůní. Vzorky byly buď nakapány na buničinu, která byla následně vložena do prachovnice, nebo byly aplikovány na speciální papírky, které dobře absorbují tekutinu a tím pádem i aroma. Vzorky byly zašifrovány čísly a hodnotitelé dostali dotazník, který po očichání vzorků vyplňovali podle vlastního uvážení. Součástí dotazníku byly grafické nestrukturované stupnice a místo pro popis vůně. Hodnotitelé posuzovali vůně pomocí metody „volného popisu“. Pomocí nestrukturovaných stupnic vyjadřovali míru intenzity a příjemnosti daného aroma.

Závěr

V rámci GC-MS analýzy byly určeny pouze sloučeniny, které daný vzorek obsahoval. Použité kolony (chirální a kapilární) nebyly schopné enantiomery rozdělit. Jako první se ve všech případech eluovalo rozpouštědlo tetrahydrofuran, doprovázené acetonitrilem. U vzorků karvonu značky Silesia dominoval propylenglykol. Jedná se o velmi často používanou látku, která funguje jako nosič vonných látek. Dalšími často se objevujícími látkami byl 2-hydroxytetrahydrofuran a 4-hydroxybutanová kyselina.

Při senzorické analýze hodnotitelé často vůně popisovali pomocí jejich původu. Například u S-limonenu, který voní jako citrony, se objevovaly deskriptory ovoce nebo čisticích přípravků. U β-jononů převažoval popis vůně „kořeněná. Z těchto údajů vyplývá, že popis vůně je pro dnešní populaci problém.

Údaj, který se nepotvrdil, se týkal tvrzení, že ženy mají lepší čich než muži. Vůni D-karvonu od firmy Silesia správně popsalo jako kmín 35,29 % mužů a pouze 24,6 % žen. I D-karvon od firmy Sigma-Aldrich Co. správně popsalo více mužů (62,5 %). Žen pouze 47 %. Vůni α-jononu popsal správně pouze jeden muž.

V mé experimentální části nebyla prokázáná anosmie. Žádný z hodnotitelů neuvedl, že by nic necítil. Určila jsem ale procento populace, které zaměnilo vůni kmínu za vůni mentholu a naopak. U karvonů od firmy Silesia jsou to 3%, u karvonů od firmy Sigma-Aldrich celých 12 %. To může být způsobeno čerstvostí připravených vzorků.

Nejpodstatnější je ale fakt, že vnímání vůně, stejně jako popis intenzity a zejména příjemnosti je faktorem individuálním. Často více závisí na zkušenosti posuzovatelů než na složení samotného aroma.

STANOVENÍ KAROTENOIDŮ V POTRAVINÁCH A DOPLŇCÍCH STRAVY

Bc. Petra Pavelková, doc. Dr. Ing. Věra Schulzová, Ing. Aleš Krmela

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

pavelkova.petra@seznam.cz

Úvod

Lutein je přírodní pigment žlutého zbarvení, který se se svým izomerem zeaxanthinem řadí mezi xanthofyly – kyslíkaté deriváty karotenů. V potravinářství se nevyužívají pouze jako přírodní barviva (E 161b), ale také při výrobě doplňků stravy – zejména z důvodu antioxidačních vlastností.[1]

Byla prokázána souvislost mezi příjmem luteinu a jeho pozitivním vlivem na zrak, konkrétně proti nemocem jako je věkem podmíněná makulární degradace[2-3] nebo šedý zákal.[4] Lutein se taktéž podílí na ochraně pokožky před UV zářením, příznivě ovlivňuje kognitivní funkce u postižených jedinců,[5] pomáhá snižovat riziko kardiovaskulárních onemocnění[3] a rovněž posiluje imunitu.[2]

Lidé si lutein nejsou schopni syntetizovat sami, proto je jeho příjem v potravě velmi důležitý.[1, 3, 6] Oba izomery mohou být průmyslově syntetizovány, z důvodu nejasných biologických účinků se však dává přednost extrakci z přírodních zdrojů.[7]

Cílem této práce bylo stanovení volného a vázaného luteinu v různých potravinách a také doplňcích stravy. Pro analýzu byla použita kapalinová chromatografie s detektorem diodového pole (HPLC-DAD). Jedná se o nejčastěji využívanou techniku při analýze karotenoidů.

Experimentální část

V rámci experimentální části této práce byl sledován obsah luteinu a jeho izomeru zeaxanthinu v sedmi různých matricích. Nejprve byly testovány vzorky zeleniny bohaté na lutein (konkrétně kukuřice – *Zea Mays* a špenát – *Spinacia oleracea*), poté květy rostlin (měsíček – *Calendula officinalis* a afrikán – *Tagetes patula*) a nakonec doplňky stravy (Ocutein BRILLANT, Ocuvite a Lutein Complex Premium).

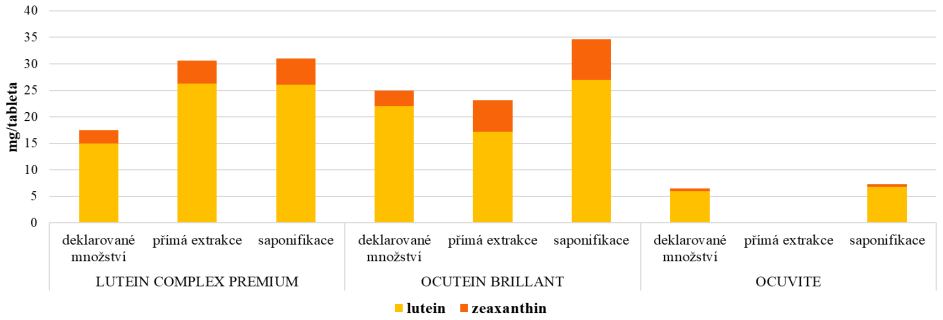
Pro analýzu byly použity dva extrakční postupy. První byla metoda přímé extrakce, která slouží ke stanovení volných forem luteinu, druhou pak extrakce s využitím alkalické hydrolýzy, kdy byly vázané formy uvolněny do roztoku a následně stanoveny. Pro chromatografickou separaci vzorků byla použita technika HPLC-DAD s kolonou s reverzní fází C18 nebo C30. Identifikace byla provedena srovnáním retenčních časů chromatogramů a spekter naměřených vzorků se standardem luteinu. Ke kvantifikaci byla použita metoda kalibrační přímky.

Výsledky a diskuze

Na základě stanovení luteinu a zeaxanthinu přímou extrakcí a extrakcí se zavedením alkalické hydrolýzy můžeme konstatovat, že v případě kukuřice, špenátu, měsíčku i afrikánu je nutné provádět zmýdelnění, neboť obsah zmíněných látek významně vzrostl po uvolnění forem vázaných v esterech.

Při stanovení xanthofylů v doplňcích stravy bylo zjištěno, že pro Lutein Complex Premium alkalická hydrolýza není nutná, naopak pro Occutein Brillant a Ocuvite nutná je. Shrnutí výsledků je uvedeno v **Grafu 1.**

Graf 1: Porovnání jednotlivých extrakčních metod s deklarovaným množstvím xanthofylů v doplňcích stravy



Závěr

Zelenina obecně je významným zdrojem karotenoidů. Jedná se o esenciální nutrienty, takže by neměly chybět v jídelníčku nikoho z nás. Experimentálně bylo zjištěno, že špenát je lepším zdrojem luteinu i zeaxanthinu než kukuřice. Měsíček, který byl analyzován ve formě čaje, obsahoval poloviční množství xanthofylů než kukuřice. Naopak obsah luteinu v afrikánu mnohonásobně převažoval všechny ostatní zmíněné matrice, což svědčí o opravdu vysokém obsahu této látky. Afrikán vzpřímený či rozkladitý je rostlina využívaná ve velké míře pro výrobu doplňků stravy, ale i jako přídavek do krmiva nosnic. Doplňky stravy jsou často využívány při nedostatečném příjmu xanthofylů z potravy, neboť zdravotního přínosu lze dosáhnout pouze v případě, že je denní dávka luteinu minimálně 6 mg. U doplňků stravy lze celkově konstatovat, že výrobci dodržují deklarované množství, ba dokonce se jistí, aby výrobek obsahoval dostatek karotenoidů po celou dobu expirační lhůty.

Literatura

1. Velíšek, J.; Hajšlová, J., *Chemie potravin*. Rozš. a přeprac. 3. vyd. ed.; OSSIS: Tábor, **2009**.
2. Tsao, R.; Wang, M.; Deng, Z., Lutein: Separation, Antioxidant Activity, and Potential Health Benefits. In *Antioxidant Measurement and Applications*, American Chemical Society: **2007**; Vol. 956, pp 352-372.
3. Peng, M.-L.; Chiu, H.-F.; Chou, H.; Liao, H.-J.; Chen, S.-T.; Wong, Y.-C.; Shen, Y.-C.; Venkatakrishnan, K.; Wang, C.-K., Influence/impact of lutein complex (marigold flower and wolfberry) on visual function with early age-related macular degeneration subjects: A randomized clinical trial. *Journal of Functional Foods* **2016,** *24*, 122-130.
4. Olmedilla, B.; Granado, F.; Blanco, I.; Vaquero, M., Lutein, but not α-tocopherol, supplementation improves visual function in patients with age-related cataracts: a 2-y double-blind, placebo-controlled pilot study. *Nutrition* **2003,** *19* (1), 21-24.
5. Nwachukwu, I. D.; Udenigwe, C. C.; Aluko, R. E., Lutein and zeaxanthin: Production technology, bioavailability, mechanisms of action, visual function, and health claim status. *Trends in Food Science & Technology* **2016,** *49*, 74-84.
6. Šivel, M.; Klejdus, B.; Kráčmar, S.; Kubáň, V., Lutein–Významný karotenoid ve výživě člověka. *Chemické listy* **2013,** *107*, 456-463.
7. Aluç, Y.; Başaran Kankılıç, G.; Tüzün, İ., Determination of carotenoids in two algae species from the saline water of Kapulukaya reservoir by HPLC. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **2018,** *41* (2), 93-100.

POROVNANIE OBSAHU CHEMOPROTEKTÍVNYCH LÁTOK VO VYBRANÝCH DRUHOCH RODU *ALLIUM*

Lenka Tomášiková, Silvia Čéryová, Ľuboš Harangozo

Slovenská poľnohospodárska univerzita, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Katedra chémie, Trieda Andreja Hlinku 2,949 76 Nitra
lenka.tomasikova136@gmail.com

Úvod

Do rodu *Allium* patrí cesnak, cibuľa, šalotka, pór, ale aj pažítka. Táto zelenina je populárna po celom svete vďaka svojim blahodarnym účinkom, ktoré priaznivo ovplyvňujú organizmus. Niektoré druhy rodov *Allium* sú charakteristické obsahom chemoprotektívnych látok, ktoré sa vyznačujú liečivými účinkami. Okrem toho ovplyvňujú farbu a senzorické vlastnosti jednotlivých rastlinných druhov. Podporujú imunitný systém, gastrointestinálny trakt, dokonca znižujú riziko vzniku rakoviny a cukrovky. Majú protizápalové, antiobezitné a antibakteriálne účinky. Allicín, antimikrobiálna látka, prítomná v cesnaku a cibuli zohráva dôležitú úlohu v znížení protirakovinového antimikrobiálneho potenciálu. Avšak teplota, pH, čas a spracovanie ovplyvňujú aktivitu enzýmu allinázy, čo môže viesť k zníženiu allicínových metabolitov [1]. Chemoprotektívne látky sú veľmi dôležité, pretože dokážu chrániť organizmus pred rôznymi civilizačnými ochoreniami. V súčasnosti počet úmrtí na kardiovaskulárne choroby neustále stúpa. Bioaktívne látky nachádzajúce sa v rode *Allium* dokážu veľmi účinne znižovať cholesterol a ďalšie rizikové faktory súvisiace s kardiovaskulárnymi ochoreniami. [2]

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sme stanovili celkový obsah polyfenolov (CP) podľa Lachmana et al. (2003) [3] pomocou Folin – Ciocalteuovho činidla. Absorbancia roztokov bola meraná pri vlnovej dĺžke 765 nm a vyjadrená ako ekvivalent kyseliny galovej. Podľa Brand-Williamsa et al. (1995) [4] sme stanovili celkovú antioxidačnú aktivitu (AOA) s použitím DPPH roztoku (2,2-difenyl-1-pikrylhydrazyl). V ďalšej časti sme sa venovali stanoveniu obsahu vitamínu C pomocou vysokoúčinnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) na Cortecs 18 Waters kolóne (2.7 µm, 4.6 mm x 150mm) [5] a stanoveniu obsahu ťažkých kovov atómovou absorpčnou spektrometriou (AAS).

Výsledky

Na základe použitých metód sme stanovili obsah celkových polyfenolov (CP), antioxidačnej aktivity (AOA) ako aj obsah vitamínu C a ťažkých kovov vo vybraných druhoch rodu *Allium*. Priemerné hodnoty obsahu celkových polyfenolov medzi sledovanými druhmi sú 781 ± 14,73 mg. kg^{-1} v červenej cibuli odroda Karmen (*Allium cepa* L.). Nižšie hodnoty boli prítomné v cibuli šalotke odroda Konzervor (*Allium ascalonicum*) 597 ± 29,75 $mg.kg^{-1}$ a v cibuli žltej odroda Medusa (*Allium cepa* L.) 512 ± 20,62 $mg.kg^{-1}$. V cesnaku paličiaku odroda Havran bola hodnota nižšia ako v cibuliach a to 223 ±27,38 $mg.kg^{-1}$ a v cesnaku nepaličiaku odroda Mojmír (*Allium sativum* L.) sme namerali hodnotu 204 ±15,87 $mg.kg^{-1}$. V póre odroda Elephant (*Allium porrum* L.) bolo prítomných polyfenolov najmenej 115 ± 17,79 $mg.kg^{-1}$. Antioxidačnú aktivitu sme určovali vo vzorkách cibule a v póre. Opäť najvyššia priemerná hodnota bola zaznamenaná v červenej cibuli odroda Karmen (*Allium cepa* L.) 52 ± 6,91 %. V cibuli šalotke odroda Konzervor (*Allium ascalonicum*) bola hodnota nižšia a to 16 ±1,98 %. Priemerná hodnota v cibuli žltej odroda Medusa (*Allium cepa* L.) bola ešte nižšia 10 ± 1,98 %.V póre odroda Elephant (*Allium porrum* L.) sme namerali antioxidačnú aktivitu najmenšiu medzi sledovanými druhmi 8 ± 5,89 %. Priemerný obsah vitamínu C bol nameraný najviac v póre odroda Elephant 16 ±1,28 g/100g. Nižšiu hodnotu mal

cesnak paličiak odroda Havran 9 ± 0,90 g/100g. Cesnak nepaličiak odroda Mojmír mal približne rovnako veľký obsah vitamínu C ako cesnak paličiak a to 9 ± 0,48 g/100g. V cibuli červenej boli hodnoty ešte nižšie ako v cesnaku 7 ±0,71 g/100g. Cibuľa žltá odroda Medusa mala obsah vitamínu takmer totožný s cibuľou žltou 7 ±3,43 g/100g. Cibuľa šalotka odroda Konzervor mala najnižšiu hodnotu vitamínu C z pomedzi porovnávanými druhmi 6 ± 0,81 g/100g. Obsah ťažkých kovov sme určovali na základe atómovej absorpčnej spektrometrie. Najvyšší obsah olova a kadmia bol v červenej cibuli. Hodnota olova bola 0,38 mg/kg a kadmia 0,09 mg/kg. V póre bol zistený najnižší obsah týchto ťažkých kovov 0,16 mg/kg olova a 0,02 mg/kg kadmia.

Diskusia

Polyfenolové zlúčeniny sú charakteristické pre potraviny rastlinného pôvodu. Vyznačujú sa pozitívnymi účinkami pre organizmus. Stanovené priemerné hodnoty polyfenolov vo vzorkách môžu byť usporiadané v tomto poradí: cibuľa červená odroda Karmen>cibuľa šalotka odroda Konzervor>cibuľa žltá odroda Medusa>cesnak paličiak odroda Havran>cesnak nepaličiak odroda Mojmír>pór odroda Elephant. Na základe nameraných hodnôt antioxidačnej aktivity by sme vzorky mohli usporiadať nasledovne: cibuľa červená odroda Karmen>cibuľa šalotka odroda Konzervor>cibuľa žltá odroda Medusa>pór odroda Elephant. Podľa Prakasha et al. (2006) antioxidačná aktivita červenej cibule bola nameraná v rozsahu od 15,6 – 50,6 % a pre žltú cibuľu 15,6 – 55,8 %. [6] Namerané hodnoty antioxidačnej aktivity korešpondujú s našimi hodnotami Podľa Bozina et al. (2008) celkový obsah polyfenolov v cesnaku (*Allium sativim* L.) bol v rozmedzí od 0,05 po 0,98 mg.g $^{-1}$ čím sa zhodujú naše výsledky.[7] Podľa nameraných hodnôt obsahu vitamínu C môžme vzorky usporiadať nasledovne: pór odroda Elephant>cesnak paličiak odroda Havran>cesnak nepaličiak odroda Mojmír>cibuľa červená odroda Karmen>cibuľa žltá odroda Medusa>cibuľa šalotka odroda Konzervor. Podľa Gornsteina et al. (2008) je obsah vitamínu C v rodoch *Allium* od 7,35 – 199,4 mg/kg s čím sa naše výsledky zhodujú. [8] Obsahy ťažkých kovov pre olovo sme namerali v intervale od 0,16 – do 0,38 mg/kg a pre kadmium v rozsahu 0,02 – 0,09 mg/kg, pričom najvyšší obsah bol v červenej cibuli a najnižší v póre.

Záver

Rod *Allium* zohráva dôležitú úlohu v každodennom stravovaní vďaka prospešným látkam pre organizmus. Obsahujú významné množstvo fytomolekúl – polyfenolov, antioxidačne pôsobiace látky ako aj vitamíny. Experimentálne sa nám podarilo preukázať, že obsahujú pomerne vysoké množstvo celkového obsahu polyfenolov, antioxidantov ako aj vitamínu C. Najvyšší obsah celkových polyfenolov a antioxidačnej aktivity sme namerali v červenej cibuli v odrode Karmen a naopak najnižšie hodnoty boli namerané v póre v odroda Elephant. Najvyšším obsahom vitamínu C sa vyznačoval pór, odroda Elephant. Výskyt ťažkých kovov bol najviac prítomný v červenej cibuli. V cibuli, cesnaku a póre sú prítomné mnohé zdraviu prospešné látky, a preto by mal byť tento druh zeleniny zaradený do každodenného stravovania.

Literatúra

[1] Mansingh, D.P.; Dalpati, N.; Sali, V.K; Vasanthi, A.H.R. Pharmacogn. Mag. **2018**, 14, S84-S91
[2] Kwak, J.C; Kim, J.Y.; Peak, J.E.; Lee, Y.J.; Kim H.R; Park, D.S.; Kwon,O. Nutr.Res. Pract. **2014**,8, 644-654
[3] Lachman, J.; Hamouz, K.; Orsák, M; Pivec, V.;Dvořák, P. In Scien. Horti. **2008**, 117, 142-147
[4] Brand-Williams, E.; Cuverlier, M.E.; Berset, C. In Leben. Wisse. Rechnol. **1995**, 11, 925-929
[5] Rizzolo, A., Polesello, S. Jou. Chrom.. **1992**, 1-2, 103-152
[6] Prakash, D.; Singh, B. N.; Upadhyay, G. Nutra. Chem. **2006**,102, 1389-1393]
[7] Bozin B.; Dukic, N.B; Samojlik, I.; Goran. A.; Igic. R. Food Chem. **2008**, 111, 925-929
[8] Gorinstein, S.; Leontovicz, L.; Leontovicz, H.; Namiestnik. J. Jou. of Agricul. **2008,** 4418-4426

TRANSFÉR ŤAŽKÝCH KOVOV V SYSTÉME PÔDA-RASTLINA A VPLYV NA OBSAH BIOAKTÍVNYCH LÁTOK V RAJČIAKU JEDLOM (*LYCOPERSICON ESCULENTUM*)

Bianka Slivková, Adriána Maťová, Ján Kovarovič

Slovenská poľnohospodárska univerzita, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Katedra chémie, Trieda Andreja Hlinku 2,949 76 Nitra

Biaaaslivkova@gmail.com

Úvod

Rajčiaky v súčasnosti patria k najviac využívaným plodinám na svete. Okrem využitia v potravinárstve a poľnohospodárstve, sa dokázali úspešne presadiť i priemysle či génovom inžinierstve. Sú charakteristické vysokým obsahom vody, mikroprvkov a makroprvkov ako sú vápnik, železo, draslík, horčík a sodík a taktiež vitamínov a mnoho antioxidantov. Prejavom antioxidačnej aktivity je zníženie výskytu degeneratívnych ochorení u ľudí, práve preto je veľmi dôležité zaradiť ich do svojho jedálnička. Niektoré ťažké kovy sú základnými mikroživinami pre rastliny, ale vo vyšších dávkach im môžu spôsobiť metabolické poruchy a taktiež inhibíciu rastu. Rajčiak ako taký nie je charakterizovaný vysokou akumuláciou ťažkých kovov. Závislosť výskytu rizikových prvkov v rajčiaku značne závisí od ich obsahu v pôde.

Experimentálna časť

Odrody rajčiaka jedlého (Tramezzino, Perun, Briosso, Glazier, Tornádo, Darinka F1, Bejbino F1 60S) sme odoberali zo siedmych lokalít Slovenska (Stropkov, Topoľčany, Seňa, Nitra, Veľká Ida, Sady nad Torysou, Klasov). Pri skúmaných odrodách rajčiaka jedlého sme stanovili antioxidačnú aktivitu za pomoci 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazín (DPPH) radikálu pri vlnovej dĺžke 515,6 nm. Celkový obsah polyfenolov vo vzorkách sme určili spektrofotometricky pomocou pridania Folin-Ciocalteuovho činidla pri vlnovej dĺžke 765 nm. Pri vzorkách pôdy sme rastlinám prístupné formy ťažkých kovov získali pomocou roztoku dusičnanu amónneho. Obsah ťažkých kovov v rajčiaku sme získali atómovou absorpčnou spektrofotometriou, pričom sme sa zameriavali na olovo, kadmium, meď a zinok.

Výsledky a diskusia

Antioxidačná aktivita skúmaných vzoriek sa pohybovala od 10 do 22,75 % na čerstvú hmotu rajčiakov. Hodnoty obsahu celkového množstva polyfenolov prítomných v rajčiaku sa pohybovali od 231,48 do 559,81 $mg.kg^{-1}$. Pri určení obsahu ťažkých kovov sme sa zameriavali na olovo, kadmium, meď a zinok. Obsah predstavovala hodnota olova od 1,1 do 2 $mg.kg^{-1}$, zinku od 11,1 do 21,2 $mg.kg^{-1}$, medi od 2,9 do 8,4 $mg.kg^{-1}$ a kadmia 0,58 od do 1,1 $mg.kg^{-1}$. Preukázali sme závislosť medzi obsahom ťažkých kovov v rajčiaku od obsahu ťažkých kovov v pôde. Zistili sme závislosť medzi celkovým množstvom polyfenolov v rajčiaku od obsahu ťažkých kovov nachádzajúcich sa v pôde. Taktiež sme sa dokázali vplyv lokality na obsah bioaktívnych látok a celkovú antioxidačnú aktivitu v rajčiaku.

Záver

Na základe týchto výsledkov sme olovo a kadmium vyhodnotili ako najnebezpečnejšie

prvky vyskytujúce sa v rajčiaku jedlom, preto je v rámci ohrozenia ľudského zdravia dôležité monitorovať obsah týchto prvkov. Zároveň sme potvrdili vysoký obsah bioaktívnych látok prítomných v rajčiaku, ktorých množstvo sa líšilo podľa lokality ich výskytu.

Literatúra

Tommonaro, G.; Nicolaus, B.; De Prisco, R.; Pergamo, R.; Marra, N.; Caporale, A.; ... & Saturnino, C. Evaluation of heavy metals, cytotoxicity, and antioxidant activity of tomatoes grown in toxic muddy soils. Environmental Science and Pollution Research Advances in Environmental Research. 2015,22, 5756-5761

Oboulbiga, E. B.; Parkouda, C.; Sawagodo-Lingani, H.; Compaoré, E. W.; Sakira, A. K.;... & Traoré, A. S. Nutritional composition, physical characteristics and sanitary quality of the tomato variety Mongol F1 from Burkina Faso. Food and Nutrition Sciences. 2017, 8, 444-455

Chang, C. Y.; Yu, H. Y.; Chen, J. J.; Li, F. B.; Zhang, H. H.; ... & Liu, C. P. Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China. Environmental monitoring and assessment. 2014, 186,1547-1560

Zoznam autorov

A
Ácsová, A., 381, 385, 387
Addová, G., 22
Almášiová, K., 131
Annušová, A., 155

B
Babjak, D., 227
Bačinová, T., 14
Bakošová, M., 401, 403
Balková, A., 151
Bambasová, L., 333
Baráth, P., 313
Barbieriková, Z., 249
Barbušová, J., 453, 468
Barloková, D., 470
Bayerová, Z., 255
Belanská, B., 373
Belišová, N., 445
Bělušová, A., 251
Beneš, F., 391
Benešová, L., 213
Benköová, M., 90
Benková, A., 217
Beranová, P., 345
Bírošová, L., 343
Bláhová, E., 213
Blaško, J., 47, 49, 51
Blaškovičová, J., 211
Bodík, I., 223, 234
Bodor, R., 24
Borošová, J., 189
Bortňák, D., 146
Brachňaková, B., 63
Bradová, L., 67
Brandeburová, P., 439
Brezová, V., 249
Brisudová, A., 39
Bujdoš, M., 464, 476
Bunevska, T., 288

C
Cabadaj, P., 277
Čacho, F., 10, 12, 443
Caletková, O., 426
Čečot, M., 299
Čegiňová, K., 223
Cehulová, K., 75
Čepcová, L., 153
Čeppan, M., 487
Černík, O., 437
Černošek, Z., 73
Černošková, E., 71
Čertík, M., 178
Chaľová, P., 174, 321, 327
Chovancová, F., 245
Chovanová, M., 113, 125
Chrenová, S., 73
Chrkavá, H., 515
Chýlková, J., 437
Chytil, M., 483
Cibulka, V., 411
Čierna, M., 139
Čipák, Ľ., 313
Čižmárová, O., 435, 478
Čížová, K., 505
Csicsaiová, R., 457
Cvečko, M., 421
Cverenkárová, K., 343
Čviriková, V., 323

Czikhardtová, K., 241

D
Dakošová, O., 100
Derco, J., 435, 478
Detková, K., 425
Dičáková, Z., 393
Doležánová, P., 16
Drtil, M., 236, 455
Dušek, L., 449
Dusíková, A., 174, 321, 327
Dvořáková, M., 517
Dzurková, D., 400

E
Edlová, T., 423
Efremov, D., 409
Elefantová, K., 151, 160

F
Farkas, B., 476
Farkašová, N., 420
Fašková, L., 87, 89
Fehér, J., 231
Fialka, R., 83
Fraňová, P., 429
Frišták, V., 433
Furda, P., 290

G
Gabošová, T., 81
Gajdoš, P., 178
Galádová, H., 325
Galbavá, P., 47, 49, 51
Gaňová, P., 284
Garajová, N., 173
Gašparovičová, D., 355
Gerža, P., 419
Gettler, J., 427
Gocníková, P., 387
Golais, F., 317, 319
Gömöry, M., 315
Górová, R., 22
Greifová, M., 383
Grelewicz, P., 414
Grenčíková, A., 439
Gróf, N., 225, 453

H
Haberová, K., 501
Hajdu, T., 249
Hájek, M., 253
Hájovská, P., 483
Hajšlová, J., 391
Hakenová, M., 3
Hala, M., 94
Hambalko, J., 178
Hanakovičová, D., 373
Haniš, T., 409, 411
Haššo, M., 215, 217
Hatala, M., 485
Hatalová, I., 339
Ház, A., 499, 507
Hegyi, Z., 182
Hencelová, K., 225, 453
Hennhoferová, N., 33
Herich, P., 261
Híveš, J., 87, 89
Hodoši, R., 317, 319
Hofmanová, T., 69
Hojerová, J., 379
Holubová, J., 73
Hoppej, D., 231
Horváth, B., 357
Hospodár, L., 191
Hrabčáková, D., 375
Hrbek, V., 391
Hroboňová, K., 41, 43
Hromčík, M., 409, 411
Hronská, H., 117, 119, 121, 171, 173
Hrouzková, S., 31, 39, 45
Hrudka, J., 474
Hrutková, H., 174, 321, 327
Húlek, L., 77
Hurajt, A., 266
Hutňan, M., 225, 453, 468
Hybenová, E., 389

I
Iablochkin, K., 104

Ilavský, J., 470
Ivančev - Tumbas, I., 227
Ivanová, L., 234

J
Jamborová, P., 359
Jančíková, V., 505
Janek, M., 83
Janotková, L., 379
Jánska, B., 207
Járnošíková, Š., 286
Jerigová, M., 5
Jurčík, J., 313, 329
Jurdáková, H., 22

K
Kalina, M., 483
Kaliňáková, B., 487, 493
Kamenická, B., 451
Kancírová, E., 389
Kaniaková, K., 121
Kaplocká, G., 301
Karasová, N., 381
Karlovská, I., 236
Kašparová, S., 164, 166
Kavor, J., 401
Kazánová, K., 495
Kazimírová, V., 123
Kecskésová, S., 236, 455
Kharoshka, A., 20
Kim, H., 476
Kintler, M., 407
Klčová, K., 282, 305
Kmentová, I., 135
Knotek, P., 71
Kodadová, Z., 273
Kolesárová, K., 302
Koňuchová, M., 337, 339
Korda, M., 411
Kormanová, L., 113, 125, 184
Košútová, K., 353
Kováčová, A., 261
Kovandová, T., 441
Kožárová, B., 455
Krahulcová, M., 343
Krahulec, J., 174, 321, 327
Krajčíková, E., 229
Krejčová, K., 203
Krekulová, M., 294
Křenovský, J., 98
Križan, D., 403
Křížek, T., 35
Kšiňanová, M., 300
Kubasová, N., 39
Kubiňáková, E., 87, 89
Kuchár, M., 445
Kuchtová, G., 449
Kulpová, K., 5
Kutálek, P., 71
Kuzderová, G., 55
Kvočiková, K., 341

L
Labačková, P., 383
Labudová, M., 317
Lakatoš, B., 153, 155
Lapšanská, A., 375
Lefkovitšová, V., 325
Lehotová, V., 335
Lelovský, M., 300, 303
Lévárdi, Á., 271
Levarská, L., 115
Levarski, Z., 113, 115, 125
Lišková, V., 174, 327
Lovič, J., 10
Lupták, F., 127

M
Macáková, K., 113
Máchalová, J., 35
Machková, M., 31
Machová, M., 29
Mackuľak, T., 439, 445
Madacki, I., 349
Maďarová, D., 385
Madleňáková, K., 499
Májek, P., 41
Maková, M., 268

Malina, J., 247
Malý, M., 7
Mandincová, M., 209
Manduchová, R., 176
Mansurov, B., 159
Marchalín, Š., 421
Marcinková, L., 51
Marko, I., 466
Marková, K., 264
Marková, V., 96
Martiniaková, S., 381, 385
Marton, M., 470
Masác, J., 10
Masaryk, L., 59
Matějíček, P., 491
Matejová, M., 343
Matulová, M., 464
Matulová, Z., 455
Maxianová, P., 137
Mazúrová, M., 317, 319
Medveďová, A., 335, 341, 345
Melicherčík, L., 164
Melichová, Z., 18
Melníková, E., 102
Mesároš, J., 371
Mészáros, O., 197
Michaličová, L., 115
Michálíková, M., 31
Mičíková, M., 365
Mihok, F., 243
Míková, L., 406
Mikula, M., 485
Mikušová, P., 205
Milcová, A., 135
Minich, A., 125, 180
Mišíková, F., 511
Mišíková, M., 157
Mosnacek, J., 133
Mráz, L., 371
Múčka, A., 369
Musiał, J., 413

N
Nadányi, R., 507
Neštrák, P., 195
Niková, M., 171
Nižnanská, Ž., 47, 49, 51
Noga, T., 199
Nosalj, S., 311
Nováková, E., 317, 319
Nováková, J., 5
Nývltová, B., 461

O
Olejníková, P., 315, 317, 323
Olšavská, Z., 501
Ondáková, M., 41
Ondrejková, E., 119, 171, 173
Oravec, M., 487
Orvoš, J., 63
Ostrihoňová, M., 191
Ostrovský, I., 22

P
Pacolová, M., 117
Pálffy, M., 106
Paračková, P., 487
Pařízek, O., 441
Pašteka, L., 266, 271
Paulíková, M., 443
Pavelková, P., 519
Pavličková, M., 485
Pavlíková, B., 174, 327
Pavúková, D., 87, 89
Petrík, M., 357
Peukertová, P., 391
Piatriková, M., 321
Piliar, M., 303
Pinčeková, L., 144
Pinkeová, A., 18
Pipíška, M., 229
Plodíková, P., 437
Plž, M., 127
PÃťbiš, P., 160
Pócsová, T., 45
Podhorský, M., 263
Podhradská, S., 497
Poláchová, A., 441

Poliak, P., 259
Polóniová, V., 299, 301
Polozsányi, Z., 157
Pospiech, J., 398
Procházková, P., 459
Pšidová, L., 351
Pulkrabová, J., 441
Putala, M., 135

R
Račeková, B., 61
Rajtík, T., 115
Rebroš, M., 123, 127, 176, 182
Řežucha, M., 292
Řežuchová, M., 199
Ricci, G., 308
Rosenberg, M., 117
Rosenbergová, Z., 176
Rózsa, G., 472
Rudinská, D., 304
Rusnáková, M., 304
Rybecká, S., 113, 125

S
Šafař, P., 421
Šagátová, A., 63
Salamon, D., 79
Šaligová, J., 22
Šalitroš, I., 63
Šantová, L., 49
Sarakhman, O., 215, 217
Šarkanová, J., 125
Scherhaufer, D., 426
Schwarz, J., 71
Schwarzová, K., 213
Sedláček, T., 195
Sedláčková, S., 333
Senciová, N., 119
Šiffalovič, P., 155
Šilhárová, D., 121
Šimkovič, M., 157, 325
Široká, Z., 22
Sitárová, V., 259
Siváková, B., 313, 329
Skopal, F., 253
Škultétyová, I., 472
Slávik, M., 405
Slivková, B., 523
Smilek, J., 251, 255
Smolík, J., 71
Šofranko, J., 146
Soja, G., 433
Sokolovská, M., 393
Šoltýsová, N., 435
Soták, T., 349, 351, 353, 359
Špačková, A., 43
Spustová, K., 391
Stanko, Š., 457, 466, 474
Staruch, L., 389
Štefík, P., 155
Steltenpohl, P., 286
Štěpánek, S., 12
Števuľová, R., 439
Štibrányi, L., 87, 89
Straková, A., 253
Strižincová, P., 499
Štrpka, M., 355
Struhárňanská, E., 113
Stuchlík, S., 113, 115, 125
Stupeňová, E., 313
Šupolíková, M., 317, 319
Šutúš, M., 474
Švábik, P., 503
Šviráková, E., 333
Švistun, L., 280
Svobodová, K., 109
Švorc, L., 18, 215, 217
Sýkora, J., 463
Szabóová, K., 489

T
Tiňo, R., 489
Tokárová, Z., 137
Tomášiková, L., 521
Toporcerová, K., 234
Trautenberger, R., 397
Trebichavská, M., 337
Trizuljak, L., 306

Turčan, V., 433
Turňa, J., 115
Turnerová, D., 513
Tvrdík, T., 166

U
Uličná, M., 363
Urbanová, P., 493
Urík, M., 464, 476

V
Vajová, I., 489
Valachová, D., 142
Varga, V., 113, 125
Variny, M., 231, 280, 290, 292
Vávra, A., 253
Vavro, M., 225
Velič, D., 5
Vicenová, M., 178
Viktoryová, N., 211
Vishtak, S., 193
Vizárová, K., 489, 493
Vojníková, M., 79
Vojteková, T., 107
Vrábelová, M., 302, 304, 308
Vrábľová, T., 115
Vyskočil, T., 141

W
Warzechová, P., 37
Weidlich, T., 451

Y
Yüzügüllü Karakuş, Y., 159
Yershova, P., 213

Z
Žabenský, B., 24
Žabka, D., 445
Zachariášová, B., 367
Záchenská, J., 92
Zahradníková, E., 57
Zain, G., 133
Zakhar, R., 443
Záň, M., 162
Zárybnická, A., 219
Zelmanová, B., 335
Zeppetzauer, F., 507
Zezulová, V., 123
Zichová, S., 45
Žigová, K., 182
Zlámalová Gargošová, H., 459, 461