SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Chémia a technológie pre život

22. celoslovenská študentská vedecká konferencia

s medzinárodnou účasťou

organizovaná v online formáte

Bratislava, 25. 11. 2020

ISBN 978-80-8208-042-4

EAN 9788082080424

© Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Slovenská technická univerzita v Bratislave

Vydala: Slovenská chemická knižnica

Náklad: 300 ks, počet strán: 390, rok vydania: 2020

Forma: elektronický zborník recenzovaných príspevkov

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

Za jazykovú úpravu príspevkov zodpovedajú autori.

ISBN 978-80-8208-042-4

EAN 9788082080424

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.

doc. Ing. Dana Dvoranová, PhD.

Mgr. Magdaléna Horáková

prof. Ing. Ivan Hudec, PhD.

prof. Ing. Miroslav Hutňan, CSc.

doc. Ing. Marián Janek, PhD.

prof. Ing. Marian Koman, DrSc.

doc. 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:

doc. Ing. Juraj Oravec, PhD., *predseda*

Ing. Ľuboš Čirka, PhD., *podpredseda*

Ing. Michaela Horváthová, *podpredsedníčka*

Ing. Aneta Ácsová, *podpredsedníčka*

Ing. Lenka Galčíková, *podpredsedníčka*

Ing. Ivana Bírová

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

Ing. Marek Fronc, PhD.

Ing. Zora Hajdúchová, PhD.

Ing. Kristína Hencelová

Ing. Michal Horňáček, PhD.

Ing. Barbora Jankovičová

Ing. Ján Janošovský, PhD.

Ing. Lukáš Kolarič

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Anton Lisý

Ing. Emília Mališová, PhD.

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

Ing. Richard Nadányi

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

Ing. Patrícia Paračková

Ing. Tomáš Soták, PhD.

doc. Ing. Peter Szolcsanyi, PhD.

Ing. Ivan Šalitroš, PhD.

Ing. Peter Vaštík

Ing. Mária Vrábelová

Recenzenti:

Ing. Aneta Ácsová

Ing. Ivana Bírová

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

doc. Ing. Dana Dvoranová, PhD.

Ing. Marek Fronc, PhD.

Ing. Zora Hajdúchová, PhD.

Ing. Kristína Hencelová

Ing. Michal Horňáček, PhD.

Ing. Michaela Horváthová

Ing. Barbora Jankovičová

Ing. Ján Janošovský, PhD.

Ing. Lukáš Kolarič

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Anton Lisý

Ing. Emília Mališová, PhD.

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

Ing. Richard Nadányi

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

Ing. Patrícia Paračková

Ing. Tomáš Soták, PhD.

doc. Ing. Peter Szolcsanyi, PhD.

Ing. Ivan Šalitroš, PhD.

Ing. Peter Vaštík

Ing. Mária Vrábelová

Sekcie:

1. Analytická chémia
2. Anorganická chémia
3. Anorganické technológie
4. Aplikovaná biotechnológia
5. Biochémia a mikrobiológia
6. Biotechnológia a fermentačná technológia
7. Ekonomika a manažment
8. Environmentálne inžinierstvo
9. Fyzikálna chémia a chemická fyzika
10. Chemické a biochemické inžinierstvo
11. Chromatografické metódy v environmentálnej analýze
12. Potraviny - chémia, technológia a hodnotenie rizika
13. Riadenie procesov podporené informačnými technológiami
14. Separačné metódy
15. Syntetická organická chémia
16. Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika
17. Tlačové technológie a technológie spracovania a ochrany dreva a papierových nosičov informácií
18. Posterová sekcia – stredoškolskí účastníci

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, Slovenskou technickou univerzitou v Bratislave, 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

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

CHEM ŠTUDENTSKÝ SPOLOK FCHPT STU

UNIVERZITNÝ TECHNOLOGICKÝ INKUBÁTOR STU

Študentská vedecká konferencia je organizovaná pod záštitou:

MINISTERSTVO ŠKOLSTVA, VEDY, VÝSKUMU A ŠPORTU SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVÄZ SLOVENSKÝCH VEDECKOTECHNICKÝCH SPOLOČNOSTÍ

SLOVENSKÁ CHEMICKÁ SPOLOČNOSŤ

Partneri ŠVK:

SLOVNAFT,
MEMBER OF MOL GROUP

BASF

L'ORÉAL

365.BANK

MARTINUS

NADÁCIA ESET

DM

RAJO

SLOVALCO

SHIMADZU

YEME

ACE TRADE

HUMUSOFT

MANUFAKTURA

BRENNTAG

BERTO SK

VANI

Partneri sekcií ŠVK:

PARTNER SEKCIE *ANORGANICKÉ TECHNOLÓGIE*:

SLOVENSKÁ SPOLOČNOSŤ PRE POVRCHOVÉ ÚPRAVY

PARTNER SEKCIE *RIADENIE PROCESOV PODPORENÉ INFORMAČNÝMI TECHNOLÓGIAMI*:

HUMUSOFT

Predslov

Milí mladí priatelia,

Počas príprav 22. ročníka „našej“ študentskej vedeckej konferencie sme tajne dúfali, že napriek situácii, ktorá nepriala výskumným a vzdelávacím aktivitám v uplynulých mesiacoch, dokážeme osloviť pár nadšencov vedy a usporiadať podujatie aspoň minimálneho rozsahu. Ukázalo sa však, že mladí ľudia, študenti technických a prírodovedne orientovaných fakúlt so záujmom o nové poznatky a bádanie v akýchkoľvek podmienkach, sa len tak ľahko nevzdávajú. Dôkazom toho je konferencia s opätovne bohatou účasťou, v novom online formáte a verím, že s mnohými benefitmi pre Váš ďalší profesijný rast.

Želám Vám veľa úspechov pri prezentovaní dosiahnutých výsledkov, príjemnú a tvorivú atmosféru a v neposlednom rade veľa šťastia.

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

IDENTIFIKÁCIA WHEWELLITU V LIŠAJNíKU SOLENOPSORA LIPARINA (NYL.) ZAHLBR.: RAMANOVA MIKROSPEKTROSKOPIA
Krajanová, V. 3

STANOVENIE OLOVA VO VLASOCH TECHNIKOU DÁVKOVANIA JEMNÝCH SUSPENZIÍ A ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU S ELEKTROTERMICKOU ATOMIZÁCIOU
Chovancová, K., Košlabová, M., Procházková, S., Halko, R. 5

NOVODOBÝ ELEKTROCHEMICKÝ SENZOR NA STANOVENIE LIEČIVA DEXAMETAZÓN POUŽíVANÉHO PRI LIEČBE OCHORENIA COVID-19
Benková, A., Haššo, M., Švorc, L. 7

NEPRIAME STANOVENIE KAZEíNU NA BÓROM DOPOVANEJ DIAMANTOVEJ ELEKTRÓDE
Pinkeová, A., Sarakhman, O., Švorc, Ľ. 9

ADSORPCIA NIKLU NA VYBRANÉ SLOVENSKÉ BENTONITY
Melichová, Z., Šuránek, M. 11

ELEKTROCHEMICKÉ ŠTÚDIUM PESTICíDU METYLPARATION NA BÓROM DOPOVANEJ DIAMANTOVEJ ELEKTRÓDE
Štefčáková, M., Sarakhman, O., Švorc, Ľ. 13

ALGORITHMIC PROCESSING OF IN VIVO RAMAN SPECTRA FOR REAL-TIME DIAGNOSIS OF LUNG CARCINOMA
Mareš, J., Habartová, L., Vališ, J., Setnička, V. 15

SLEDOVANIE VPLYVU BIOLOGICKEJ MATRICE POTU NA INTERAKCIU VYBRANÝCH NANOMATERIÁLOV S DNA
Fodorová, L., Pečová, A., Blaškovičová, J. 17

ANALÝZA GALVANIZAČNÝCH ROZTOKOV ATÓMOVOU SPEKTROMETRIOU
Čacho, F., Gallová, R. 19

Anorganická chémia

AKTÍVNY A PASÍVNY TRANSPORT LIEČIV NA BÁZE SILIKÁTOVÝCH MEZOPÓROVITÝCH NOSIČOV
Zauška, Ľ., Almáš, M. 23

PRíPRAVA A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI ŽELEZNATÝCH KOMPLEXOV S PYRIDYL-BENZIMIDAZOLOVÝMI LIGANDAMI
Vojčíková, J., Šalitroš, I. 25

ŠTÚDIUM METYLBENZOÁTOMEĎNATÝCH KOMPLEXOV S DERIVÁTMI BENZIMIDAZOLU A ICH POTENCIÁLNE ANTIMYKOTICKÉ VLASTNOSTI
Preinerová, K., Molnárová, N. 38

PRíPRAVA JANUSOVÝCH MIKROMOTOROV
Drdanová, A., Šípoš, R., Végh, D. 40

PRíPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA NIKELNATÝCH KOMPLEXOV S 2-AMINOMETYLBENZIMIDAZOLOM
Varga, R., Moncoľ, J., Pavlik, J., Kuchtanin, V. *42*
ŠTÚDIUM MECHANIZMU FOTOCHEMICKEJ REDUKCIE ŽELEZNATÝCH KLATROCHELÁTOV
Račeková, B., Šípoš, R. *43*
NIKELNATÉ KOMPLEXNÉ ZLÚČENINY S CHELÁTOVÝM N,O-DONOROVÝM BENZIMIDAZOLOVÝM LIGANDOM
Tkáčová, M., Moncoľ, J., Kuchtanin, V. *45*

Anorganické technológie
VPLYV TYPU PREDÚPRAV NA KORÓZNE SPRÁVANIE DUPLEXNÝCH POVLAKOV
Mikulášiová, S. *49*
HODNOTENIE KVALITY POVRCHOVEJ ÚPRAVY METAL ANTIK NA DLHODOBO EXPONOVANÝCH VZORKÁCH
Košťúr, R., Zemanová, M. *51*
ZVYŠOVANIE STABILITY ŽELEZANOV ZEOLITMI
Benköová, M. *53*
NI A NI-W POVLAKY AKO KATALYZÁTORY PRE ZERO-GAP ALKALICKÚ ELEKTROLÝZU VODY
Záchenská, J. *55*
CHARAKTERIZACE PERFLUOROVANÝCH SULFONOVANÝCH MEMBRÁN
Křenovský, J. *57*
KAPSULÁCIA A APLIKÁCIA ELEKTROCHEMICKY PRIPRAVOVANÝCH EKOLOGICKÝCH OXIDAČNÝCH ČINIDIEL - ŽELEZANOV
Červenková, A., Mališová, E. *59*
POKROČILÁ IDENTIFIKÁCIA A KONTROLA ČISTOTY KOMPLEXOV SO ZNÁMOU KRYŠTÁLOVOU ŠTRUKTÚROU PRÁŠKOVOU DIFRAKČNOU ANALÝZOU
Zábojníková, N. *61*
KRYŠTALOGRAFICKÁ ANALÝZA AKO NÁSTROJ PRE KONTROLU ČISTOTY A CHARAKTERIZÁCIU KOMPLEXOV S NEZNÁMOU KRYŠTÁLOVOU ŠTRUKTÚROU METÓDOU PRÁŠKOVEJ DIFRAKČNEJ ANALÝZY
Sádecká, M. *62*
OPTIMALIZACE PROVOZNíCH PARAMETRŮ ANODOVÉHO OKRUHU SVAZKU PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ
Hala, M. *63*
POROVNÁNí VLASTNOSTí CCE A CCM PRO PALIVOVÉ ČLÁNKY TYPU PEM
Marková, V. *65*
VYUŽITIE AKTÍVNEHO UHLIA PRI DOČISŤOVANÍ ODPADOVÝCH VÄŤD
Pavelka, A., Híveš, J. *67*

ADSORPCIA BENZÉNU A TOLUÉNU NA AKTíVNE UHLIE VO VODNOM PROSTREDí
Fašková, L., Pavúková, D., Mališová, E., Štibrányi, L., Híveš, J. *69*
ADSORPCIA SULFAMETOXAZOLU NA RÃŤZNE DRUHY AKTÍVNEHO UHLIA
Pavúková, D. *71*
VYUŽITIE CHRONOPOTENCIOMETRIE KONŠTANTNÝM PRÚDOM NA ŠTÚDIUM PROTEíNOV NA ORTUŤOVEJ ELEKTRÓDE
Melníková, E. *73*

Aplikovaná biotechnológia
DETEKCIA GLYKOPROTEÍNU ZAG AKO BIOMARKERA RAKOVINY PROSTATY POMOCOU IMUNOTESTOV S LATERÁLNYM PRIETOKOM A GLYKOPROFILÁCIE
Hrončeková, Š., Bertók, T., Tkáč, J. *77*
CANDIDA UTILIS AKO PRODUCENT REKOMBINANTNÝCH PROTEíNOV
Dusíková, A., Hrutková, H., Czödörová, T., Chaľová, P., Krahulec, J. *79*
G-QUADRUPLEX STRUCTURE IN PROXIMITY OF P53 TARGET SEQUENCE CAUSES SIGNIFICANT INHIBITION OF TRANSACTIVATION POTENTIAL OF P53 ISOFORMS
Porubiaková, O., Bohálová, N., Brázda, V. *81*
KATALYTICKÁ AKTIVITA VYBRANÝCH HEXÓZAMINIDÁZ
Hronská, H., Ondrejková, E., Bláhová, M. *83*
REKOMBINANTNÁ PRODUKCIA ENZÝMOV LIPOXYGENÁZOVEJ DRÁHY
Rebroš, M., Kazimírová, V. *85*
FERMENTAČNÁ PRODUKCIA MYROZINÁZY
Rosenbergová, Z., Rebroš, M. *87*
REKOMBINANTNÉ TERMOFILNÉ HYDROLÁZY PRE BIORAFINÉRIE
Gyuranová, D., Rebroš, M. *89*

Biochémia a mikrobiológia
DERIVÁTY KOLCHICINU A BODIPY PRO TERANOSTIKU A FOTODYNAMICKOU TERAPII NÁDORŮ
Drašar, P., Křížová, I., Jurášek, M., Rimpelová, S., Pavlíčková, V., Škubník, J., Ruml, T. *93*
IN VIVO ZOBRAZOVANIE POMOCOU MAGNETICKEJ REZONANCIE A KVANTIFIKÁCIA MRI OBRAZOV NA ANIMÁLNOM MODELI NEURODEGENERÁCIE A TERAPIE
Štosel, M. *94*
ENZYMATICKÁ RECYKLÁCIA POLYETYLÉNTEREFTALÁTU
Ballek, J. *96*

SLEDOVANIE ÚČINKU INTERFERÓNU NA PRODUKCIU MHGF-68 NA NÁDOROVEJ BUNKOVEJ LíNII S11E
Nováková, E., Hodoši, R., Donátová, K., Romerová Ortizová, I., Čulíková, K., Šupolíková, M. *98*
STAPHYLOCOCCUS AUREUS KONTAMINANT POTRAVíN
Herchlová, K., Olejníková, P. *100*
ŠTÚDIUM BIOAKTíVNYCH LÁTOK MHGF-68 V PODMIENKACH IN VITRO NA 3D BUNKOVÝCH KULTÚRACH A IN VIVO NA MODELI LABORATÓRNYCH MYŠí
Donátová, K., Labudová, M., Nováková, E., Čulíková, K., Hodoši, R., Šupolíková, M. *102*
ALTERNATíVNE PROSTRIEDKY V BOJI PROTI MIKROBIÁLNYM INFEKCIÁM
Olejníková, P., Víglaš, J., Grečko, L. *104*
VÝVOJ PROTOKOLU PRE HODNOTENIE OČNEJ DRÁŽDIVOSTI A FOTOTOXICKÉHO POTENCIÁLU LIEČIV A ZDRAVOTNíCKYCH POMÃŤCOK S VYUŽITíM IN VITRO 3D REKONŠTITUOVANÉHO TKANIVOVÉHO MODELU ĽUDSKEJ ROHOVKY
PÃťbiš, P., Kanďárová, H. *105*
SLEDOVANIE BIOLOGICKEJ AKTIVITY MHGF-68 NA BUNKOVÝCH LíNIÁCH V PODMIENKACH DYNAMICKEJ KULTIVÁCIE SYSTÉMOM LIVEFLOW
Hodoši, R., Čulíková, K., Donátová, K., Nováková, E., Macková, K., Šupolíková, M. *107*
LEVELS OF TRUNCATED TAU PROTEIN IN ANIMAL TRANSGENIC MODEL OF TAUOPATHY
Tomíková, A., Horváth, M., Filipčík, P., Čente, M. *109*
URČOVANIE PODOBNOSTI PROTEíNOVÝCH SIETí S VYUŽITíM GRAFLETOV A MINKOWSKÉHO VZDIALENOSTI
Kubalcová, J., Nehéz, M. *111*
METABOLÓN CA IX V MENIACOM SA NÁDOROVOM MIKROPROSTREDí
Puzderová, B., Csáderová, L., Baráthová, M. *113*
FENOTYPICKÁ A BIOCHEMICKÁ CHARAKTERIZÁCIA ZVIERACIEHO MODELU TAUOPATIE POD VPLYVOM VYTRVALOSTNÉHO TRÉNINGU
Filipčík, P., Čente, M., Tomíková, A., Horváth, M. *115*

Biotechnológia a fermentačná technológia
EVOLUČNÉ INŽINIERSTVO PHA PRODUKUJÚCICH BAKTÉRIí HALOMONAS HALOPHILA
Ikrényiová, T., Obruča, S. *119*
KONŠTRUKCIA VEKTOROVÉHO SYSTÉMU PRE PRíPRAVU KYSELINY PUNIKOVEJ KVASINKOU RHODOSPORIDIUM TORULOIDES
Čertík, M., Gajdoš, P., Holič, R., Jeleňová, G. *121*
ŠTÚDIUM POLYOLOVEJ DRÁHY V MOZGU DIABETICKÝCH POTKANOV
Šoltésová Prnová, M., Lešková Majdová, K. *123*

PRíPRAVA MALTOHEXÓZY POMOCOU α-AMYLÁZ PSEUDOMONAS PUTIDA G-6
Pacolová, M., Bláhová, M., Hronská, H. *125*
VPLYV KONCENTRÁCIE KYSLíKA NA RAST A PRODUKCIU LIMONÉN EPOXIDHYDROLÁZY U BAKTÉRIí RHODOCOCCUS SP.
Kaniaková, K., Šilhárová, D., Hronská, H. *127*
REKOMBINANTNÉ ENZÝMY S POTENCIÁLNYM PRIEMYSELNÝM VYUŽITíM
Kavčiaková, K., Gyuranová, D., Rebroš, M. *129*
VYUŽITIE ENVIRONMENTÁLNYCH ODPADOV NA PRODUKCIU REKOMBINANTNÝCH ENZÝMOV
Kočenda, M., Krasňan, V. *131*
ŠTÚDIUM ŠPECIFICITY DIACYLGLYCEROL ACYLTRANSFERÁZY 1 KVASINKY YARROWIA LIPOLYTICA
Vojtková, M., Hambalko, J., Gajdoš, P., Čertík, M. *133*
NEKONVENČNÉ KVASINKY NA PRíPRAVU NEALKOHOLICKÝCH PíV
Kadlečík, I., Vaštík, P., Klempová, T., Šmogrovičová, D. *135*
REKOMBINANTNÁ TAQ POLYMERÁZA A JEJ VYUŽITIE PRI DETEKCII COVID-19
Žigová, K., Hegyi, Z., Rebroš, M. *137*

Ekonomika a manažment
EKONOMICKÝ RAST A EKOLOGICKÉ PROBLÉMY
Koncserová, V. *141*
THE PROBLEM OF BRAIN DRAIN
Bazarkhanova, D. *143*
GLOBALIZÁCIA- POZITíVA A PROBLÉMY
Daráš, B. *144*
EKONOMICKÁ KRÍZA 2020 - PANDÉMIA COVID-19
Krivošík, M. *146*
ANALÝZA POSTAVENIA MLIEKARENSKÉHO PODNIKU
Holotňáková, M. *147*
PRIESKUM TRHU AKO PODKLAD PRE ZAVEDENIE NOVÉHO VÝROBKU NA TRH
Lapšanská, A. *148*
PROBLÉM "ODLIVU MOZGOV" ZO SLOVENSKA
Madleňáková, V. *150*
NAVRHNUTIE INTERNETOVÉHO OBCHODU PRE SPOLOČNOSŤ MIKROCHEM SPOL. S.R.O.
Zachariášová, B. *152*
MOŽNOSTI INVESTIČNÉHO SPORENIA ZA ÚČELOM FINANČNEJ PRíPRAVY NA DÃŤCHODOK
Grögerová, A. *155*

ŠTUDENT PODNIKATEĽOM ALEBO POROVNANIE ZÁUJMU VYSOKOŠKOLSKÝCH ŠTUDENTOV O PODNIKANIE NA SLOVENSKÝCH A EURÓPSKYCH ŠKOLÁCH
Hrnková, L. *157*
VYTVORENIE PROJEKTU NA SKVALITNENIE KOMUNIKÁCIE MEDZI ŠTUDENTMI FAKULTY A PRAXOU - CHEMDAY
Múčka, A. *159*
FINANČNÁ GRAMOTNOSŤ NA SLOVENSKU
Gašpieriková, V. *161*

Environmentálne inžinierstvo
VYUŽITIE CHEMICKEJ OXIDÁCIE PRI ODSTRAŇOVANÍ CLU Z KONTAMINOVANÝCH PODZEMNÝCH VÃŤD
Horváthová, H., Macek, J., Kurtinová, S., Tóth, R. *165*
DOČISŤOVANIE ODPADOVÝCH VÃŤD POMOCOU SORPCIE
Szabová, P., Varjúová, D., Bodík, I. *167*
VPLYV NAMÁČANIA KUKURIČNÉHO ODPADU NA PRODUKCIU BIOPLYNU
Hutňan, M., Barbušová, J., Jankovičová, B. *169*
PREKONCENTRAČNÍ METODA RIZIKOVÝCH KOVŮ ZA VYUŽITÍ AGARU
Komendová, R., Sýkora, J. *171*
SELEKTÍVE STANOVENIE 107PD V RÁDIOAKTÍVNOM ODPADE
Dulanská, S., Durdyová, V. *172*
ODSTRAŇOVANIE A OPÄTOVNÉ ZíSKAVANIE FOSFORU Z ODPADOVÝCH VÃŤD
Kožárová, B., Imreová, Z., Drtil, M. *174*
VPLYV MIKROBIÁLNEJ TRANSFORMÁCIE OXIDOV MANGÁNU NA MOBILITU ARZÉNU PROSTREDNíCTVOM METABOLICKEJ AKTIVITY MIKROSKOPICKEJ VLÁKNITEJ HUBY ASPERGILLUS NIGER
Farkas, B. *176*

Fyzikálna chémia a chemická fyzika
THE VISIBLE-LIGHT ACTIVE PHOTOINITIATORS IN PHOTOPOLYMERIZATION - AN EPR STUDY
Czikhardtová, K. *181*
FOTOKATALYZÁTORY MODIFIKOVANÉ OXIDOM GRAFÉNU
Dyrčíková, Z., Dvoranová, D. *183*
POUŽITí SOFTWAROVĚ DEFINOVANÉHO RÁDIA PRO VYHODNOCOVÁNí ODEZVY SENZOROVÉ SíTĚ TVOŘENÉ QCM SENZORY
Kejzlar, J. *185*
MOŽNOSŤ LASEROVÉHO CHLADENIA VYBRANÝCH MOLEKÚL
Hurajt, A., Pašteka, L. *186*

REDOX A FOTO-CHEMICKÁ CHARAKTERIZÁCIA RU-TETRAPYRAZOLOVÉHO KOMPLEXU S NO LIGANDOM
Lahký, S., Zalibera, M. *188*
VYUŽITIE UMELEJ INTELIGENCIE PRI ŠTÚDIU KVANTOVO-CHEMICKÝCH SYSTÉMOV
Fraško, P. *190*
FIXÁCIA DUSíKA NA BIOMIMETICKÝCH KOMPLEXOCH ŽELEZA: TEORETICKÉ ŠTÚDIUM
Malček, M., Hlinčík, A. *192*
POŠKODENIE MIECHY POTKANA SLEDOVANÉ POMOCOU MR ZOBRAZOVANIA TENZORA DIFÚZIE
Kodadová, Z. *194*
KOORDINAČNÉ ZLÚČENINY S PROTIRAKOVINOVÝM A ANTIBAKTERIÁLNYM EFEKTOM A ŠTÚDIUM MECHANIZMU ICH ÚČINKU CEZ TVORBU ROS
Raptová, R. *196*

Chemické a biochemické inžinierstvo
ANALÝZA MOŽNOSTí PROTIKORÓZNEJ OCHRANY KOTLA PRI SPAĽOVANí TDP V ELEKTRÁRNI VOJANY
Švistun, L., Variny, M. *201*
EFEKT POVRCHOVÉ MODIFIKACE ŠKROBOVÝCH PLNIV POMOCí POLYDIMETHYLSILOXANU NA PROCES PLNĚNí TVRDÝCH ŽELATINOVÝCH TOBOLEK
Havelková, P. *203*
ADSORPČNÁ SEPARÁCIA TYROZOL BETA-D-FRUKTOFURANOZIDU
Kazánová, K., Hollá, V., Antošová, M. *205*
VERIFIKÁCIA MATEMATICKÉHO MODELU VÝROBNE VODíKA PARNÝM REFORMINGOM ZEMNÉHO PLYNU
Hoppej, D., Variny, M. *207*
NÁVRH VIACČLENNEJ ODPARKY NA VÝROBU SUŠENÉHO MLIEKA V PROSTREDÍ MATLAB
Myšiak, J., Janošovský, J. *209*
VPLYV ZANÁŠANIA CHLADIČA A REAKČNÉHO OKRUHU NA PREVÁDZKOVÉ PARAMETRE VÝROBNE POLYMÉRU
Katona, G., Podhradská, S., Variny, M. *211*
ODSOĽOVANIE ODPADNEJ VODY PRI TERCIÁRNEJ TAŽBE ROPY VYUŽITíM ELEKTRODIALÝZY
Chmúrny, R., Václavík, L. *213*
PREPARATIVE CHROMATOGRAPHY WITH SALT TOLERANT ADSORBENTS: EFFECT OF DESORPTION CONDITIONS
Polakovič, M., Kurák, T., Chomjaková, D. *215*
EXPERIMENTÁLNE A TEORETICKÉ ŠTÚDIUM LYOFILIZÁCIE
Lapeš, P., Rajniak, P., Matejčíková, A. *217*

VYUŽITÍ SMÍŠENÝCH TKÁŇOVÝCH KULTUR VE VÝZKUMU BIODISTRIBUCE NANOČÁSTIC
Michaláková, P. *219*

Chromatografické metódy v environmentálnej analýze
VÝVOJ ANALYTICKEJ METÓDY GC-MS V KOMBINÁCII S POSTUPOM QUECHERS NA STANOVENIE VYBRANÝCH PESTICÍDOV VO VZORKÁCH VČIEL A PELU
Micháliková, M., Rusnáková, M., Hrouzek, J., Szarka, A., Hrouzková, S. *223*
ANALYTICKÁ METÓDA NA KONTROLU ÚČINNOSTI ČISTENIA VZORIEK VODY
Hrouzková, S., Pócsová, T. *225*
PRIAME STANOVENIE KYSELINY KARMÍNOVEJ MIKROČIPOVOU ELEKTROFORÉZOU SO SPEKTROFOTOMETRICKOU DETEKCIOU
Vargová, E., Masár, M., Miškovčíková, A., Hradski, J. *227*
STANOVENIE KARBOXYLOVÝCH KYSELÍN V KOMPLEXNÝCH IÓNOGÉNNYCH VZORKÁCH POMOCOU SPOJENIA MIKROČIPOVEJ IZOTACHOFORÉZY S IÓNOVOU POHYBLIVOSTNOU SPEKTROMETRIOU
Ďuriš, M., Hradski, J., Masár, M. *229*
DUÁLNA MIKROKVAPKA AKO EFEKTÍVNY NÁSTROJ NA EKOLOGICKÚ EXTRAKCIU REZÍDUÍ PESTICÍDOV Z MLIEKA
Kubasová, N., Hrouzková, S. *231*
VÝVOJ A POROVNANIE ANALYTICKÝCH METÓD GC-MS A GC-MS/MS NA SIMULTÁNNE STANOVENIE VYBRANÝCH PESTICÍDOV A POLYAROMATICKÝCH UHĽOVODÍKOV
Šulianová, A., Kirchner, M., Hrouzková, S. *233*
ANALYTICKÉ METÓDY NA KONTROLU ČISTENIA PRIEMYSELNÝCH ODPADOVÝCH VÃŤD
Hrouzková, S., Pokrivčák, F., Szarka, A., Viktoryová, N., Horváth, G. *235*
DEVELOPMENT OF AUTOMATED METHOD FOR DETERMINATION OF CYPERMETHRIN IN PLANT PROTECTION PRODUCTS
Kurucová, N. *237*

Potraviny - chémia, technológia a hodnotenie rizika
DEGRADÁCIA ANTIOXIDANTOV PRI MRAZENÍ OVOCIA
Medveďová, K., Krepsová, Z., Kreps, F. *241*
OSUD MYKOTOXINŮ V PRŮBĚHU TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ POTRAVIN
Vedrová, T. *243*
ZDRAVIU PROSPEŠNÉ ÚČINKY KAROTENOIDOV KROCÍN A KROCETÍN
Ďurčová, D., Ácsová, A., Hojerová, J. *245*
ANTIRADIKÁLOVÝ ÚČINOK PRCHAVÝCH OLEJOV
Kabatierová, A., Martiniaková, S., Ácsová, A. *248*
ANTIMIKROBIÁLNE VLASTNOSTI LAKTOFERíNU
Valková, K., Greifová, M. *251*

OSUD MYKOTOXINŮ V PRŮBĚHU SLADOVNICKÉ A PIVOVARNICKÉ TECHNOLOGIE
Juziková, M. *253*
ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ VÝSKYTU HISTAMíNU V POTRAVINÁCH
Kohajdová, Z., Takáčová, M. *254*
VARIABILITA RASTU IZOLÁTOV S. AUREUS
Szigetiová, A. *256*
REZISTENCIA KOLIFORMNÝCH BAKTÉRIí U DOMÁCICH MILÁČIKOV A ICH MAJITEĽOV
Dobiašová, A. *258*
SORPTION ISOTHERMS OF SHELLED AND UNSHELLED CHILGOZA PINE NUTS AT DIFFERENT TEMPERATURES
Nayab, K., Valík, Ľ. *259*

Riadenie procesov podporené informačnými technológiami
CONTROL SYSTEM FOR AN AUTONOMOUS RACECAR
Boháč, M. *263*
MODELOVANIE CHEMICKO-TECHNOLOGICKÝCH PROCESOV V PROSTREDí GPROMS MODELBUILDER
Mészárosová, T. *265*
KONŠTRUKCIA A PROGRAMOVANIE AUTONÓMNEHO VOZIDLA SO VŠESMEROVÝMI KOLESAMI
Špaková, M. *267*
BEZDOTYKOVÉ OVLÁDANIE ZARIADENí GESTAMI RÚK
Valábek, P. *268*
NÁVRH SOFTVÉROVÝCH SENZOROV
Križan, D. *269*
MODELOVANIE A RIADENIE FERMENTAČNÉHO PROCESU NA VÝROBU ETANOLU
Bakošová, M., Krištof, M. *271*
NÁVRH PREDIKTíVNEHO RIADENIA TECHNIKOU MOVE-BLOCKING PRE LABORATÓRNY PROCES NEUTRALIZÁCIE
Míková, Ľ. *273*
OPTIMÁLNY NÁVRH DYNAMICKÝCH EXPERIMENTOV
Mateáš, M. *274*
IDENTIFIKÁCIA ZVÝŠENEJ TEPLOTY OSÄŤB - TESTOVANIE NIZKO-ROZPOČTOVOU TERMOKAMEROU
Meliška, M. *276*
DIGITÁLNE DVOJČA V CHEMICKOM PROCESE
Bachorík, M. *278*
METÓDY NÁVRHU SYSTÉMU NA RIADENIE DRONA
Piták, T. *279*

TERMODYNAMICKY KONZISTENTNÉ MODELOVANIE PROCESU FÁZOVEJ SEPARÁCIE
Šatura, L. *280*

Separačné metódy
OPTIMALIZACE INSTRUMENTÁLNí METODY PRO SIMULTÁNNí DETEKCI MYKOTOXINŮ A PESTICIDŮ
Sedláčková, A. *285*
MYKOTOXINY V KRMIVECH PRO DOMÁCí MAZLíČKY
Šoutová, T. *287*
PRíPRAVA A HODNOTENIE SORPČNEJ KAPACITY ADSORBENTOV PRIPRAVENÝCH TECHNOLÓGIOU ODTLÁČANIA MOLEKÚL D-PANTENOLU
Hroboňová, K., Špačková, A. *289*
RYCHLÁ ODSTŘEDIVÁ DĚLíCí CHROMATOGRAFIE: VÝVOJ METODY PRO SEPARACI A IZOLACI FYTOKANABINOIDŮ
Malý, M. *291*
STUDIUM BIOAKTIVNíCH LÁTEK V RŮZNÝCH ODRŮDÁCH KOSATCŮ
Jaegerová, T. *293*
SEPARÁCIA A STANOVENIE KYSELíN V KÁVE KAPILÁRNOU ZÓNOVOU ELEKTROFORÉZOU
Žabenský, B. *294*
STANOVENIE VYBRANÝCH CYTOSTATICKÝCH ZLÚČENíN V SEDIMENTE A ODPADOVOM KALE KOMBINÁCIOU MAE A UHPLC-MS/MS
Tuček, J. *296*
MALDI MS ZOBRAZOVANIE IZOMÉROV LIPIDOV POMOCOU OFF-LINE OZONIZÁCIE
Bezdeková, D. *298*

Syntetická organická chémia
SYNTÉZA A VLASTNOSTI ANALÓGOV POMAROSE
Dráb, Ľ. *303*
SYNTHESIS OF NOVEL PYRROLIDINE ANTIBIOTICS
Rodriguez, L. *305*
ACYLOXYALYLÁCIE NEOCHRÁNENÝCH IZOXAZOLIDíN-4,5-DIOLOV V STEREOSELEKTíVNEJ SYNTÉZE SFINGOFUNGíNU B
Kerti, L. *307*
FOTOCHEMICKÉ ZESíTĚNí BIODEGRADABILNíHO HYDROGELU S MICELÁRNí SíTí PRO UPLATNĚNí V MEDICíNĚ
Křivánková, N. *309*
SYNTÉZA ARYLAZOPYRIDIíN-SUBSTITUOVANÝCH BENZOTIAZOLOV S VYUŽITíM BUCHWALD-HARTWIGOVEJ REAKCIE
Nemčovič, A., Orvoš, J. *311*

SKRíŽENÉ KAPLINGY NITROZLÚČENíN
Detková, K. *313*
ŠTÚDIA K TOTÁLNEJ SYNTÉZA DYSOXYLAKTÁMU A
Scherhaufer, D., Caletková, O. *314*
SYNTÉZA CHIRÁLNíCH KATEXŮ A JEJICH VYUŽITí V KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFII
Labíková, M. *316*

Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika
EKOTOXIKOLOGICKÝ VPLYV ARZÉNU NA VYBRANÉ DRUHY ORGANIZMOV
Czíferi, B., Zakhar, R. *319*
ODSTRAŇOVANIE TROJMOCNÉHO ARZÉNU Z VÃŤD ADSORPCIOU
Zakhar, R., Chrenák, J., Čacho, F. *321*
ŠTÚDIUM MOŽNOSTí VYUŽITIA POPOLA VZNIKAJÚCEHO PRI SPAĽOVANí KOMUNÁLNEHO ODPADU V REZORTE STAVEBNíCTVA.
Berláková, K. *323*
MOŽNOSTI DEGRADÁCIE A DETEKCIE VYBRANÝCH TYPOV MIKROPOLUTANTOV V ODPADOVÝCH VODÁCH POMOCOU ELEKTROCHEMICKÝCH POSTUPOV
Mičiaková, J. *325*
ZRÁŽANIE SULFIDOV Z ODPADOVÝCH VÃŤD POMOCOU KOAGULANTOV S OBSAHOM ŽELEZA
Imreová, Z., Lukáč, T. *327*
SUROVINOVÁ RECYKLÁCIA POLYKARBONÁTOV
Koreň, D. *329*
TOXICITA ODPADOVÝCH VÃŤD CELULÓZOÂĹŠPAPIERENSKÉHO PRIEMYSLU
Derco, J., Čižmárová, O., Šoltýsová, N. *331*
REOLOGIE ALKALICKY AKTIVOVANÉ STRUSKY V RANÝCH STÁDIíCH JEJí HYDRATACE
Pazour, M. *333*
STUDIUM VLIVU APLIKACE BIOUHLU NA ORGANICKOU HMOTU V PŮDĚ
Kalina, M., Kurková, M. *335*
NAKLADANIE S FERMENTAČNÝM ZVYŠKOM Z BIOPLYNOVÝCH STANíC
Hencelová, K., Hutňan, M., Čičková, S. *337*
NÁBEH KOREŇOVEJ ČISTIARNE ODPADOVÝCH VÃŤD
Bodík, I., Imreová, Z., Ondrigová, A. *339*
PRíPRAVA A CHARAKTERISTIKA LEPIDLA NA BÁZE PHBV Z BIOODPADU
Šatura, L. *341*

Tlačové technológie a technológie spracovania a ochrany dreva a papierových nosičov informácií

CHARAKTERISTIKA ALGINÁTOVÝCH BIOATRAMENTOV PRE 3D INKJETOVÚ BIOTLAČ
Hájovská, P., Tóthová, D. *345*
ČISTENIE ŽELATíNOVEJ FOTOGRAFIE POMOCOU HYDROGÉLOV NA BÁZE POLY(2-OXAZOLíNOV)
Olšavská, Z. *347*
ATLAS IR SPEKTIER LIGNOCELULÓZOVÝCH MATERIÁLOV-PAPIERA
Jančíková, V. *349*
VYUŽITIE VODIVÉHO POLYMÉRU PEDOT:PSS AKO TLAČENEJ PROTIELEKTRÓDY PRE FARBIVOM SENZIBILIZOVANÉ SOLÁRNE ČLÁNKY
Buchlová, T. *351*
IZOLÁCIA EXTRAKTíVNYCH LÁTOK Z BREZOVEJ KÃŤRY
Madleňáková, K. *353*
TESTOVANIE NOVÝCH HYDROTALKITOV PRE VÝVOJ STABILIZAČNÝCH SÚSTAV
Guzikiewiczová, E. *355*
ÚČINOK URÝCHLENÉHO STARNUTIA A NíZKOTEPLOTNEJ ATMOSFÉRICKEJ PLAZMY NA STABILITU ADHÉZNEHO SPOJA
Klempová, S. *357*
ACETYLÁCIA BUNIČINY - STUPEŇ SUBSTITÚCIE
Kučera, S. *359*

Posterová sekcia – stredoškolskí účastníci

ENZYMATICKÁ ENANTIOSELEKTÍVNA REDUKCIA KETÓNOV ZA POMOCI ENZÝMOV Z ENZYMATICKEJ VÝBAVY DROŽDIA
Štípala, M. *363*
VÝROBA DOMÁCEHO PIVA
Habán, P. *365*
ELEKTROCHEMICKÉ MĚŘENÍ METALOTHIONEINU VE VZORKU MOČI PACIENTŮ S KARCINOMEM PROSTATY
Skoták, V., Ruttkay-Nedecký, B., Parák, T., Hosnedlová, B., Švorc, Ľ., Kizek, R. . . *367*
ELEKTROCHEMICKÁ STUDIE NUKLEOVÝCH KYSELIN PRO DETEKCI VIRU AFRICKÉHO MORU PRASAT POMOCÍ POTENCIOMETRICKÉ ROZPOUŠTĚCÍ ANALÝZY
Rychlý, O., Hosnedlová, B., Švorc, L., Kizek, R. *369*
PREČO MAJÚ ĽUDIA TAK RADI SLANINU?
Čačková, E., Buchelova, K. *371*

Analytická chémia

IDENTIFIKÁCIA WHEWELLITU V LIŠAJNÍKU SOLENOPSORA LIPARINA (NYL.) ZAHLBR.: RAMANOVA MIKROSPEKTROSKOPIA

Viktória Krajanová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava 4

viktoria.krajanova@uniba.sk

Úvod

Ramanova mikrospektroskopia je analytická metóda vhodná na identifikáciu organických látok, ktoré sú prítomné v malých množstvách. Z tohto dôvodu je táto metóda vhodná na identifikáciu zlúčenín obsiahnutých v lišajníkoch. Lišajníky sú huby, ktoré žijú v mutualistickom vzťahu s riasami a/alebo sinicami. V rámci nášho výskumu sme sa zamerali na lišajník *Solenopsora liparina* (Nyl.) Zahlbr., čo je druh, ktorý preferuje ako substrát serpentinizované ultramafické horniny a existuje predpoklad, že sa na tieto horniny špecializuje [1]. Tieto horniny pozostávajú z Fe-/Mg-silikátov a zároveň bývajú obohatené o stopy chrómu, niklu, či kobaltu [2]. Na základe dostupnej literatúry [3-5] sa predpokladá, že keď sa kyselina šťavelová (ktorú produkujú lišajníky) ocitá v minerálnom prostredí, z minerálov sú následne extrahované ióny a môžu tak precipitovať soli tejto kyseliny (oxaláty). Existuje len zopár literárnych zmienok o vzniku takýchto oxalátov činnosťou lišajníkov. Medzi takéto objavy patria nálezy oxalátu horčíka [6,7], oxalátu medi [8] či oxalátov olova a zinku [9]. Predpokladá sa, že sú to práve kovy-obsahujúce oxaláty, ktoré by mohli preukázať priamu interakciu lišajníkových kyselín so substrátovými horninami.

Experimentálna časť

Izolácia povrchových enkrustácii lišajníka *S. liparina* (herbárová položka CBRB SAV) bola vykonaná manuálne pod binokulárnou lupou. Analýzy boli vyhotovené Ramanovým mikrospektroskopom, konkrétne LabRamHR 800 (Horiba Jobin-Yvon) verzia UV-VIS-NIR s mikroskopom Olympus BX-41 s objektívom 100x s dlhou pracovnou vzdialenosťou a CCD detektorom Synapse (Horiba Jobin-Yvon). Kalibrácia prístroja bola vykonaná pomocou Rayleigho línie (0 cm^{-1}) a kremíkového štandardu (521 cm^{-1}). Podmienky merania boli určené empiricky. Výkon laserov bol nastavený, kvôli možnému termickému poškodeniu vzoriek, na cca 2 mW na vzorke. Zvýšené pozadie bolo odstránené pomocou polynomickej funkcie v programe LabSpec 5.

Výsledky a diskusia

V lišajníku *S. liparina* sme identifikovali prítomnosť monohydrátu oxalátu vápnika [$CaC_2O_4.H_2O$], tzv. biominerál whewellit. Identifikácia prebehla na základe zachytenia typických diagnostických Ramanových pásov, ktoré sú 1461 cm^{-1}, 1489 cm^{-1}, 896 cm^{-1}, 594 cm-1 a 519 cm^{-1}. Nález tohto oxalátu vápnika je však v lišajníkoch bežný [10] a tieto oxaláty precipitujú aj v lišajníkoch rastúcich na horninách chudobných na vápnik [11], čo je aj prípad substrátovej horniny v tejto práci skúmaného lišajníka *S. liparina*. Nami predpokladaná prítomnosť oxalátu obsahujúceho horčík (tzv. biominerál glushinskit) nebola potvrdená. Podľa niektorých autorov [12] horninový substrát nemusí byť pre lišajníky jediným a ani hlavným zdrojom vápnika, čím by sa

rovnako dala vysvetliť aj absencia horečnatého oxalátu v našom prípade. Identifikovaná prítomnosť monohydrát oxalátu vápnika v lišajníku *S. liparina* rozhodne nepreukazuje chemickú interakciu kyseliny šťavelovej s horninou, nakoľko vápnik je v hornine zastúpený jedine v ojedinelých klinopyroxénoch, a aj to v stopových koncentráciách.

Záver

Aplikáciou Ramanovej mikrospektroskopie sme potvrdili prítomnosť monohydrátu oxalátu vápnika (biominerál whewellite) v lišajníku *S. liparina*. Absenciu iných kovy-obsahujúcich oxalátov si vysvetľujeme tým, že kyselina šťavelová, ktorú lišajník produkuje, nerozkladá primárne minerály substrátovej horniny tohto lišajníka.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou Grantu UK – UK/10/2020 (zodpovedný riešiteľ: Mgr. Viktória Krajanová).

Literatúra

[1] Guttová, A.; Fačkovcová, Z.; Martellos, S.; Paoli, L.; Munzi, S.; Pittao, E.; Ongaro, S. Lichenologist 51(1): **2019**, 75-88.

[2] Krajanová, V. ŠVK PriF UK **2019**, Zborník recenzovaných príspevkov, 1298-1303.

[3] Barman, A. K.; Varadachari, C.; Ghosh, K. Geoderma **1992**, 53, 45-63.

[4] Varadachari, C.; Barman, A. K.; Ghosh, K. Geoderma **1994**, 61, 251-268.

[5] Drever, J. I.; Stillings, L. L. Colloids Surf., A **1997**, 120, 167-181.

[6] Wilson, M. J.; Jones, D.; Russell, J. D. Mineral. Mag. **1980**, 43, 837-840.

[7] Wilson, M. J.; Jones, D. Geological Society, London, Special Publications **1983**, 11, 5-12.

[8] Purvis, O. W. Lichenologist **1984**, 16(2), 197-204.

[9] Sarret, G.; Manceau, A.; Cuny, D.; Van Haluwyn, C.; Déruelle, S.; Hazemann, J.; Soldo, Y.; Eybert-Bérard, L.; Menthonnex, J. Environ. Sci. Technol. (Dordrecht, Neth.) **1998**, 32, 3325-3330.

[10] Frank-Kamenetskaya, O. V.; Ivanyuk, G. Y.; Zelenskaya, M. S.; Izatulina, A. R.; Kalashnikov, A. O.; Vlasov, D. Y.; Polyanskaya, E. I. Minerals **2019**, 9, 656-668.

[11] Prieto, B.; Silva, B.; Rivas, T.; Wierzchoś, J.; Ascaso, C. Int. Biodeterior. Biodegrad. **1997**, 40, 191-199.

[12] Ibarrondo, I.; Martínez-Arkarazo, I.; Madariaga, J. M. J. Raman Spectrosc. **2017**, 48, 161-169.

STANOVENIE OLOVA VO VLASOCH TECHNIKOU DÁVKOVANIA JEMNÝCH SUSPENZIÍ A ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU S ELEKTROTERMICKOU ATOMIZÁCIOU

Katarína Chovancová, Martina Košlabová, Simona Procházková, Radoslav Halko

Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

kriegerova2@uniba.sk

Úvod

V rámci chemickej analýzy je stále väčšia pozornosť venovaná vývoju tzv. „zelených" analytických techník a metodík, ktoré v čo najväčšej možnej miere redukujú alebo eliminujú ich negatívne vplyvy na životné prostredie a ľudské zdravie. V zelenej analytickej chémii bolo všeobecne zadefinovaných dvanásť základných princípov [1]. Uvedené princípy v súčasnosti spĺňa viacero analytických techník. Jednou z nich je aj technika dávkovania jemnej suspenzie (SS).

Olovo (Pb) a zlúčeniny Pb sa do tela dostávajú najčastejšie cez tráviacu sústavu, najmä vdýchnutím čiastočiek Pb pri práci. Cez kožu ľahko preniknú organické zlúčeniny Pb. Prvé príznaky otravy Pb sú nechutenstvo, malátnosť a únava. Ľudia, ktorí prekonali intoxikáciu Pb často vykazujú príznaky typické pre poškodenie mozgu, obličiek, ale aj poruchy tráviaceho traktu. Chronická otrava Pb vedie k poruchám centrálnej nervovej sústavy. Pb je jedným z najdôležitejších toxických prvkov, ktoré musia byť monitorované, pretože môže mať veľký negatívny vplyv na zdravie človeka [2]. Najčastejšie sa stanovuje v biologických vzorkách ako krv, moč, vlasy, nechty a podobne.

V poslednej dobe sa na detekciu Pb v organizme využíva práve analýza vlasov. Pb sa rýchlo odstráni z krvi a ukladá sa do tkanív ako sú vlasy, preto ho stanovujeme väčšinou práve z nich. Koncentrácia Pb vo vlasoch je desaťkrát vyššia ako v krvi, preto sa jednoduchšie a presnejšie stanovuje. V súčasnosti sú hlavným zdrojom Pb životné prostredie, pretože sa nachádza prirodzene v zemskej kôre. Ďalej sú to potravinové zdroje, farby na vlasy, prach v domácnosti či pitie kontaminovanej vody [3].

Cieľom tejto práce je vývoj novej analytickej metódy na stanovenie Pb v biologických matriciach ako sú napríklad vlasy, pomocou techniky dávkovania jemnej suspenzie. V dôsledku neustále sa zvyšujúcich obsahov Pb v jednotlivých zložkách životného prostredia je potrebné sledovať a kontrolovať hladinu Pb aj v ľudskom organizme.

Experimentálna časť

Na stanovenie Pb vo vzorkách vlasov sme použili techniku dávkovania jemnej suspenzie v spojení s atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou (SS-ETAAS). Táto technika je založená na úprave rôznych typov tuhých vzoriek do formy suspenzie a jej následnom dávkovaní do elektrotermického atomizátora [4].

Na samotné stanovenie boli použité nasledovné chemikálie: kyselina dusičná 65 % (v/v) Suprapur a kyselina chlorovodíková 37 % (v/v), štandard Pb 1000 mg L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ v 0,5 mol L^{-1} HNO_3. Ďalej

bol sledovaný vplyv modifikátorov matrice ako: 2,0 g L^{-1} $Pd(NO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$ 2,0 g L^{-1} a 10 g L^{-1}, $Mg(NO_3)_2$ 1,5 g L^{-1}.

Výsledky a diskusia

Na dosiahnutie optimálnych podmienok SS-ETAAS boli študované rôzne faktory, ako výber kvapalného média, jeho objem a koncentrácia, návažok vzorky, teplotný program a výber modifikátora. Taktiež dôležitým parametrom bola optimalizácia času homogenizácie a amplitúdy ultrazvukovej sondy. Optimálne experimentálne podmienky SS-ETAAS boli nasledujúce : kvapalné médium 0,2 % (v/v) kyselina dusičná a 0,2 % (v/v) kyselina chlorovodíková s objemom 10 mL, návažok vzoriek vlasov 50 mg, teplota pyrolýzy 900 °C, teplota atomizácie 1200 °C. Ako optimálna hodnota amplitúdy ultrazvukovej sondy bola zvolená amplitúda 20 mA a čas homogenizácie 30 s. Získané hodnoty medze detekcie (LOD) a medze stanovenia (LOQ) pre Pb získané z 20 opakovaných meraní slepého pokusu boli 0,86 µg L^{-1} a 2,89 µg L^{-1}. Opakovateľnosť metódy bola overená desiatimi po sebe idúcimi meraniami jemnej suspenzie vlasov s prídavkom štandardu Pb 30,0 µg L^{-1}. Koncentrácia Pb v jemnej suspenzii bola na základe nameraných výsledkov stanovená na 27,08 ± 0,66 µg L^{-1}. Hodnota relatívnej štandardnej odchýlky (RSD) bola na úrovni 2,43 % a hodnota štandardnej odchýlky (SD) bola na úrovni 0,66 µg L^{-1}.

Na stanovenie Pb v reálnych vzorkách vlasov boli použité vzorky vlasov od štyroch žien vo veku od 21 po 27 rokov. Vo vzorke 1 bol stanovený priemerný obsah Pb na 0,52 ± 0,04 µg g^{-1} vlasov s RSD stanovenia 4,04 %. Vo vzorke 2 bol určený obsah Pb 0,51 ± 0,03 µg g^{-1} vlasov s RSD stanovenia 3,97 %. Pri vzorke 3 bol obsah Pb stanovený na 1,31 ± 0,04 µg g^{-1}, pričom RSD bolo na úrovni 3,28 %. V poslednej vzorke sme obsah Pb stanovili na 2,08 ± 0,15 µg g^{-1} s RSD stanovenia 5,06 %. Zo získaných výsledkov je zrejmé, že najvyšší obsah olova bol vo vzorke 4. Obsahy olova v jednotlivých vzorkách neprekročili povolené hodnoty tohto ťažkého kovu, ktoré sú dané normami.

Záver

Na základe jednotlivých meraní a zistení, môžeme konštatovať, že nami navrhovaná SS-ETAAS metóda je vhodná na analýzu reálnych vzoriek vlasov a samozrejme je možné ju použiť aj na analýzu iných biologických alebo environmentálnych vzoriek.

Poďakovanie

Práca vznikla za finančnej podpory grantu Univerzity Komenského v Bratislave č. UK/43/2020, vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva SR, VEGA č. 1/0678/19 a Slovenskej agentúry pre výskum a vývoj (APVV-17-0373).

Literatúra

[1] Gałuszka, A.; Migaszewski, Z.; Namiesnik, J. Trends Anal. Chem. **2013**, 50, 78.
[2] Deibler, K; Basu, P. Eur. J. Inorg. Chem. **2012**, 2013 (7), 1086-1096.
[3] Rodriques, J. L.; Batista, B. L.; Nunes, J. A.; Passos, C. J. S.; Barbosa Jr., F. Sci. Total Environ. **2008**, 405, 370-376.
[4] Kriegerová, K.; Procházková, S.; Halko, R. Chem. Listy. **2019**, 113, 575-576.

NOVODOBÝ ELEKTROCHEMICKÝ SENZOR NA STANOVENIE LIEČIVA DEXAMETAZÓN POUŽÍVANÉHO PRI LIEČBE OCHORENIA COVID-19

Alžbeta Benková, 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

Nový typ koronavírusu SARS-CoV-2 (skratka z anglického názvu *Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2*) vyvoláva infekčné ochorenie COVID-19. Prvýkrát bol identifikovaný koncom roka 2019 v Číne, odkiaľ sa rozšíril do ostatných krajín. Momentálne tento kvapôčkami prenášaný vírus predstavuje globálny problém. Medzi hlavné príznaky tohto ochorenia patrí horúčka, bolesť svalov a hlavy, únava, bolesť hrdla a suchý kašeľ. Doposiaľ počet celosvetovo potvrdených prípadov presiahol 40 miliónov, z čoho viac ako milión infikovaných ochorenie nepreživelo [1]. Aktuálna krízová situácia preto upriamila pozornosť vedcov na štúdium tohto nového typu koronavírusu, diagnostiku ochorenia, ktoré spôsobuje a na nájdenie účinných liečebných metód a postupov. Britský výskumný tím poukázal na skutočnosť, že pri liečbe ťažkých prípadov ochorenia COVID-19 sa podávaním liečiva dexametazón znížila úmrtnosť pacientov [2]. Užívanie dexametazónu v procese zotavovania po ťažkých priebehoch ochorenia COVID-19 odporúča aj Svetová zdravotnícka organizácia (WHO) [3].

Dexametazón (ďalej uvádzaný ako DEX) je syntetický glukokortikoid, ktorý je známy svojimi protialergickými a protizápalovými účinkami [4]. Práve vďaka nim efektívne tlmí zápalové procesy v pľúcach a napomáha pri zotavovaní pacientov, ktorí si vyžadujú umelú pľúcnu ventiláciu.

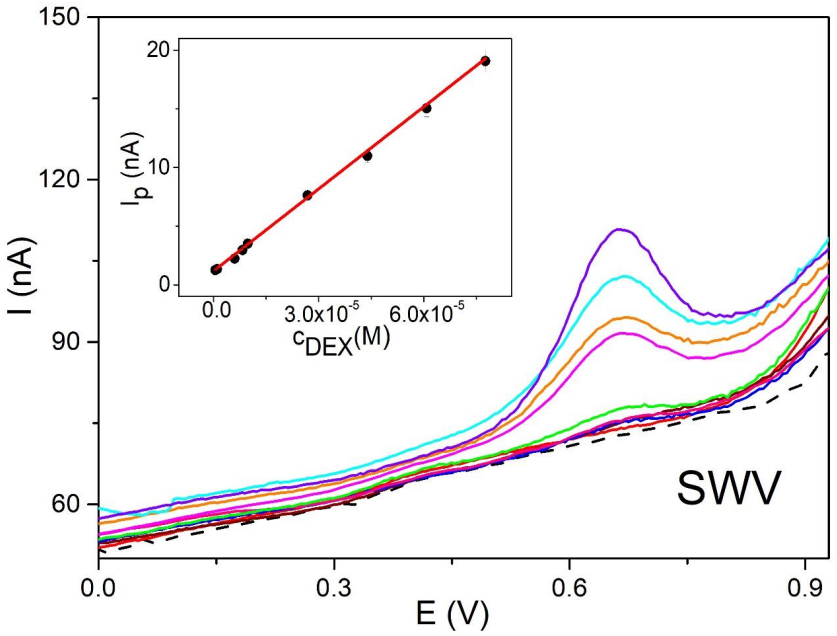
Predkladaný príspevok je zameraný na štúdium elektrochemického správania DEX a na následný vývoj a validáciu metódy pre stanovenie DEX využitím bórom dopovanej diamantovej (BDD) elektródy.

Medzi hlavné ciele práce patria:

1. vývoj a validácia novej, rýchlej a zároveň citlivej metódy na stanovenie DEX,
2. aplikácia navrhnutej metódy na stanovenie DEX v reálnych vzorkách,
3. zhodnotenie vplyvu možných interferujúcich látok na stanovenie DEX.

Pred začiatkom experimentu sa elektrochemicky charakterizovala BDD elektróda využitím redoxného indikátora $K_4[Fe(CN)_6]$ a pomocou Randles-Ševčíkovej rovnice sa vypočítala efektívna plocha pracovnej elektródy. Pri samotnom štúdiu elektrochemického správania DEX sa sledovali prúdové odozvy DEX v Brittonovom-Robinsonovom pufri s rôznymi hodnotami pH (2–12), pričom sa zistilo, že DEX na BDD elektróde podlieha oxidácii v kyslom prostredí. Z tohto dôvodu sa ako základné elektrolyty zvolili tri anorganické kyseliny o rôznych koncentráciách, konkrétne H_2SO_4, $HClO_4$ a HNO_3. Porovnaním výšky a tvaru oxidačných píkov DEX sa dospelo k záveru, že najlepšiu prúdovú odozvu poskytuje 0,5 M $HClO_4$ a táto kyselina bola použitá ako základný elektrolyt aj v nasledujúcich meraniach. Po zvolení optimálnych operačných parametrov pulzových techník sa využitím štvorcovo-vlnovej voltampérometrie (SWV, Obr. 1) a diferenčnej pulzovej voltampérometrie (DPV) zostrojili kalibračné závislosti, z ktorých boli zistené validačné parametre metódy. Lineárny koncentračný rozsah u SWV bol od 0,48 do 77,6 µM a pri DPV od 0,57 do 94,3 µM. Medze detekcie boli porovnateľné pre obidve pulzové techniky (0,21 µM pre SWV a 0,22 µM pre DPV). Porovnaním hodnôt smerníc kalibračných závislostí sa zistilo, že SWV (0,0233 A/M)

je citlivejšia metóda pre stanovenie DEX v porovnaní s DPV (0,0117 A/M). Vzhľadom na skutočnosť, že relatívna smerodajná odchýlka charakterizujúca opakovateľnosť merania bola pre obidve techniky nižšia ako 5% (pre SWV 1,3% a pre DPV 3,5%), možno vyvíjanú metódu považovať za dostatočne presnú a aplikovať ju v analýze reálnych vzoriek. Vykonanie interferenčného štúdia a stanovenie DEX vo farmaceutických (tablety, masť, injekčný roztok) a biologických (moč, plazma) vzorkách je predmetom budúcich štúdií.



Obr. 1: Voltampérogramy získané SWV technikou na BDD elektróde pre koncentrácie DEX: (a) 0 µM; (b) 0,48 µM; (c) 0,99 µM; (d) 5,99 µM; (e) 8,25 µM; (f) 9,73 µM; (g) 26,8 µM; (h) 43,9 µM; (i) 60,8 µM; (j) 77,6 µM v 0,5 M $HClO_4$ pri optimálnych operačných parametroch: amplitúda 50 mV a frekvencia 50 Hz.
Vložený obrázok: kalibračné závislosti $I_p = f(c_{DEX})$.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠVVaŠ SR a SAV (projekt č. 1/0159/20).

Literatúra
[1] https://virusncov.com/
[2] Horby, P.; Lim, W.S.; Emberson, J.R.; et al. The New England Journal of Medicine **2020**, 1-11.
[3] https://www.who.int/news-room/q-a-detail/coronavirus-disease-covid-19-dexamethasone
[4] Goyal, R.N.; Gupta, V.K.; Chatterjee, S. Biosensors and Bioelectronics **2009**, 24, 1649-1654.

NEPRIAME STANOVENIE KAZEÍNU NA BÓROM DOPOVANEJ DIAMANTOVEJ ELEKTRÓDE

Andrea Pinkeová, Olha Sarakhman, Ľubomír Švorc

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

aja.pinkeova@gmail.com

K najrozšírenejším mliečnym bielkovinám neodmysliteľne patrí kazeín. Tvorí dôležitú súčasť väčšiny mliečnych výrobkov, rozhoduje o kvalite syrov a nachádza sa aj v lepidlách, plastoch či vláknach. Pri kontakte so žalúdočnou kyselinou dochádza k postupnému uvoľňovanie esenciálnych aminokyselín a tvorbe špecifických enzýmov. Nachádza sa v rôznych výživových doplnkoch, kde je zdrojom aminokyselín, vápnika a fosforu. Mnoho štúdií však potvrdilo, že je jedným z hlavných alergénov, a preto má jeho analytické stanovenie veľký význam pre oblasť bezpečnosti potravín. Na stanovenie kazeínu sa používajú rôzne analytické metódy, ktorých základ tvorí najmä spektrálna analýza [1]. Elektrochemické stanovenie kazeínu doposiaľ nebolo opísané.

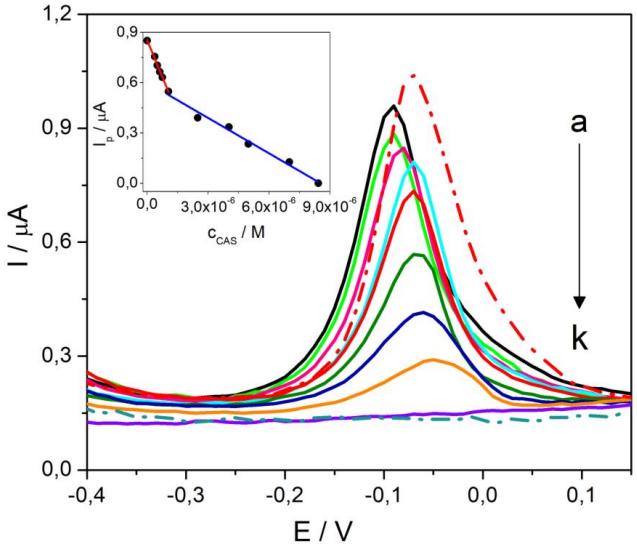
Príspevok sa zaoberá vývojom novej, dostatočne citlivej a rýchlej elektroanalytickej metódy na nepriame stanovenie kazeínu na bórom dopovanej diamantovej elektróde (BDDE), ktorá ponúka široké spektrum pozitívnych vlastností. Medzi najvýznamnejšie patrí chemická a mechanická stabilita, biokompatibilita, nízky prúd pozadia a široké potenciálové okno [2].

Cieľom práce bolo vylúčiť/potvrdiť možnosť priameho, ale aj nepriameho stanovenia kazeínu (CAS) na BDDE, študovať elektrochemické správanie systému Cu^{2+}/Cu^{0} v prostredí CAS na BDDE, optimalizovať inštrumentálne parametre pre pulzové techniky a využitím voltampérometrie s pravouhlým pulzom zostrojiť kalibračnú krivku.

Elektrochemická aktivita CAS na BDDE sa študovala pomocou cyklickej voltampérometrie (CV) v prostredí Brittonovho-Robinsonovho (B-R) pufra v rozsahu pH od 2 do 12. Výsledky potvrdili, že priame elektroanalytické stanovenie CAS v celom študovanom rozsahu pH nie je možné, nakoľko táto zlúčenina sa pri daných experimentálnych podmienkach preukázala ako elektrochemicky neaktívna. Na nepriame stanovenie CAS bol vďaka podrobne opísaným elektrochemickým vlastnostiam a pozitívnym predpokladom na tvorbu komplexu s analytom vybraný síran meďnatý. Po pridaní CAS do elektrochemickej cely s Cu^{2+} v základnom elektrolyte v rozsahu pH 2-12 a následnou analýzou pomocou CV bolo možné pozorovať rapídny pokles pôvodného signálu Cu^{2+} v kyslom prostredí pri pH 2 až 6. To nasvedčovalo vzniku komplexu, čo sa prejavilo znížením koncentrácie „voľnej“ medi a práve to malo za následok zníženie prúdovej odozvy medi. Skúmalo sa správanie roztokov medi samotnej a zároveň aj systému „CAS – Cu^{2+}“. Vyhodnotila sa stabilita signálu medi aj jej komplexu s CAS. Ako optimálny čas potrebný na vznik dostatočne stabilného komplexu sa určilo 20 min.

Pre budúcu uplatniteľnosť metódy v stopovej analýze bola realizovaná optimalizácia inštrumentálnych parametrov pulzových voltampérometrických techník. V prípade diferenčnej pulzovej voltampérometrie (DPV) bola pozornosť upriamená na nájdenie vhodných hodnôt modulačnej amplitúdy (ΔE_A) a modulačného času (t_p), pri ktorých bude prúdová odozva dostatočne citlivá. V prípade voltampérometrie s pravouhlým pulzom (SWV) boli optimalizovanými parametrami frekvencia (*f*) a amplitúda pulzu (E_{SW}).

S vybranými inštrumentálnymi parametrami sa pristúpilo k zostrojeniu kalibračnej závislosti, t.j. vplyvu koncentrácie CAS (c_{CAS}) na prúdovú odozvu (I_p) referenčnej koncentrácie medi, c_{Cu} = 5×10^{-6} M. Analýza viacerých kalibračných roztokov sa uskutočnila technikou SWV. Pozorované boli dve lineárne oblasti v kalibračnej krivke (Obr. 1). Prvý lineárny rozsah bol registrovaný od 3,74×10^{-7} M po 1,05×10^{-6} M a druhý od 1,05×10^{-6} M po 8,43×10^{-6} M. V budúcnosti bude metóda využitá na stanovenie c_{CAS} vo vzorkách výživových doplnkov, ako aj mliečnych výrobkov.



Obr. 1 SW voltampérogramy medi po prídavkoch rôznych koncentrácií CAS v B-R pufri s pH 2 na BDDE za využitia vopred zvolených hodnôt inštrumentálnych parametrov (f = 10 Hz, E_{SW} = 75 mV).
(a) referenčná hodnota c_{Cu} = 5×10^{-6} M.
Pridané koncentrácie CAS v M: **(b)** 3,74×10^{-7}; **(c)** 4,98×10^{-7}; **(d)** 6,21×10^{-7}; **(e)** 7,49×10^{-7}; **(f)** 1,05×10^{-6}; **(g)** 2,49×10^{-6}; **(h)** 4,98×10^{-6}; **(i)** 7,00×10^{-6}; **(j)** 8,43×10^{-6}; **(k)** BR pufor pH 2. Vložený obrázok: Kalibračná závislosť I_p = f (c_{CAS}) s dvomi lineárnymi úsekmi.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠVVaŠ SR a SAV (projekt č. 1/0159/20), Programu na podporu mladých výskumníkov a Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov STU.

Literatúra

[1] Stefanescu, R.; Brebu, S.; Matei, M.; Risca, I. M.; Surleva, A.; Drochioiu, G. Acta Chemica Iasi **2017**, 25, 112-126.

[2] Barek, J. Chemické Listy **2020**, 114, 570-577.

ADSORPCIA NIKLU NA VYBRANÉ SLOVENSKÉ BENTONITY

Matej Šuránek[1], Zuzana Melichová[1]

[1] Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica

matej.suranek@student.umb.sk

Úvod

Nikel patrí medzi esenciálne mikroprvky. Pomáha pri metabolizme proteínov a zúčastňuje sa tiež pri procesoch hormonálnej regulácie ľudského tela. Dlhodobá expozícia organizmu zvýšeným koncentráciám ionizovaného niklu sa prejavuje dermatitídou. Medzi najnebezpečnejšie zlúčeniny niklu patrí karbonyl niklu – ľahko sa absorbuje pokožkou a je silne karcinogénny. Následky expozície živého organizmu zvýšenej koncentrácii ionizovaného niklu môžu byť až letálne [1–2]. Na odstraňovanie niklu z vody sa používa viacero spôsobov, medzi ktoré možno zaradiť aj adsorpciu.

Práca sa venuje štúdiu adsorpcie niklu na vybrané slovenské bentonity. Bentonit je ílový minerál zo skupiny smektitov; jeho majoritnú zložku tvorí montmorillonit, vďaka ktorému vykazuje bentonit zaujímavé vlastnosti (veľký adsorpčný povrch, chemická i mechanická stabilita, vrstevnatá štruktúra, vysoká kapacita katiónovej výmeny), ktoré ho predurčujú pre využitie ako veľmi efektívneho adsorbentu [3]. Cieľom práce bolo posúdiť sorpčné vlastnosti vybraných slovenských bentonitov vzhľadom na ich využitie pri odstraňovaní niklu z vodných roztokov.

Experimentálna časť

Experimenty boli uskutočnené s prírodnými neupravovanými bentonitmi zo 4 slovenských ložísk Stará Kremnička – Jelšový Potok (JP), Lieskovec (L), Hliník nad Hronom (S) a Stará Kremnička III (SK) v uzavretom systéme. Zásobné roztoky niklu (c = 50–200 mg/L) boli pripravené z $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (p.a, Merck) a deionizovanej vody. V banke sa zmiešalo 0,2500 g bentonitu (frakcia < 250 μm) a 50 cm^3 roztoku niklu danej koncentrácie. Obsah baniek bol 2 hodiny pretrepávaný rýchlosťou 200 ot·min^{-1} v orbitálnej laboratórnej trepačke ES – 20/60 (bioSan) pri teplote 25 resp. 40 °C a následne centrifugovaný. Na stanovenie koncentrácií niklu bol použitý atómový absorpčný spektrometer AVANTA Σ s plameňovou atomizáciou (GBC Scientific). Ako zdroj žiarenia bola použitá výbojka s dutou katódou, s napájacím prúdom 4,00 mA, vlnovou dĺžkou 351,5 nm. Ako typ plameňa bol použitý vzduch/acetylén pri prietokoch acetylénu 1,10 $dm^3 \cdot min^{-1}$ a vzduchu 11,50 $dm^3 \cdot min^{-1}$. Relatívne chyby meraní AAS boli menšie ako 5 %.

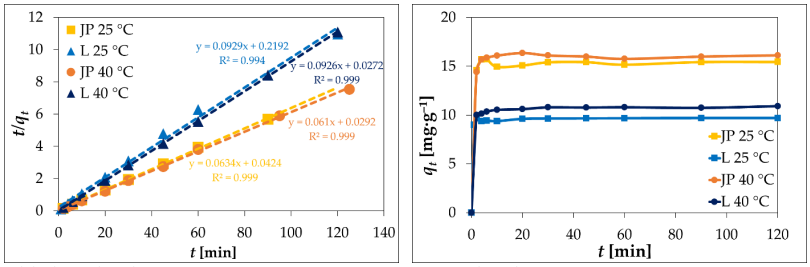
Na posúdenie adsorpčných vlastností použitých bentonitov boli zostrojené adsorpčné izotermy (Freundlichova, Langmuirova a Dubinin – Radushkevichova), z ktorých boli vypočítané adsorpčné kapacity (Tab. 1). Kinetické modely boli vypracované pre adsorpciu Ni(II) na bentonity z ložísk JP a L pri teplotách 25 a 40 °C (Obr. 1). Na základe nameraných experimentálnych hodnôt boli pre adsorpciu Ni(II) zostrojené modely pseudo-prvého a pseudo-druhého poriadku (Tab. 2). Model pseudo-druhého poriadku viac vyhovoval experimentálnym hodnotám; korelačné koeficienty R^2 mali vyššie hodnoty a aj experimentálne získané hodnoty q_e boli v dobrej zhode s vypočítanými hodnotami.

Výpočty parametrov adsorpčných izoteriem ako aj parametrov kinetických modelov sú podrobnejšie popísané v [4].

Výsledky a diskusia

Tabuľka 1. Parametre Langmuirovej; Freundlichovej a Dubinin-Radushkevich adsorpčnej izotermy pre adsorpciu Ni(II).

25 °C	Adsorbent:	JP	L	S	SK
Langmiurov model	q_m [mg·g^{-1}]	22,17	11,60	7,70	21,93
	b [dm^3·mg^{-1}]	0,352	0,147	0,205	0,560
	R^2	0,999	0,999	0,997	0,999
Freundlichov model	K_f	10,925	4,861	3,721	11,543
	$1/n$	0,045	0,086	0,130	0,046
	R^2	0,993	0,912	0,743	0,987
Dubinin-Radushkevichov model	q_s [mg/g]	0,999	0,988	0,960	1,000
	K_{DR} [mol^2·kJ^{-2}]	3,012	2,436	2,206	3,064
	R^2	0,844	0,866	0,697	0,839



Obr. 1 a: Efekt kontaktného času na adsorpciu Ni(II) na bentonity z ložísk JP a L; (m=0,25 g, c_0 Ni(II) = 100 mg/L)
b: Pseudo–druhý poriadok kinetiky adsorpcie Ni(II); c_0 Ni(II) = 100 mg/L.

Tabuľka 2. Porovnanie k_1, k_2 a q_e pre model pseudo-prvého a pseudo-druhého poriadku adsorpcie Ni(II).

Bentonit	t [°C]	q_e *exp.* [mg/g]	Pseudo-prvý poriadok k_1 [L/min]	q_e *vyp.* [mg/g]	R^2	Pseudo-druhý poriadok k_2 [g/mg·min]	q_e *vyp.* [mg/g]	R^2
JP	25	16,31	0,0151	1,83	0,671	0,0948	15,77	0,999
	40	16,46	0,0072	0,42	0,100	0,1274	16,39	0,999
L	25	9,81	0,0151	0,41	0,178	0,0394	10,76	0,999
	40	10,81	0,0146	3,10	0,313	0,3153	10,80	0,999

Záver

Na základe výsledkov uvedených v Tab. 1 je zrejmé, že adsorpciu Ni(II) iónov na vybraté bentonity najlepšie popisuje Langmuirov model adsorpčnej izotermy. Namerané a vypočítané hodnoty v Tab. 2 nasvedčujú, že adsorpcia sa riadi pseudo-druhým poriadkom, čo potvrdzuje aj zhoda vypočítaných hodnôt rovnovážnych adsorpčných kapacít s experimentálnymi. Najúčinnejšími adsorbentmi z použitých bentonitov sa javia bentonity z ložiska Stará Kremnička (JP a SK).

Poďakovanie

Práca bola vypracovaná v rámci riešenia projektov VEGA 1/0291/19 a 1/0110/19.

Literatúra

[1] Malamis S.; Katsou E. J. Hazard. Mater. **2013**, 252, 428–430.
[2] Alakhars, F.; Alzamil, N. O.; Alabbad, E. A.; Abouzeid, F. M. Asian J. Chem. **2018**, 30, 1147–1156.
[3] Bourliva, A.; Michailidis, K.; Sikalidis, C.; Filippidis, A.; Betsiou, M. Environ. Earth Sci. **2015**, 73, 5435–5444.
[4] Melichová, Z.; Handzušová, M. Solid State Phenom. **2016**, 244, 205–212.

ELEKTROCHEMICKÉ ŠTÚDIUM PESTICÍDU METYLPARATION NA BÓROM DOPOVANEJ DIAMANTOVEJ ELEKTRÓDE

Miroslava Štefčáková, Olha Sarakhman, Ľubomír Švorc

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

miroslava.stefcakova@gmail.com

V posledných rokoch začínajú ľudia čoraz viac siahať po ekologických potravinách - biopotravinách. Sú to potraviny vyrobené z produktov kontrolovaného ekologického poľnohospodárstva, pri pestovaní ktorých sa nesmú používať umelé hnojivá či škodlivé chemické postreky (pesticídy), ktoré sa nasadzujú hlavne pri ničení škodcov znižujúcich úrodu. Na druhej strane tieto chemické látky môžu kontaminovať pôdu, vodu a tiež majú nepriaznivý vplyv na ľudské zdravie. Z tohto dôvodu je dôležité vedieť identifikovať tieto škodlivé látky v potravinách, vo vode a v pôde.

Organofosfátový insekticíd metylparation (MPT) je biela kryštalická alebo prášková látka, ktorá sa používa na ničenie škodcov v ovocí, zelenine a bavlne, avšak je veľmi toxická pre ľudí a môže mať nepriaznivé účinky na kardiovaskulárne, reprodukčné a neurologické orgány.

Na identifikáciu a stanovenie pesticídov je potrebné neustále vyvíjať nové a sofistikované analytické metódy, pri ktorých je dôraz kladený hlavne na citlivosť stanovenia, rýchlosť analýzy a jednoduchosť obsluhy, ako aj spoľahlivosť stanovenia. Týmto kritériám vyhovujú moderné spektrálne a chromatografické metódy, ktoré však majú niekoľko nevýhod, ako je časovo náročná predúprava vzorky, vysoká cena prístrojov či zdĺhavá analýza. Pre tieto dôvody sa do popredia dostávajú moderné elektroanalytické metódy, ktoré sú schopné konkurovať vyššie uvedeným rutinným analytickým metódam. Výhodami elektroanalytických metód sú rýchlosť analýzy, cenová dostupnosť prístrojového vybavenia v porovnaní s chromatografickými metódami, dostatočná správnosť a presnosť výsledkov a tiež možnosť analýzy v teréne.

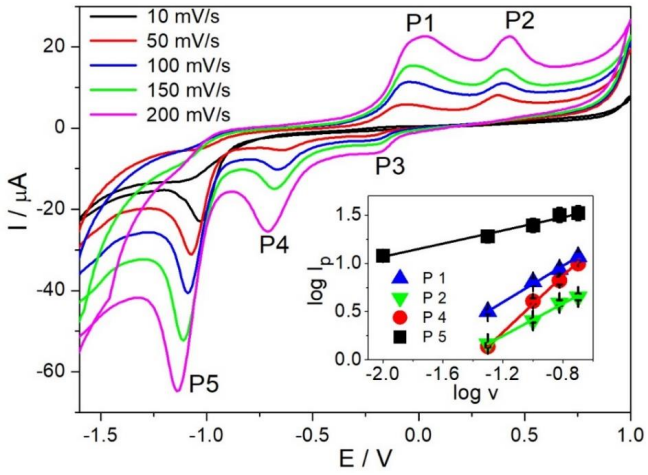
Bórom dopované diamantové elektródy (BDDE) majú vynikajúce vlastnosti z hľadiska elektrochémie ako napr. široké pracovné okno v oblasti kladných aj záporných potenciálov, nízke pozadie a kapacitný prúd, odolnosť voči vysokým kladným a záporným potenciálom, korózii a vysokým teplotám a tlakom. Tento elektródový materiál je tiež biokompatibilný. V posledných rokoch našli BDDE vo vedeckej oblasti uplatnenie pri analýze rôznych farmaceutických, potravinárskych, či environmentálnych vzoriek.

Existuje niekoľko štúdií zaoberajúcich sa stanovením MPT na BDDE [1,2], avšak na základe odbornej literatúry nie je publikované žiadne dostupné štúdium, ktoré sa týka sledovania povahy a mechanizmu elektródovej reakcie MPT na BDDE. Z tohto dôvodu bolo hlavným cieľom práce štúdium elektrochemického správania a sledovanie vplyvu rôznych experimentálnych podmienok na redoxnú aktivitu MPT na miniaturizovanom elektrochemickom senzore s pracovnou elektródou na báze bórom dopovaného diamantu (BDD).

Technikou cyklickej voltampérometrie bolo charakterizované elektrochemické správanie MPT v rozsahu potenciálov od -1,8 V do +1,0 V, pričom bolo pozorovaných celkovo päť redoxných píkov, dva oxidačné (P1 a P2) a tri redukčné (P3 s veľmi malou intenzitou, P4 a P5). Najväčšia pozornosť bola sústredená na najvýraznejší redukčný pík vyskytujúci sa pri potenciáli -1,0 V (P5), z dôvodu najväčšej prúdovej odozvy zo všetkých pozorovaných signálov v analyzovaných roztokoch. Najvyššia prúdová odozva píku P5 sa prejavila v acetátovom pufri (AB) s pH 5 (takmer -40 μA). Nakoľko sa tento redukčný signál vyskytoval pri potenciáli (-1,0 V), pri ktorom dochádza aj k

redukcii kyslíka, bol skúmaný vplyv veľkosti prúdovej odozvy od prebublávania analyzovaného roztoku dusíkom. Ukázalo sa, že v neprebublanom roztoku bola veľkosť prúdovej odozvy pre tento pík o 42% vyššia, a teda kyslík výrazne interferoval s redukčnými prúdmi MPT. Na základe štúdia vplyvu obsahu etanolu na prúdovú odozvu MPT sa pre ďalšie experimenty zvolil 10% obsah etanolu v elektrochemickej cele. Z výsledkov získaných štúdiom vplyvu polarizačnej rýchlosti na prúdovú odozvu MPT (Obr. 1) sa zistilo, že obidva oxidačné píky (P1 a P2) a redukčný pík (P4) sú riadené adsorpciou a najvýraznejší redukčný pík (P5) je riadený difúziou. Na základe získaných výsledkov meraní v troch rôznych potenciálových rozsahoch bolo preukázané, že iba redukčné píky (P4 a P5) sú produktami redukcie MPT a zvyšné píky (P1, P2 a P3) súviseli s reakciami vzniknutého produktu. Získané CV záznamy vykazujú typické vlastnosti pre elektrochemickú redukciu nitroskupiny na aromatickom kruhu [3]. Prvý redukčný signál P4 zodpovedá chemickej reakcii vzniku aniónu nitroradikálu MPT a signál P5 prislúcha chemickej reakcii vzniku hydroxylamín derivátu. Katodickej vlne P1 zodpovedá oxidácia hydroxylamínovej skupiny na príslušný nitrózoderivát. Píky P1 a P3 pri potenciáloch 0 V a -0,5 V zodpovedajú kvázireverzibilnej reakcii redoxného páru hydroxylamín/nitrózo derivátov. Oxidačný signál P2 pravdepodobne súvisí s reakciami zodpovedajúcimi redukčným píkom P4 a P5.

Na základe optimalizácie uvedených experimentálnych parametrov bude v ďalšej časti práce pozornosť sústredená na vývoj metódy na pokročilom elektródovom materiáli z BDD pre individuálne a simultánne stanovenie metylparationu vo vzorkách potravinárskeho charakteru.



Obr. 1 CV záznamy vplyvu polarizačnej rýchlosti (od 10 mV/s do 200 mV/s) na prúdovú odozvu 0,5 mmol/l MPT v AB pH 5 na BDDE.
Vložený obrázok: Závislosť log I_p od log v pre P1, P2, P4 a P5

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠVVaŠ SR a SAV (projekt č. 1/0159/20), Programu na podporu mladých výskumníkov a Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov STU.

Literatúra

[1] Garbellini, G.S., Salazar-Banda, G.R., Avaca, L.A. Food Chem. **2009**, 116(4), 1029-1035.

[2] Jin, H., Liu, Y., Wei, M. J. Chin. Chem. Soc. **2013**, 60(3), 297-302.

[3] Squella, J., Bollo, S., & Nunez-Vergara, L. Curr. Org. Chem. **2005**, 9(6), 565-581.

ALGORITHMIC PROCESSING OF IN VIVO RAMAN SPECTRA FOR REAL-TIME DIAGNOSIS OF LUNG CARCINOMA

Jan Vališ[a], Lucie Habartová[a], Jan Mareš[b], Vladimír Setnička[a]

[a]Dept. of Analytical Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague
[b]Dept. of Computing and Control Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague
Technická 5, 166 28, Prague 6, Czech Republic

valisj@vscht.cz

Lung carcinoma is a serious disease, and, with over 1.8 million of new cases yearly, it accounts for 13% of all oncological diagnoses.[1] While an early detection of lung carcinoma using a non-invasive examination, such as computed tomography, may increase patient odds of survival, the imaging techniques are usually unable to provide a definitive diagnosis. Therefore, a histopathological examination of the suspected tissue remains the gold standard. This, however, comes with risks, as the inevitable biopsy of the lung tissue is an invasive procedure with associated complications, such as bleeding, pneumothorax and, rarely, embolism occurring in 50% of cases.[2,3] In case of an individual with a malignant oncological diagnosis, an additional risk in the form of dissemination of carcinomatous cells in the vicinity of biopsy site, cannot be completely ruled out. [4,5] Patient welfare in combination with the fact that histopathological analysis is based upon visual inspection of samples, where certain level of subjectivity cannot be ruled out, leads to increasing interest in new diagnostic methods, which might automate and streamline the diagnostic process.

One such method is vibrational spectroscopy, which allows for a non-destructive analysis and provides qualitative data about changes in the biomolecular composition of the tissue. Advantages of *ex vivo* Raman spectroscopy are already exploited in the clinical practice with research currently focusing on *in vivo* applications.[6,7,8] Comparing to imaging techniques, *in vivo* Raman spectroscopy coupled with fibre optic probes provides more detailed information about the biochemical composition of the suspected tissue while being fast and minimally invasive. Thus, using Raman spectroscopy as a complement to histopathology has potential to significantly reduce the number of samples necessary for the determination of a diagnosis, and thus reducing associated risks for patients.

To deploy *in vivo* Raman spectroscopy in practice, it is vital to develop a system that would allow for a real-time evaluation of the acquired spectra. For this reason, several classifiers of Raman spectra are being developed[9]. With both spectroscopy and machine learning, there comes an urgent need to pre-process the data.[10, 11] An optimal system should be fast and highly automated allowing for non-expert use in day-to-day clinical practice.

Using zero-phase finite impulse response (FIR) filtration deployed in MATLAB (MathWorks, USA), we were able to automate and speed up the pre-processing of *in vivo* measured Raman spectra. A binary classifier was trained using principal component analysis (PCA) and methods of supervised machine learning, namely decision tree. This classifier exhibits a clinically relevant success rate of 75%, with specificity and sensitivity reaching up to 83% and 67%, respectively. Both the algorithmic preprocessing and the above-mentioned classifier were incorporated into a newly developed application (Fig. 1) with graphical user interface (GUI), making the process of evaluating the spectra substantially easier and up to 94% faster.

The results obtained by the developed methodology are comparable to manual spectra processing. If compared to the results published in literature, both sensitivity and specificity were slightly lower. However, this could be well explained by a relatively small number of spectra describing a wide range

of subtypes of lung carcinoma and the variability between the tested individuals. Therefore, with a growing number of spectra, we expect the success rate of classification to increase.

Further improvement to the classifier is expected to be brought by deploying convolutional neural networks, which have already been shown[12] to provide excellent results even in cases with large variability and low number of training data.

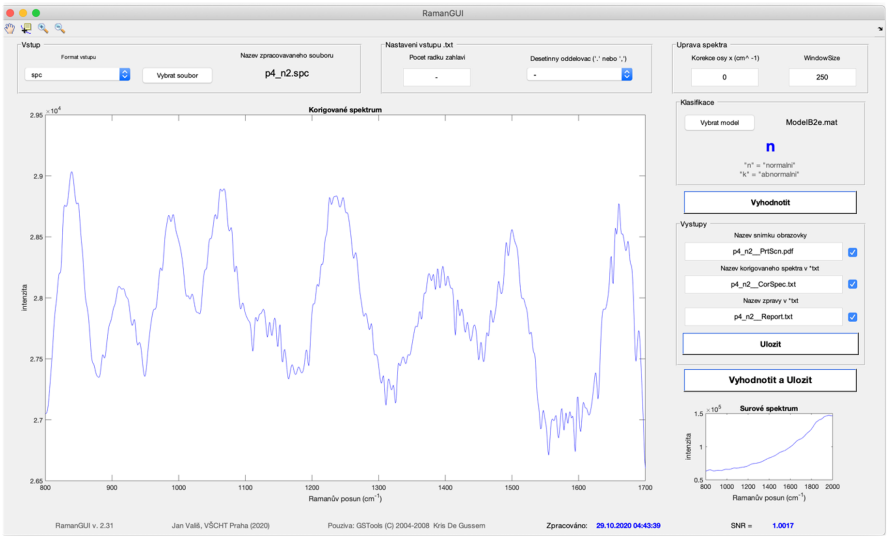


Fig. 1 **Application with GUI for real-time processing and classification of *in vivo* Raman spectra**

References:

[1] Torre, L. A.; Bray, F.; Siegel, R. L.; Ferlay, J.; Lortet-Tieulent, J.; Jemal, A., CA. Cancer J. Clin. **2015**, 65 (2), 87-108.
[2] Elshafee, A. S.; Karch, A.; Ringe, K. I.; Shin, H.-O.; Raatschen, H.-J.; Soliman, N. Y.; Wacker, F.; Vogel-Claussen, J., PLoS One **2019**, 14 (3).
[3] Dietel, M.; Bubendorf, L.; Dingemans, A.-M. C.; Dooms, C.; Elmberger, G.; García, R. C.; Kerr, K. M.; Lim, E.; López-Ríos, F.; Thunnissen, E.; Van Schil, P. E.; von Laffert, M., Thorax **2016**, 71 (2), 177-184.
[4] Valle, L. G.; Rocha, R. D.; Mendes, G. F.; Succi, J. E.; de Andrade, J. R., J. Bras. Pneumol. **2016**, 42 (1), 71.
[5] Cappelli, C.; Pirola, I.; Agosti, B.; Tironi, A.; Gandossi, E.; Incardona, P.; Marini, F.; Guerini, A.; Castellano, M., Br. J. Oral Maxillofac. Surg. **2017**, 55 (3), 266-269.
[6] Kong, K.; Kendall, C.; Stone, N.; Notingher, I., Adv. Drug Deliv. Rev. **2015**, 89, 121-34.
[7] Cordero, E.; Latka, I.; Matthäus, C.; Schie, I. W.; Popp, J., J. Biomed. Opt. **2018**, 23, 23.
[8] Lui, H.; Zhao, J.; McLean, D.; Zeng, H., Cancer Res. **2012**, 72 (10), 2491-500.
[9] Wang, W.; Zhao, J.; Short, M.; Zeng, H., J. Biophotonics **2015**, 8 (7), 527-45.
[10] Chicco, D., Bio. Data Mining **2017**, 10 (1), 35.
[11] Schulze, H. G.; Rangan, S.; Piret, J. M.; Blades, M. W.; Turner, R. F. B., Appl. Spectrosc. **2018**, 72 (9), 1322-1340.
[12] Pradhan, P.; Guo, S.; Ryabchykov, O.; Popp, J.; Bocklitz, T. W., J. Biophotonics **2020**, e201960186.

SLEDOVANIE VPLYVU BIOLOGICKEJ MATRICE POTU NA INTERAKCIU VYBRANÝCH NANOMATERIÁLOV S DNA

Jana Blaškovičová, Andrea Pečová, Lea Fodorová,

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

pecova.and@gmail.com

Nanomateriály sú látky so špecifickými vlastnosťami vzhľadom na ich rozmery, zloženie a tým dané prejavy, ktoré nachádzajú široké uplatnenie v medicíne, inžinierskej výrobe, kozmetike, analytickej chémii a iných odvetviach. Aktuálna pozornosť sa venuje najmä ich charakterizácii, produkcii a špecifikácii. Nanomateriály sú vďaka svojim malým rozmerom schopné interagovať s rôznymi biomakromolekulami a tým spôsobiť ich výrazné poškodenie alebo degradáciu [1,2].

Využitie oxidu titaničitého a oxidu hlinitého v kozmetike predstavuje pre človeka riziko z dôvodu vytvárania voľných radikálov. Vystavenie TiO2 a Al2O3 nanočastíc (NPs) UV žiareniu môže spôsobovať bunkovú toxicitu a poškodenie DNA. Po prieniku žiarenia cez pokožku dochádza k indukcií karcinogenézy. Z tohto dôvodu je dôležitá rýchla analýza daných rizík pomocou jednoduchých, kompaktných zariadení ako sú DNA biosenzory [3,4].

Cieľom práce je vyšetrenie možnosti elektrochemickej detekcie interakcií TiO2 a Al2O3 NPs s biomakromolekulou DNA a vplyvu biologickej matrice, potu (RSw z anglického „real sweat“ a SSw z anglického „synthetic sweat“), na daný proces pomocou elekrochemického DNA biosenzora a metódy biosenzing využitím cyklickej voltampérometrie (CV) a diferenčnej pulzovej voltampérometrie (DPV).

Najskôr bolo potrebné sledovať vplyv redoxného indikátora, Al2O3 NPs a TiO2 NPs na povrch čistej GCE. Následne sa sledovala stabilita biosenzora v čase a taktiež aj vplyv jednotlivých nanočastíc na DNA biosenzor v rôznych časoch. Ukázalo sa, že TiO2 NPs nemajú vplyv na signál DNA biosenzora na rozdiel od Al2O3 NPs, kde sa pozorovalo výraznejšie poškodenie dsDNA s narastajúcim časom inkubácie. Môžeme teda tvrdiť, že Al2O3 NPs, prítomné napríklad v tuhých antiperspirantoch, spôsobujú poškodenie DNA aj bez pôsobenia UV-C žiarenia.

Z CV záznamov vplyvu UV-C žiarenia na interakciu matrice SSw a RSw s Al2O3 NPs a TiO2 NPs pomocou DNA biosenzora sa po 15 minútach ožarovania sa ukázalo výrazné poškodenie dsDNA, indukované Al2O3 NPs v prostredí SSw. Prítomnosť SSw mohla zvýšiť tvorbu ROS, ktoré následne spôsobili pokles dsDNA o približne 70%. V prípade TiO2 NPs sa nezistilo výrazné poškodenie dsDNA po vystavení UV-C žiareniu. V prostredí RSw sa ukázalo, že poškodenie dsDNA nie je také výrazné ako v prípade SSw. Tento jav môže byť spôsobený zložením RSw, ktorý obsahuje väčšie množstvo zlúčenín, ktoré môžu blokovať účinok ROS na dsDNA.

Metódou biosenzing sa tiež sledoval vplyv UV-C žiarenia a matrice SSw na interakciu Al2O3 NPs a TiO2 NPs s dsDNA. Pri DPV zázname interakcie nanočastíc s dsDNA v prostredí SSw sa potvrdil vplyv matrice na výsledný signál. Prišlo k výraznému poškodeniu a fragmentácií dsDNA po vystavení UV-C žiareniu pre oba typy nanočastíc.

Na základe získaných výsledkov sme dospeli k záveru, že nanočastice prítomné v opaľovacích krémoch a antiperspirantoch sa podieľajú na poškodzovaní DNA a prítomnosť matrice potu zvyšuje ich škodlivé účinky na zdravie človeka. Okrem toho sa elektrochemický DNA biosenzor ukázal ako veľmi efektívne, jednoduché zariadenie na posúdenie interakcií nanomateriálov s dsDNA a ich potenciálnej genotoxicity.

Poďakovanie
Túto prácu podporila Vedecká grantová agentúra VEGA Slovenskej republiky (Projekt č. 1/0489/16).

Literatúra

[1] Blaškovičová, J. et al. Electroanalysis **2018**, 30(4), 698-704.
[2] Srinivas, K., J. Chem. Pharm. Res. **2016**, 8,906-914.
[3] Balasubramanyam, A. et al., Mutagenesis. **2009**, 24, 245-251.
[4] Shi, H. et al., Toxicol. **2013**, 10, 1-33.

ANALÝZA GALVANIZAČNÝCH ROZTOKOV ATÓMOVOU SPEKTROMETRIOU

František Čacho, Réka Gallová

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave

gallovareka6@gmail.com

Atómová emisná spektrometria je jednou z najpoužívanejších analytických metód, ktorá sa využíva na kvantitatívnu aj kvalitatívnu analýzu najmä kovových prvkov. Podstatou tejto metódy je detekcia emitovaného žiarenia, ktoré vzniká dodaním energie atómom látky, ktoré sa dostávajú do vyššieho energetického stavu. Pri spätnom prechode atómov na nižšiu energetickú úroveň sa vyžiari energia vo forme elektromagnetického žiarenia. Spektrum je závislosť intenzity emitovaného žiarenia od vlnovej dĺžky. Atómová emisná spektrometria je vhodná na stanovenie nízkych aj vysokých koncentrácií kovov v analyzovaných vzorkách rôzneho pôvodu. Cieľom práce je overiť možnosť využitia atómovej emisnej spektrometrie s budením v mikrovlnne indukovanej dusíkovej plazme ako rýchlej, jednoduchej, správnej a pomerne lacnej metódy pri stanovení drahých kovov v galvanizačných roztokoch.[1]

Galvanizačné roztoky sú roztoky, ktoré sa používajú pri galvanickom pokovovaní rôznych materiálov a nástrojov. Úlohou vytvorených galvanických vrstiev je ochrana alebo zlepšenie technických vlastností používaných materiálov. Keďže koncentrácia jednotlivých prvkov sa v galvanizačných roztokoch (kúpeľoch) počas pokovovania znižuje, je pre optimalizáciu procesu vždy nutné poznať aktuálne zloženie používaného roztoku. Pokiaľ by sa tieto koncentrácie nekontrolovali, mohlo by dochádzať ku zbytočným hospodárskym škodám. Obzvlášť pokiaľ sa jedná o galvanické pokovovanie drahými kovmi. Práve analýze galvanizačných roztokov obsahujúcich drahé kovy ako zlato, paládium, striebro a meď sa venuje aj táto práca.[2,3]

Pri kalibrácii a stanovovaní prvkov v roztokoch vzoriek sme použili atómový emisný spektrometer Agilent 4100 MP-AES s budením v mikrovlnne indukovanej dusíkovej plazme s OneNeb nebulizérom a CCD detektorom. Vhodným zdrojom excitácie pre atómovú emisnú spektrometriu je mikrovlnne indukovaná plazma, pretože dosahuje veľmi vysoké teploty, pracovná teplota dusíkom tvorenej mikrovlnnej plazmy je až 5000K.[4] Táto teplota zabezpečuje silnú atómovú emisiu a s tým súvisiaci výborný detekčný limit prístroja. Ako štartovací plyn sa používa argón, ktorý naštartuje ionizáciu pracovného plynu – dusíka.[5] Softvér Agilent MP Expert zvyšuje presnosť automatickou korekciou pozadia, optimalizuje tlak v zhmlovači a pozorovaciu polohu pre všetky použité vlnové dĺžky.[6]

Pred začatím samotného merania sa optimalizovali podmienky pomocou softvéru Agilent MP Expert. Postupne sme zmerali intenzity emisií pre zvyšujúce sa známe koncentrácie roztokov

a zostrojila sa z nich kalibračná krivka. V experimentálnej časti sme sa venovali aj určeniu metrologických parametrov. Zo smerníc kalibračných kriviek a smerodajných odchýlok sme vypočítali LOD a LOQ pre všetky stanovované prvky. Meď, striebro, zlato a paládium sme stanovili v šiestich vzorkách galvanizačných roztokov. Vzorky číslo 1 a 2 boli kyslé paládiovacie roztoky s prídavkom zlata alebo striebra, vzorky číslo 3 a 6 boli kyanidové zlátiace roztoky, vzorky číslo 4 a 5 boli kyslé pomeďovacie roztoky.

Úlohou tejto práce bolo vypracovať postup pre rýchle stanovenia drahých kovov v galvanizačných roztokoch. Striebro obsahovala len vzorka číslo 2. Zlato sa nachádzalo vo vzorkách číslo 1, 3 a 6. Prítomnosť medi sme zistili vo všetkých vzorkách. Paládium obsahovali vzorky 1 a 2. Zistili sme, že metóda MIP – AES je vhodná na rýchle a jednoduché stanovenie koncentrácií drahých kovov v galvanizačných roztokoch.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou Slovenskej republiky VEGA (projekt č. 1/0159/20). Túto prácu podporila Slovenská agentúra pre výskum a vývoj na základe zmluvy č. APVV-15-0355.

Literatúra

[1] Lindon, J.; Tranter, E. G.; Koppenaal, D. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 2017, str. 30 – 58,

[2] Chovancová, M.; Fellner, P.; Špírk, E.; Hudec, I.; Zemanová, M.; Híveš, J. Základy korózie a povrchovej úpravy materiálov. 2010, 7-14

[3] Yli-Pentti, A. Comprehensive Materials Processing. 2014, 277-306

[4] Agilent Technologies. Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES). 2016, 4-6

[5] Wu, Ch.; Chen, Y.; Ouyang, K.; Zhang, Z. Analysis of Chinese herbal medicines by microwave plasma-atomic emission spectrometry (MP-AES). 2012

[6] Aguirre, M. A.; Kovachev, N.; Almagro, B.; Hidalgo, M.; Canals, A. Compensation for matrix effects on ICP-OES by on-line calibration methods using a new multi-nebulizer based on Flow Blurring technology. 2012

Anorganická chémia

AKTÍVNY A PASÍVNY TRANSPORT LIEČIV NA BÁZE SILIKÁTOVÝCH MEZOPÓROVITÝCH NOSIČOV

Bc. Ľuboš Zauška, RNDr. Miroslav Almáši phD.

Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, prírodovedecká fakulta, Ústav chemických vied, Katedra anorganickej chémie, Moyzesová 11, 014 54 Košice

l.zauska@gmail.com

Aktívny a pasívny transport liečiv sa stal veľkým fenoménom v oblasti medicíny a farmaceutiky, na ktorý sa v súčasnom období skúmajú rôzne variácie nanomateriálov, štruktúr a matríc, ktoré sú schopné spomínaného mechanizmu a teda transportovať molekuly liečiva na cielené miesto v organizme. Široká škála typov nanomateriálov (organická, anorganická, bioorganická ale aj bioanorganická) pokrýva takmer všetky možnosti aplikácie transportu liečiva. Jedným z perspektívnych a intenzívne študovaných materiálov pre cielený transport liečiv je mezopórovitý oxid kremičitý (silika), ktorej veľká výhoda je variabilita morfologických štruktúr. Existujú rôzne štruktúry ako SBA-15, MCM-41, SBA-16, MCM-48 a MCM-50. Výsledný tvar siliky závisí od pH prostredia, surfaktantu, teploty a koncentrácií vstupných reaktantov.

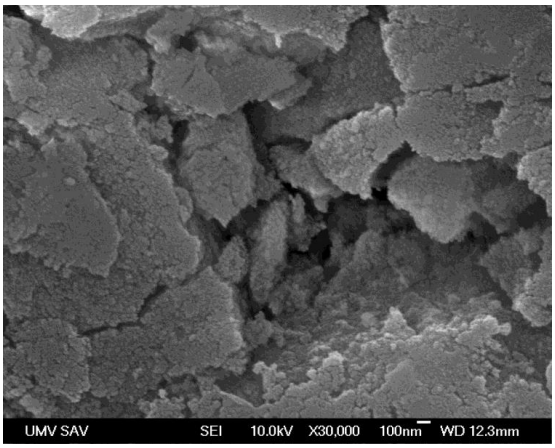
Funkcia a využitie siliky spočíva v jej zaujímavých fyzikálno-chemických vlastnostiach, predovšetkým vo veľkom špecifickom povrchu. V bioanorganickej chémii a farmakológii našla silika uplatnenie kvôli jej vynikajúcej biokompatibilite, nízkej cytotoxicite, uniformnej veľkosti častíc, odolnosti a stabilite. V procese aktívneho a pasívneho transportu liečiv, adsorbované liečivo, ktoré je uložené v póroch nemodifikovanej siliky, sa ihneď uvoľňuje po podaní. Táto nevýhoda bola cieľom štúdií upraviť siliku tak, aby dopravila liečivo do postihnutého miesta s minimálnym pôsobením na zdravé tkanivá. Modifikácia povrchu rôznymi organickými funkčnými skupinami, umožňuje kontrolované uvoľňovanie liečiva z pórov a taktiež organické funkčné skupiny zvyšujú biokompatibilitu materiálu[1,2].

Cieľ tejto práce bol zameraný na prípravu nanomateriálov mezopórovitej siliky. Prvá časť práce bola zameraná na prípravu a analýzu siliky typu SBA-15 modifikovanej polyetylénimínmi (PEI) s rôznym počtom monomérnych jednotiek. SBA-15 bola pripravená sól-gél syntézou kde ako prekurzor bol použitý tetraetyl ortosilikát (TEOS) a ako surfaktant bol použitý pluronic-123. Grafting povrchu bol realizovaný cez 3-(chlórpropyl)-trimetoxysilán a naňho naviazaný PEI. Takto vytvorený materiál bol podrobený adsorpcii liečiva diklofenaku. Analýzou afinity liečiva k povrchu sa zistilo, že pri maximálnej možnej koncentrácii roztoku liečiva dokáže silika adsorbovať viac ako 200% svojej hmotnosti liečiva z roztoku. Pri následnom riadenom uvoľňovaní bolo dokázané že zvýšená teplota

podporuje desorpciu liečiva z matrice, teda rovnovážny stav nastal za kratšiu dobu. Naopak menšia teplota mala vplyv na pomalšie uvoľňovanie liečiva zo štruktúry.

V druhej časti práce boli pripravené tri subtypy materiálu SBA-16 a študované ich textúrne, štruktúrne a fyzikálno-chemické vlastnosti. Ich povrchy boli modifikované multikomponentným hydrogélom PEI-PCL-PEI. Podobne ako SBA-15 tak aj subtypy SBA-16 (duté sféry, viď obrázok 1) boli pripravené sól-gél syntézou a proces graftingu a modifikácie povrchu bol rovnaký. Ako surfaktanty sa v tomto prípade využili pluronic F-127 a polyvinylfenol. Hydrogél bol pripravený dvojkrokovou syntézou, kde prvotne bola pripravená esterifikácia kyseliny 2-brómoctovej s polykaprolaktóndiolom (PCL) a nukleofilnou substitúciou brómu za polyetylénimín. Adsorpcia rôznych liečiv na získanie afinít ku hydrogélu preukázala že takýto materiál dokázal navýšiť svoju hmotnosť liečivom o 140 %. Uvoľňovanie liečiva z materiálu preukázalo, že úprava termosenzitívneho polyméru dokázala vylepšiť rýchlosť a predĺžiť čas desoprcie liečiva z povrchu.

Záver štúdie preukázal, že ladenie polymérov (dĺžka reťazca, konformácia, konfigurácia vetvenie, štruktúra, prítomnosť nových funkčných skupín, chemické väzby) umožňujú rozlíšiť aj úzku škálu teploty teda v našom prípade 37 a 42 ºC a je možné aplikovať takéto polyméry aj v iných oblastiach.



Obr. 1 SEM snímok nanomateriálu SBA-16

Literatúra

(1) Halamová, D.; Badaničová, M.; Zeleňák, V.; Gondová, T.; Vainio, U. Naproxen Drug Delivery Using Periodic Mesoporous Silica SBA-15. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256* (22), 6489–6494. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.044.

(2) Cho, I. H.; Shim, M. K.; Jung, B.; Jang, E. H.; Park, M. J.; Kang, H. C.; Kim, J. H. Heat Shock Responsive Drug Delivery System Based on Mesoporous Silica Nanoparticles Coated with Temperature Sensitive Gatekeeper. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *253*, 96–101. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.042.

STU FCHPT
SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLÓGIE
ODDELENIE ANORGANICKEJ CHÉMIE

PRÍPRAVA A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI ŽELEZNATÝCH KOMPLEXOV S PYRIDYL-BENZIMIDAZOLOVÝMI LIGANDAMI

Študentská vedecká konferencia

Abstrakt

Táto práca je zameraná na prípravu nových aromatických N-donorových ligandov, ktoré boli ďalej použité na syntézu dvojjadrových železnatých komplexov. Prekurzorom použitým pri syntéze ligandov **L3** (1,5-bis(2-(pyridín-2-yl)-1H- -benzimidazol-1-yl)pentán) a **L4** (1,5-bis(2-(pyridín-2-yl)-1H-benzimidazol-1-yl)hexán) bol **pybzim** (2-(pyridín-2-yl)-1H-benzimidazol). Štruktúra nových ligandov bola potvrdená pomocou NMR spektroskopie a monokryštálovej RTG difrakčnej analýzy. Tieto ligandy sa líšia dĺžkou alifatického reťazca, ktorý spája dva pyridín-benzimidazolové fragmetny cez dusík, ktorý je situovaný na benzimidazolovom kruhu. Následne sa pripravili koordinačné zlúčeniny $[Fe_2(\mathbf{L_4})_3](BF_4)_4$ a $[Fe_2(\mathbf{L_4})_3](ClO_4)_4$. Magnetické merania uskutočnené pomocou MPMS SQUID magnetometra sa interpretovali ako závislosť produktovej funkcie χT od termodynamickej teploty. Výsledky merania odhalili neúplný graduálny spin crossover v prípade komplexu $[Fe_2(\mathbf{L_4})_3](BF_4)_4$. . V prípade druhého komplexu $[Fe_2(\mathbf{L_4})_3](ClO_4)_4$ absentuje fáza plató pre nízko aj vysokospinový stav, teda spin crossover nebol preukázaný. Elementárna analýza železnatých komplexov nebola možná, preto presná štruktúra nie je známa. Predpokladané uvedené štruktúry vychádzajú z pomeru použitých ligandov a železnatých solí. To mohlo byť dôvodom zlého určenia mólovej hmotnosti v prípade komplexu $[Fe(\mathbf{L_4})_2](ClO_4)$ a následne nesprávny prepočet hodnôt magnetického momentu na hodnoty produktovej funkcie v závislosti od teploty a neprítomnosť spin crossoveru.

Kľúčové slová: magnetické vlastnosti; spin crossover; železnaté komplexy

Úvod

Všeobecne známe vlastnosti magnetických materiálov pozorujeme a využívame v rôznych spotrebičoch. Najviac známe permanentné magnety, využívané napríklad na ovládanie zapaľovania v automobiloch alebo v elektrických motoroch, tvoria len malú skupinu magnetov. Pevné disky počítačov, mikrovlné rúry, platobné katy – to je len pár príkladov, ktorých funkčnosť by bez prítomnosti magnetov nebola možná. Prirodzene sa vyskytujúci oxid železnato-železitý Fe_3O_4, nachádzajúci sa napríklad v mozgoch mnohých zvierat, slúži ako „biologický kompas“ na navigáciu v geomagnetickom poli Zeme.

V súčasnosti je hlavným cieľom koordinačnej chémie štúdium magnetických vlastností koordinačných zlúčenín. Dôvodom je potenciálne široké spektrum využitia týchto látok v technológiách a taktiež štúdium závislosti magnetických vlastností od ich zloženia a štruktúry. Samostatnú kapitolu v magnetochémii tvorí výskum spin crossover javu. Jedná sa o situáciu, kedy jedna látka má rozdielne fyzikálne, optické a štrukturálne vlastnosti, v závislosti od počtu nespárených elektrónov. Najväčší význam majú materiály, ktoré vykazujú spinový prechod pri izbovej teplote a taktiež termálnu hysteréziu. Prechod medzi jednotlivými stavmi je vratný a ovplyvniteľný vonkajšími podmienkami. S využitím poznatku, že spinový stav látky vieme korigovať, sa táto oblasť začala rýchlo rozvíjať a využívať v priemysle.

Teoretické poznatky z oblasti magnetochémie sa využijú pri interpretácii a štrukturálnej charakterizácii pripravených látok. Experimentálna časť práce sa venuje príprave koordinačných zlúčenín, pri ktorých je energia párovania spinov a vplyv poľa na štiepenie energetických hladín takmer rovnaká, teda prítomnosť spin crossover prechodu, je ovplyvnená predovšetkým zmenou vonkajších podmienok.

Cieľom bolo pripraviť a pomocou rôznych techník popísať zloženie, štruktúru a magnetické vlastnosti koordinačných zlúčenín, ktoré vykazujú teplotne a svetlom indukovaný spin crossover efekt.

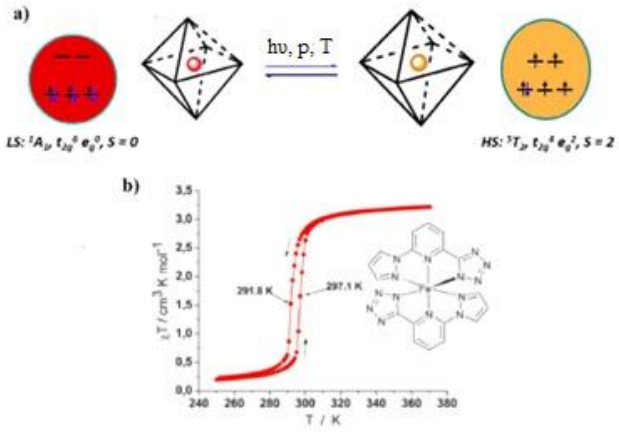
.

Teoretické minimum

Koordinačné zlúčeniny iónov prechodných kovov s valenčnou konfiguráciou $3d^4$-$3d^7$ môžu za určitých okolností vykazovať spinový prechod (ďalej už len SCO, z angl. „**S**pin **Cr**o**s**sover), pri ktorom ión kovu mení spin ako reakciu na zmenu teploty, pôsobenie tlaku, žiarenia alebo pod vplyvom magnetického poľa. SCO je riadený silou pôsobenia kryštálového poľa ligandov (Δ) a párovacou energiou spinov (*P*). Keď je ión kovu v oktaédrickom alebo pseudooktaédrickom usporiadaní vystavený pôsobeniu kryštálového poľa ligandov, dochádza k štiepeniu degenerovyných orbitálov na nižšiu, trojnásobne degenerovanú hladinu (t_{2g}) a vyššiu, dvojnásobne degenerovanú hladinu (e_g). Oktaédrické komplexy s elektrónovou konfiguráciou valenčnej vrstvy $3d^4$-$3d^7$ môžu byť vysokospinové (ďalej už len **HS,** z angl. „**H**igh **S**pin“) alebo nízkospinové (ďalej už len **LS**, z angl. „**L**ow **S**pin“), vzhľadom na to, či je intenzita poľa ligandu silnejšia alebo slabšia ako energia párovania spinov. Sila kryštálového poľa ligandov rastie v poradí, ktoré sa nazýva aj spektrochemický rad ligandov: $I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < py < en < NO_2^- < CN^-. < CO$.

V prípade, že energia kryštálového poľa ligandov Δ je väčšia ako energia spárovania spinov *P*, dochádza k obsadzovaniu orbitálov elektrónmi v súlade s výstavbovým princípom, ktorý hovorí o tom, že najprv sa obsadí energeticky dostupnejší orbitál (t_{2g}), a až potom dôjde k obsadzovaniu orbitálu e_g [1]. Centrálny atóm je teda v LS stave. Situácia kedy energia spárovania elektrónov *P* je porovnateľne väčšia ako Δ, centrálny atóm má maximálny počet nespárených elektrónov a je v HS stave. V poslednom prípade, kedy sú tieto energie *P* a Δ porovnateľné, závisí spinový stav centrálneho atómu len od vonkajších podmienok a látka môže meniť svoj stav z HS na LS a naopak. Rovnováha medzi spinovým prechodom sa mení vplyvom teploty, magnetického poľa, tlaku a elektromagnetického žiarenia. Rovnováha medzi spinovým prechodom sa mení vplyvom teploty, magnetického poľa, tlaku a elektromagnetického žiarenia. SCO môžeme definovať ako závislosť mólového zlomku HS frakcie od termodynamickej teploty, čo nazývame konverznou krivkou.

Tvar konverznej krivky môže byť rôzny v závislosti od toho, ako dochádzalo k zmene spinu danej frakcie. Prechod môže byť prudký, graduálny, nekompletný, s hysteréziou alebo viackrokový. Napríklad v prípade Fe^{2+}, ktorý má v HS stave štyri nespárené elektróny a je paramagnetický, alebo v LS stave nemá žiadny nespárený elektrón a preto má diamagnetickú odozvu (1) [2].



Obrázok 1 a) Schematické znázornenie SCO pre Fe^{2+} s konfiguráciou valenčnej vrstvy $3d^6$. Svetlo červený kruh vľavo hore predstavuje LS stav cetrálneho atómu v oktaédrickom usporiadaní, svetlo-žltý HS stav Fe^{2+}. Prechod sprevádza expanzia komplexu sprostredkovaná predĺžením väzieb medzi Fe-N. Premenné *T, p, hυ* predstavujú teplotu, tlak a svetlo, ktoré sa používajú na indukciu SCO, b) Príklad SCO komplexu, ktorý vykazuje bistabilitu medzi HS a LS stavom pri izbovej teplote. Krivka teplotnej závislosti produktu magnetickej susceptibility a teploty indukuje náhly prechod s teplotnou hysteréziou, čo je žiadúce pre aplikáciu materiálu v priemysle [2].

Konverzia medzi HS a LS stavom je sprevádzaná zmenou fyzikálnych vlastností. Dochádza k zmene dĺžky väzieb medzi centrálnym atómom a ligandom, k zmene objemu molekuly a deformácii koordinačného polyédra. S týmito zmenami u niektorých koordinačných zlúčenín dochádza k zmene farby v dôsledku rôznej optickej absorpcie jednotlivých stavov. To umožňuje detekovať výskyt teplotne indukovaného SCO a teplotnú závislosť použitím rôznych fyzikálnych metód. Pri teplotne indukovanom SCO je HS stav uprednostňovaný pri zvýšení teploty a LS pri jej znížení. Rýchlosť zmeny spinového stavu závisí od prítomnosti medzimolekulových väzieb ako sú vodíkové väzby, alebo interakcie jadier s elektrónmi v konjugácii.

Veľká pozornosť sa venuje zlúčeninám, ktoré vykazujú tzv. LIESST efekt (z ang. **L**ight **I**nduced **E**xcited **S**pin **S**tate **T**rapping). Podmienkou fotoindukovaného spinového prechodu je teplotne indukovaný prechod, ale nie všetky zlúčeniny s tepelným SCO musia vykazovať LIESST efekt. Princípom je ožiarenie vzorky elektromagnetickým žiarením vhodnej vlnovej dĺžky v LS stave pri nízkej teplote, čo indukuje čiastočnú alebo úplnú konverziu z LS na HS. LIESST efekt sa vyskytuje vždy pri teplote nižšej ako $T_{1/2}$. T_{LIESST} parameter predstavuje kritickú teplotu, nad ktorou už nemožno fotoindukovať látku v LS do HS stavu svetelným ožiarením. T_{LIESST} sa vypočíta zo vzťahu

$$T_{LIESST} = \min \frac{\partial(\chi T)}{\partial T} \qquad (1)$$

Súvis medzi týmito teplotami je zatiaľ predmetom ďalšieho výskumu, rovnako ako aj vzťah medzi T_{LIESST} a štrukturálnymi vlastnosťami tepelne indukovaného SCO. Po ožiarení sa látka dostane do metastabilného stavu, pričom postupne relaxuje a nadobúda opäť termodynamicky výhodnejšiu konformáciu. Ak dôjde k ožiareniu látky, ktorá sa nachádza v HS s väčšou vlnovou dĺžkou ako bola použitá pri LIESST tak pozorujeme tzv. reverse-LIESST efekt.

Ciele práce:

1. Príprava a štruktúrna charakterizácia nových tetradentátnych aromatických ligandov s N-donorovými atómami. (NMR, IČ, RTG difrakčná analýza)
2. Príprava a analýza koordinačných zlúčenín železa pomocou IR, UV – VIS, NMR a elementárnej analýzy.
3. Meranie magnetických vlastností pripravených koordinačných zlúčenín železa pomocou MPMS SQUID magnetometra.
4. V prípade preukázania SCO pripravených koordinačných zlúčenín, skúmanie LIESST efektu.

Výsledky práce a diskusia

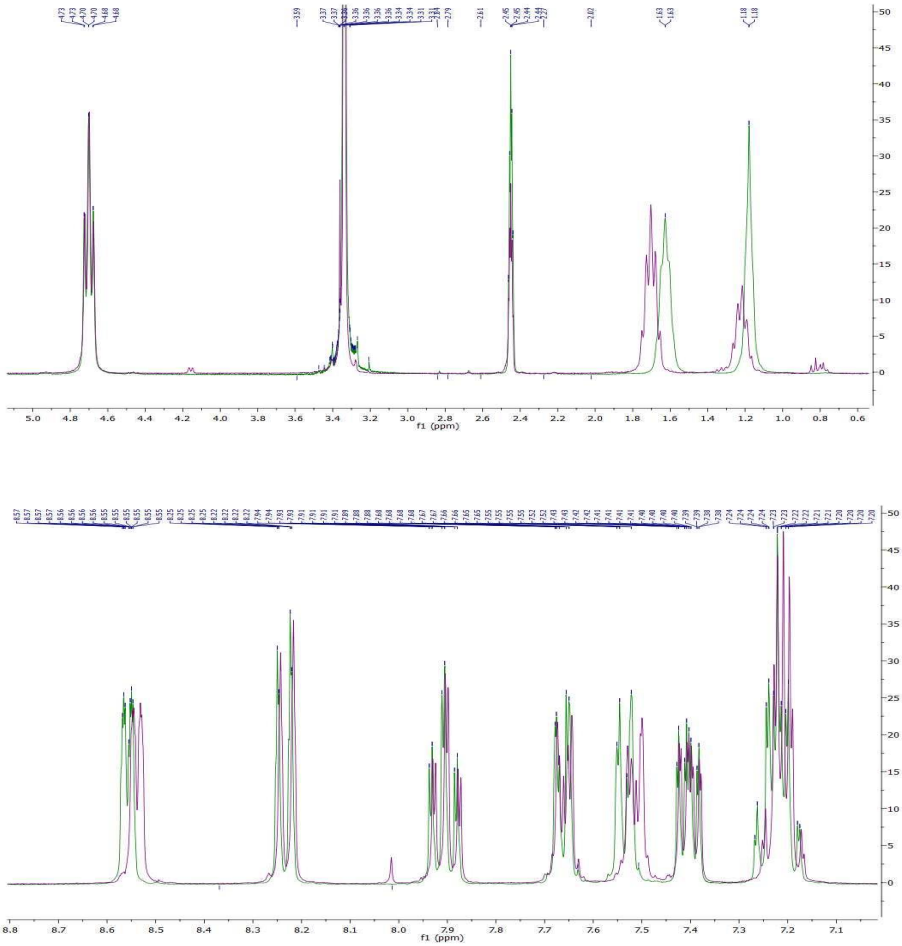
1. Príprava a štruktúrna charakterizácia ligandov

Pri príprave tetradentátnych ligandov sa v obidvoch prípadoch vychádzalo z prekurzora **pybzim**, (2-(pyridín-2-yl)-1H-benzimidazol) ktorý bol pripravený kondenzačnou reakciou 1,2-diamínbenzénu a kyseliny pyridín-2-karboxylovej podľa už publikovaného postupu [3]. Ďalší krok spočíval v deprotonizácii benzimidazolového kruhu pomocou zásady a jeho následná alkylácia.

Reakcia **pybzimu** a 1,5-dibrómpentánu v prípade ligandu $\mathbf{L_3}$ a 1,6-dibrómhexánu v prípade $\mathbf{L_4}$ sa uskutočnila v roztoku dimetylformamidu pri teplote 120 ℃. Po odparení dimetylformamidu na vákuovej odparke sa zmes olejovo žltej farby extrahovala v systéme dichlórmetán a voda. Po odstránení nečistôt a anorganických zvyškov sa organické frakcie spojili a opäť sa odparilo prebytočné rozpúšťadlo pomocou rotačnej odparky. Takto získaná zmes produktu a nezreagovaného pybzimu sa separovala kolónovou chromatografiou, pričom prítomnosť produktu sa ešte pred tým potvrdila pomocou TLC chromatografie. Ligand $\mathbf{L_3}$ bol pripravený s výťažkom 51% a $\mathbf{L_4}$ s výťažkom 85%. Porovnateľne vyšší výťažok v druhom prípade mohol byť dôsledok použitia silnejšej zásady (KOH) vo výraznom nadbytku, vďaka ktorému došlo k deprotonizácii benzimidazolového kruhu vo väčšej miere, a teda alkylácia na atóme dusíka bola dostupnejšia. Štruktúra ligandu $\mathbf{L_3}$ (R_f = 0,16) s výťažkom 51% (1,1g; 2,4 mmol), bola potvrdená ^{1}H a ^{13}C NMR analýzou. Monokryštály vhodné na RTG difrakčnú analýzu boli získané pomalým odparovaním deuterovaného rozpúšťadla d6-DMSO z NMR kyvety. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3, 25 °C, δ / ppm): 8,57-845 (m, 1H); 8,19 (d, J = 8,0 Hz, 1H); 7,86 (td, J = 7,8; 1,8 Hz, 1H); 7,69-7,55 (m, 1H); 7,48 (dd, J = 6,0; 2,9 Hz, 1H); 7,36 (ddd, J = 7,5; 4,9; 1,1 Hz, 1H); 7,25-7,08 (m, 2H); 4,66 (t, J = 7,2 Hz, 2H); 1,84-1,51 (m, 2H); 1,31-1,01 (m, 1H) ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl3, 25 °C, δ / ppm): 150,02; 149,18; 142,04; 136,36; 44,53; 40,05; 39,77; 39,49; 39,22; 38,93; 38,66; 29,32; 23,29.

V prípade ligandu $\mathbf{L_4}$ bol produktom opäť prášok svetlobéžovej farby. Štruktúru pripraveného ligandu potvrdila aj analýza ^{1}H NMR spektra. Aj v tomto prípade boli získané vhodné monokryštály na RTG difrakčnú analýzu metódou pomalého odparovania deuterovaného rozpúšťadla d6-DMSO z NMR kyvety. ^{1}H NMR (300 MHz, d6-DMSO, 25 °C, δ / ppm): 8,61-8,50 (m, 1H); 8,24 (dd, J = 8,0; 0,8 Hz, 1H); 7,91 (td, J = 7,8; 1,7 Hz, 1H); 7,72-7,61 (m, 1H); 7,54 (dd, J = 6,6; 2,2 Hz, 1H); 7,41 (ddd, J = 7,6; 4,9; 1,1 Hz, 1H); 7,29-7,16 (m, 2H); 4,7 (t, J = 7,3 Hz, 2H); 1,63 (s, 2H); 1,18 (s, 2H) ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl3, 25 °C, δ / ppm): 165,47; 150,52; 149,83-149,58; 142,51; 136,98-136,71; 134,17; 67,57; 60,98; 45,17-44,92; 44,92-44,78; 40,54-40,21; 40,08; 39,94; 39,80; 39,66; 39,52; 32,76; 30,34; 30,09; 29,92; 28,80; 26,38; 25,95; 25,39; 23,83; 22,81.

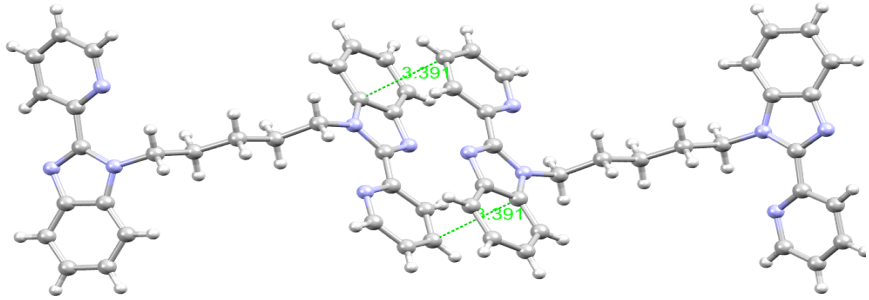
^{1}H NMR spektrá obidvoch ligandov pre aromatickú aj alifatickú oblasť sú veľmi podobné (Obrázok 2).



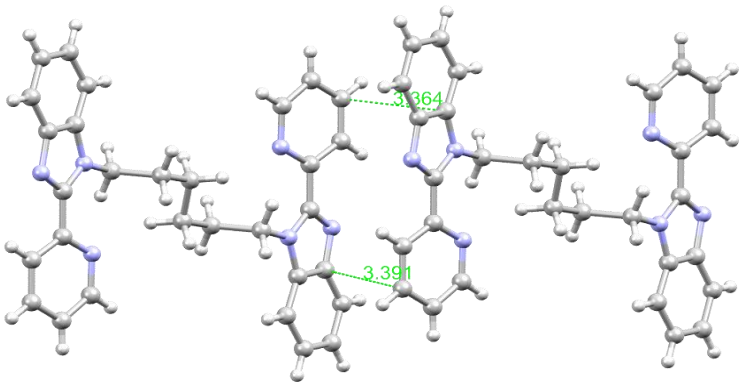
Obrázok 2 1H NMR: Porovnanie alifatickej oblasti ligandov L3 a L4 (hore)a 1H NMR: Porovnanie aromatickej oblasti ligandov L3 a L4 (dole) (L3 - ružová farba L4 - zelená farba)

Kryštálová štruktúra oboch organických ligandov sa určila pomocou difrakčnej RTG analýzy pri teplote 100 K. Ligandy pozostávajú z dvoch benzimidazol-pyridínových častí prepojených cez dusík benzimidazolového kruhu alifatickým pentán-1,5-diylovým reťazcom v prípade ligandu **L3** (Obrázok), a hexán-1,6-diylovým reťazcom v prípade **L4** (Obrázok). Meranie jednotlivých parametrov ukázalo, že ligand **L3** kryštalizuje v ortorombickej kryštálovej sústave s priestorovou grupou Pbca a parametrami: a = 9,5007(3) Å, b = 17.4024(5) Å, c = 29.1339(11) Å, α = 90˚, β = 90˚, γ = 90˚a V = 4816,9(3) Å^3, Z = 8. Ligandy sú orientované paralelne a najsilnejšia nekovalentná interakcia je medzi uhlíkom C13 benzimidazolového kruhu a C22 pyridínového kruhu (π-π interakcia). V kryštálovej štruktúre sa nenachádzajú molekuly rozpúšťadla.

Ligand **L4** kryštalizuje v monoklinickej kryštálovej štruktúre s priestorovou grupou $P2_1/n$. Mriežkové konštanty, uhly, objem bunky a počet molekúl v základnej bunke boli stanovené: a = 10,7477(7) Å, b = 5,8476(3) Å, c = 19.0376(12) Å, α = 90˚, β = 92,091(5)˚, γ = 90˚ a V = 1195,68(12) Å^3 Z = 2. Pri paralelnej orientácii ligandov sú prítomné dva druhy interakcií. Nekovalentná väzba medzi C6 benzimidazolového kruhu a C10 pyridínového kruhu so vzdialenosťou 3,391 Å, a interakcia medzi C1 benzimidazolového kruhu a C10 pyridínového kruhu so vzdialenosťou 3,364 Å. Vodíkové väzby nie sú prítomné ani v jednom prípade.



Obrázok 2 Štruktúra ligandu **L3**, medzimolekulové interakcie sú znázornené zelenou prerušovanou čiarou so vzdialenosťou 3,391 Å (C13-C22), M($C_{29}H_{26}N_6$) = 458,56 g/mol, parametre základnej bunky: a = 9,5007(3) Å, b = 17.4024(5) Å, c = 29.1339(11) Å, α = 90˚, β = 90˚, γ = 90˚ a V = 4816,9(3) Å^3, Z = 8. C-sivá farba, N-svetlomodrá farba, H-biela farba.

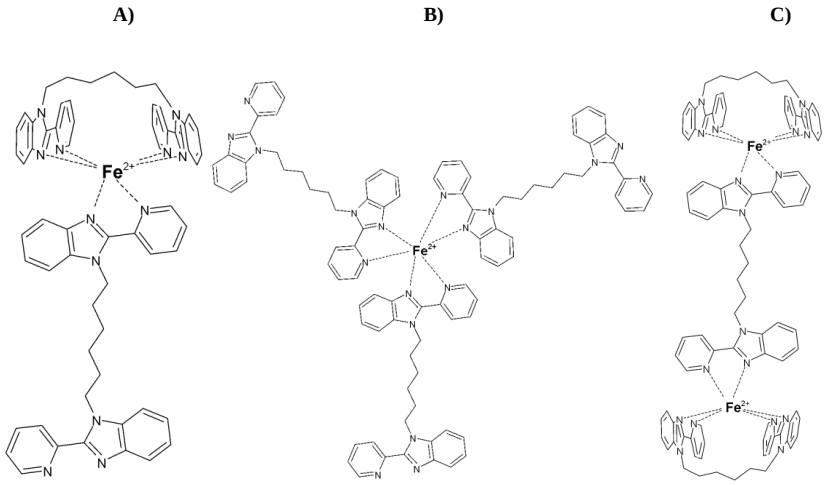


Obrázok 2 Štruktúra ligandu **L4**, intermolekulárne interakcie sú znázornené zelenou prerušovanou čiarou s hodnotami 3,391 Å (C6-C10) a 3,364 Å (C1-C10), M($C_{30}H_{28}N_6$) = 474,613 g/mol, parametre základnej bunky: a = 10,7477(7) Å, b = 5,8476(3) Å, c = 19.0376(12) Å, α = 90°, β = 92,091(5)°, γ = 90°a V = 1195,68(12) Å^3 Z = 2. C-sivá farba, N-svetlomodrá farba, H-biela farba.

2. Železnaté komplexy a ich magnetické vlastnosti

V rámci tohto projektu sa pripravili dve koordinačné zlúčeniny reakciou ligandu **L4** s tetrafluoroboritanom (komplex **1**) alebo chloristanom železnatým (komplex **2**) v acetonitrilovom roztoku. Presná štruktúra pripravených železnatých komplexov s ligandom **L4** nie je známa, pretože sa nepodarilo pripraviť monokryštály vhodné na RTG difrakčnú analýzu. Vzhľadom na to, že produkty sú dobre rozpustné, prvou použitou kryštalizačnou technikou bola nerušená kryštalizácia. Časť prefiltrovaného roztoku komplexu sa nechala sa na tmavom mieste pri laboratórnej teplote a časť pri teplote okolo 4° C. Rýchlemu odparovaniu rozpúšťadla sa zamedzilo použitím vzduchotesnej parafínovej fólie, ktorá sa perforovala. Počtom a veľkosťou dier sa regulovala rýchlosť odparovania, teda časový faktor, ktorý je pri tomto type kryštalizácie podstatný. Ani po uplynutí dostatočne dlhého času v nasýtenom roztoku nevznikli kryštály. Vylúčenie kryštálov sa nedosiahlo ani zmenšením rozpustnosti pridaním metanolu, v ktorom sa produkt nerozpúšťal ani pri zvýšenej teplote. Poslednou použitou technikou bola difúzia pár rozpúšťadla (dietyléter alebo diizopropyléter) do matičného lúhu pri nízkej teplote. Žiadna z použitých techník neumožnila vznik kryštálov vhodných na analýzu.

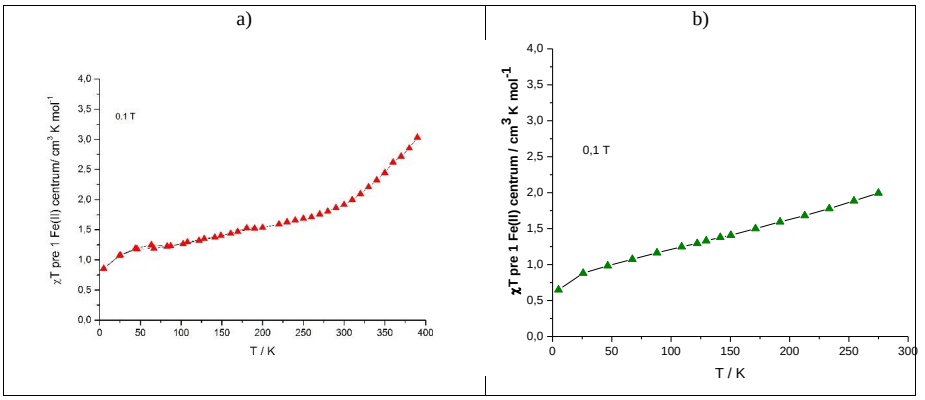
Keďže sa produkt izoloval vo forme prášku z rozpúšťadla v ktorom je znova úplne rozpustný, môžeme tvrdiť že sa nejedná o koordinačný polymér a pravdepodobnejšie sú niektoré zo znázornených štruktúr (Obrázok 3). Jednou z možností je jednojadrový komplex $[Fe(\mathbf{L_4})_2](A)_2$ (kde A^- je ClO_4^- alebo BF_4^- anión, Obrázok 3a), kde jeden ligand vystupuje ako tetradentátny a druhý ako bidendátny. Aj v druhom prípade možno uvažovať o jednojadrovom komplexe so zložením $[Fe(\mathbf{L_4})_3](A)_2$ (Obrázok 3b), pričom všetky tri ligandy **L4** sú bidendátne. V poslednom prípade ide o dvojjadrový komplex $[Fe_2(\mathbf{L_4})_3](A)_4$, pričom všetky tri ligandy sú tetradentátne. Dva ligandy sú chelátujúce a jeden je mostíkový (Obrázok 3c). Vzhľadom na to, že obidva komplexy boli pripravované v stechiometrickom pomere 1:1, (ligand a železnatá soľ) zrejme pôjde o dvojjadrové komplexy so vzorcom $[Fe_2(\mathbf{L_4})_3](A)_4$. Železnatý kation je hexakoordinovaný tromi atómami dusíka z benzimidazolového kruhu a tromi dusíkmi pochádzajúcich z pyridínového kruhu. Na koordinácii jedného Fe^{2+} sa teda pravdepodobne podieľajú tri benzimidazol-pyridínové fragmenty pochádzajúce z dvoch molekúl ligandov **L4**.



Obrázok 3 Schematické nákresy predpokladaných štruktúr komplexov a) jednojadrový komplex $[Fe(\mathbf{L_4})_2](A)_2$ b) jednojadrový komplex $[Fe(\mathbf{L_4})_3](A)_2$ c) dvojjadrový komplex $[Fe_2(\mathbf{L_4})_3](A)_4$.

Meranie magnetických vlastností komplexov **1** a **2** sa uskutočnilo na vzorkách, ktoré bola dostatočne čisté a pripravené v postačujúcom množstve. Závislosť produktovej funkcie χT (pre jedno Fe^{II} centrum) bola skúmaná v rozsahu teplôt od 5 do 400 K pri aplikovanom poli 0,1 T (Obrázok 4). χT = f(T) je výsledkom prepočtu nameraného magnetického momentu vzorky v závislosti od teploty. Pri výpočte funkcie χT sa uvažovala molová hmotnosť pre dvojjadrové komplexy.

Komplex **1** vykazuje graduálny a neúplný SCO prechod, pri teplote vyššej ako je laboratórna teplota. Pri nízkej teplote 25 – 150 K očakávame, že centrálny atóm, bude nadobúdať hodnotu 0, príznačnú pre diamagnetické materiály, akými sú aj železnaté komplexy v LS stave. V skutočnosti je hodnota v rozmedzí 1,2-1,4 $cm^3 K mol^{-1}$, čo nie je typické. Možnou príčinou vysokej hodnoty je prítomnosť paramagnetickej nečistoty (napr. Fe^{III}), ktorá vznikla čiastočnou oxidáciou vzorky napríklad pri sušení požadovaného produktu. Druhou možnou príčinou je fakt, že menšia časť centrálnych atómov je permanentne v HS stave pri akejkoľvek teplote (tzv. zamrznutá HS frakcia) a zvyšná časť železnatých centrálnych atómov Fe^{II} vykazuje SCO. Pri ďalšom ohreve nad teplotu 300 K pozorujeme nárast hodnoty χT. Toto zvýšenie znamená, že nezamrznuté centrálne atómy Fe^{II} menia svoj spinový stav. Teplota spinového prechodu je $T_{1/2}$ = 370 K. Saturačná HS hodnota nebola stanovená, vzhľadom k tomu, že meranie sa uskutočnilo len po teplotu 390 K (χT = *3,03* $cm^3 K mol^{-1}$).



Obrázok 4 Grafy závislosti produktovej funkcie od termodynamickej teploty pre komplex **1** ($[Fe_2(\mathbf{L_4})_3](BF_4)_4$) (a) a pre komplex **2** ($[Fe_2(\mathbf{L_4})_3](ClO_4)_4$) (b)

Závislosť produktovej funkcie od teploty pre komplex **2** nepreukázala prítomnosť SCO (Obrázok 4b). Meranie sa uskutočnilo v rozmedzí 5 – 280 K, aplikované pole bolo rovnaké ako v prípade komplexu **1**. V celom priebehu funkcie je zrejmý postupný nárast hodnôt χT produktu, avšak nič nenasvedčuje tomu, že by mohlo dôjsť k SCO prechodu, keďže na teplotnej krivke chýba náznak plató oblasti pre LS alebo HS stav. Hodnoty χT pri nízkej teplote sa opäť líšia od hodnôt, ktoré sú príznačné pre diamagnetické Fe^{II} komplexy v LS stave. Vzhľadom na to, že presná štruktúra komplexu nie je známa, mohlo dôjsť k zlému určeniu mólovej hmotnosti, čo malo za následok nesprávny prepočet hodnôt χT z nameraných hodnôt efektívneho magnetického momentu.

Záver

Táto práca sa venuje príprave a charakterizácii nových N-donorových ligandov a taktiež problematike magnetických a optických vlastností koordinačných zlúčenín. Údaje obsahujú podrobné informácie o kryštálovej štruktúre, spôsobe prípravy, a magnetické záznamy.

Experimentálna časť sa zaoberá syntézou ligandov, konkrétne **L$_3$** (1,5-bis(2-(pyridín-2-yl)-1H-benzimidazol-1-yl)pentán) a **L$_4$** (1,5-bis(2-(pyridín-2-yl)-1H- -benzimidazol-1-yl)hexán). Príprava spočívala z alkylácie **pybzimu** (2-(pyridín-2-yl)-1H-benzimidazol, 1,5-dibrómpentánom resp. 1,6 dibrómhexánom. Po opakovaných syntézach sa ukázalo, že vhodnejšou zásadou na deprotonizáciu **pybzimu** je hydroxid draselný použitý vo výraznom nadbytku. Náhrada uhličitanu draselného hydroxidom, zvýšila výťažok reakcie o takmer 35%. ^{1}H a ^{13}C NMR analýza potvrdila molekulovú štruktúru v obidvoch prípadoch. Po príprave ligandov nasledovala syntéza koordinačných zlúčenín. Železnaté soli (tetrafluoroboritan a chloristan) boli použité v stechiometrickom pomere 1:1 k ligandom. Ani po použití rôznych kryštalizačných techník, sa nepodarilo získať monokryštály vhodné na RTG difrakčnú analýzu. V obidvoch prípadoch išlo o polykryštalické prášky svetlofialovej farby. Nepriaznivá situácia neumožnila IR spektroskopiu, elementárnu analýzu ani iné techniky, ktoré by pomohli stanoviť presnú štruktúru látok. Na základe použitého pomeru reaktantov, najpravdepodobnejšou štruktúrou bude dvojjadrový železnatý komplex v prípade $[Fe_2(\mathbf{L_4})_3](BF_4)_4$.

Molová hmotnosť uvedeného komplexu sa použila na prepočet závislosti magnetického momentu (pre jedno Fe^{II} centrum) od termodynamickej teploty, na závislosť χT vs. T. Priebeh krivky vykazuje neúplný graduálny spin crossover nad izbovou teplotou. Hodnota pre S = 0, sa líši od očakávanej hodnoty. Odchýlka bola spôsobená paramagnetickou nečistotou, alebo frakciou permanentne sa vyskytujúcou v HS stave. Priebeh merania pre komplex $[Fe_2(\mathbf{L_4})_3](ClO_4)_4$ nenaznačuje, že by sa jednalo o látku vykazujúcu spin crossover. V tomto prípade mohlo dôjsť k omylu, pri určení mólovej hmotnosti látky.

Ďalší výskum v odvetví koordinačnej chémie sa orientuje jednak na syntézu vhodných chelátujúcich ligandov, ktoré majú vysokú afinitu ku katiónom kovov, a taktiež ich využitiu v príprave koordinačných zlúčenín. Ovplyvňovanie magnetických vlastností pri izbovej teplote, je základným predpokladom pre aplikáciu týchto materiálov v rôznych odvetviach priemyslu.

Zoznam použitej literatúry

1. DEBNÁROVÁ, K. Fotoindukovaný spin crossover v komplexoch železa s bis(benzimidazolyl)pyridínovými ligandami: Bakalárska práca. Bratislava: FCHPT STU, 2019.
2. KUMAR, S.K. – RUBEN, M. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices. In *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 346, 2017, s. 176 – 205.
3. SEREDYUK, M. – ZNOVJYAK, K.O. – KUSZ, J. – NOWAK, M. – MUÑOZ, C.M. – REAL, CH.A. Control of the spin state by charge and ligand substitution: two-step spin crossover behaviour on a novel neutral iron(II) complex. Dalton Trans., 2014, 43, 16387.

ŠTÚDIUM METYLBENZOÁTOMEĎNATÝCH KOMPLEXOV S DERIVÁTMI BENZIMIDAZOLU A ICH POTENCIÁLNE ANTIMYKOTICKÉ VLASTNOSTI

Karin Preinerová[1] Noémi Molnárová[2]

[1]Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej, Ústav anorganickej chémie, Bratislava, Slovenská republika
[2]Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav biochémie a mikrobiológie, Bratislava, Slovenská republika

k.preinerova@gmail.com

V posledných dekádach sa úsilie vyvinúť nové liečivá sústreďuje na zlúčeniny s prechodnými kovmi. Jednu skupinu z nich predstavujú meďnaté komplexy, ktoré sú v centre záujmu kvôli potenciálnym antikarcinogénnym, antimikrobiálnym a protizápalovým účinkom [1].
Práve jedny z najsľubnejších látok, v množstve klinicky využívaných liečiv, predstavujú deriváty benzimidazolu vykazujúce nízke štruktúrne nároky. Molekuly obsahujúce benzimidazolové jadro majú signifikantné protizápalové, potenciálne antikarcinogénne, antiproliferatívne a antiparazitické vlastnosti [2] a sú využívané ako inhibítory protónovej pumpy (Omeprazol), antihelmintiká (Albendazol, Mebendazol, Mintezol) prípadne antipsychotiká (Pimozid) [3]. Prítomnosť derivátov benzimidazolu v koordinačnej sfére meďnatého iónu spolu s aniónovými ligandami ako sú salicyláty či benzoáty, známe svojimi protizápalovými vlastnosťami, by mohli zvýšiť potenciálnu bioaktivitu vznikajúcich látok.

Našim hlavným zámerom je syntéza meďnatých komplexov s polohovými izomérmi kyseliny metylsalicylovej a metylbenzoovej s dusíkatým ligandom 2-hydroxymetylbenzimidazolom. Následne štúdium zmeny reakčných podmienok syntézy na vznikajúce produkty, ktoré sa realizovali zmenou rozpúšťadla a zmenou stechiometrických pomerov reagentov. Vzorky boli pripravené v rôznych sériách v závislosti od použitého rozpúšťadla (metanol, etanol, acetonitril) a od samotného ligandu. Pripravené komplexy majú tetragonálne bipyramidálnu geometriu so sumárnym vzorcom $[Cu(XBz)_2(2\text{-MeBzim})_2]$, v ktorých sa 2-hydroxymetylbenzimidazol (2-MeBzim) koordinuje bidentátne-chelátovo na centrálny atóm a anióny (XBz) sú viazané buď monodentátne alebo bidentátne-chelátovo. V tuhej fáze bolo zloženie a čistota komplexov skúmaná spektrálnymi metódami a taktiež monokryštálovou a práškovou difrakčnou analýzou. Ďalším cieľom je skúmanie antimykotických vlastností vybraných zlúčenín, ktoré sa budú sledovať na hube *Microsporum gypseum*. Antimykotická aktivita sa sleduje po dobu 5 dní v troch rôznych koncentráciách v 10 μM, 100 μM a 1mM roztokoch vzoriek.

Literatúra

[1] Tisato, F.; Marzano, C.; Porchia, M.; Pellei, M.; Santini, C. Copper in Diseases and Treatments, and Copper-Based Anticancer Strategies. *Med. Res. Rev.* **2010**, *30* (4), 708–749.

[2] Akhtar, W.; Khan, M. F.; Verma, G.; Shaquiquzzaman, M.; Rizvi, M. A.; Mehdi, S. H.; Akhter, M.; Alam, M. M. Therapeutic Evolution of Benzimidazole Derivatives in the Last Quinquennial Period. Eur. J. Med. Chem. **2017**, 126, 705–753.

[3] Boiani, M.; González, M. Imidazole and Benzimidazole Derivatives as Chemotherapeutic Agents. Mini Rev. Med. Chem. **2005**, 5 (4), 409–424.

PRÍPRAVA JANUSOVÝCH MIKROMOTOROV

Alexandra Paulína Drdanová[a], Rastislav Šípoš[a], Daniel Végh[b]

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

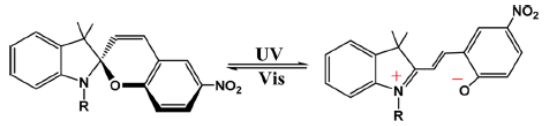
alexandradrdanova@gmail.com

ÚVOD

Pojem Janusove častice označuje nano aj mikročastice, ktorých povrch je modifikovaný rôznymi chemickými látkami s odlišnými fyzikálnymi vlastnosťami a chemickým správaním. Existuje mnoho typov skúmaných Janusových miktromotorov, ktorých aplikácia sa sústreďuje hlavne na environmentálne (sanácia vôd a odstraňovanie polutantov alebo baktérií), biomedicínske (transport liečiv) a analytické (biosenzory, meranie pH, detekcia organických polutantov) účely [1]. Nanočastice oxidu kremičitého z polovice pokryté tenkou vrstvou platiny sa v roztoku H_2O_2 spontánne pohybujú mechanizmom neutrálnej vlastnej difúzioforézy [2,4].

Spiropyrány a ich deriváty patria do kategórie organických látok, ktoré vykazujú reverzibilný fotochromizmus. Dochádza u nich k reverzibilnej izomerizácii zo spiro formy na merokyanínovú formu izoméru.

Schéma č. 1: Fotoizomerizácia spiropyranových derivátov

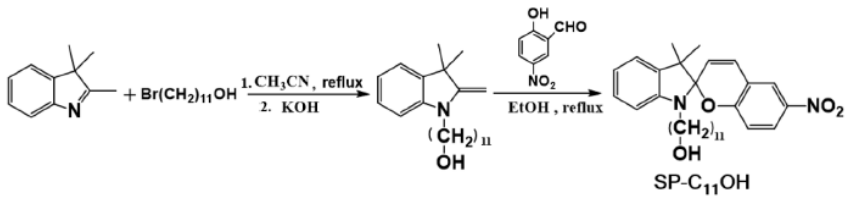


SP forma MC forma

Mikromotory SiO_2–Pt modifikované spiropyránom SP-C_{11}OH sú schopné agregácie po ožiarení UV svetlom (λ = 365 nm) vplyvom elektrostatickej a π-π interakcie medzi zwitteriónmi merokyanínových foriem izoméru. Po ožiarení zeleným svetlom (λ = 520 nm) sa agregované častice postupne rozptýlia vplyvom premeny MC formy na pôvodnú SP formu a medzimolekulové interakcie zaniknú [3].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Syntéza SP-C_{11}OH prebieha podľa nasledovnej schémy.



SP-C_{11}OH

Túto syntézu SP-C_{11}OH sme opakovali niekoľko krát s použitým iných rozpúšťadiel v prvom kroku syntézy a v dvoch prípadoch sme využili aj iný typ ohrevu reakčnej zmesi, kedy sme namiesto refluxu využili ohrev mikrovlnným žiarením.

Priebeh reakcie sme kontrolovali pomocou tenkovrstvej chromatografie. Na výslednú separáciu produktu sme využili metódu kolónovej chromatografie. Ako mobilnú fázu sme využívali zmes etylacetát/n-hexán v rôznych pomeroch. Na popis získaných produktov sme využili metódu ^{1}H NMR spektroskopie.

DISKUSIA A ZÁVER

Našim cieľom bolo pripraviť spiropyrán SP-C_{11}OH, ktorý využijeme na modifikáciu nanočastíc SiO_2, následne častice z polovice pokryjeme tenkou vrstvou platiny alebo zlata. Budeme sledovať vplyv žiarenia na ich správanie sa v roztokoch H_2O_2.

Pomocou porovnania chemických posunov z merania ^{1}H NMR spektroskopie nášho produktu s dostupnými popísanými chemickými posunmi SP-C_{11}OH vieme tvrdiť, že sme úspešne syntetizovali SP-C_{11}OH no látka nie je čistá. Získaný produkt by sme mohli znovu čistiť kolónovou chromatografiou no keďže syntetizovaný spiropyrán je medziprodukt na získanie výslednej Janusovej častice, čistenie možno nebude nutné a získaný produkt syntézy SP-C_{11}OH využijeme na modifikovanie SiO_2 nanočastíc.

LITERATÚRA

[1] Jurado-Sánchez, B.; Pacheco, M.; Maria-Hormigos, R.; Escarpa, A. Perspectives on Janus Micromotors: Materials and Applications. *Appl. Mater. Today* **2017**, *9*, 407–418.

[2] Safdar, M.; Khan, S. U.; Jänis, J. Progress toward Catalytic Micro- and Nanomotors for Biomedical and Environmental Applications. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (24), e1703660.

[3] Zhang, Q.; Dong, R.; Chang, X.; Ren, B.; Tong, Z. Spiropyran-Decorated SiO_2-Pt Janus Micromotor: Preparation and Light-Induced Dynamic Self-Assembly and Disassembly. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (44), 24585–24591.

[4] Wang, W.; Duan, W.; Ahmed, S.; Mallouk, T. E.; Sen, A. Small Power: Autonomous Nano- and Micromotors Propelled by Self-Generated Gradients. *Nano Today* **2013**, *8* (5), 531–554.

PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA NIKELNATÝCH KOMPLEXOV S 2-AMINOMETYLBENZIMIDAZOLOM

Rudolf Varga, Ján Moncoľ, Ján Pavlik a Vladimír Kuchtanin

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

varga.rudolf@azet.sk

Nikelnaté komplexy majú zaujímavé magnetické vlastnosti, ktoré umožňujú ich aplikáciu v oblasti magnetických nosičov na báze jednomolekulových magnetov **[1]**. Taktiež bolo dokázané, že samotný ligand aminometylbenzimidazol (HAMBI) a jeho nikelnaté komplexné zlúčeniny vykazujú antibakteriálne účinky **[2]**.

Hlavným cieľom práce je príprava a charakterizácia nikelnatých komplexných zlúčenín s *N,N´*-chelátovým 2-aminometylbenzimidazolovým ligandom. Počas výskumnej práce sme sa zamerali na organickú syntézu ligandu a následne jeho komplexáciu s nikelnatými soľami.

Celkovo sa nám podarilo pripraviť 18 nových komplexných zlúčenín (**1-18**): $[Ni(HAMBI)_3]Cl_2 \cdot 1{,}5H_2O$ (**1**), $[Ni(HAMBI)_2(H_2O)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ (**2**), $[Ni(HAMBI)_3]Br_2 \cdot 2H_2O$ (**3**), $\{[Ni(HAMBI)_3]_2[Ni(HAMBI)(H_2O)_4]\}(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (**4**), $[Ni(HAMBI)_3](ClO_4)Cl \cdot 2H_2O$ (**5**), $[Ni(HAMBI)_3](ClO_3)Cl \cdot 2H_2O$ (**6**), $[Ni(HAMBI)_2(NO)_2]$ (**7**), $[Ni(HAMBI)_3](NO_3)_2$ (**8**), $[Ni(HAMBI)_2(SCN)_2]$ (**9**), $[Ni(HAMBI)_2(AMBI)]_2(CH_3COO)_2$ (**10**), $[Ni(HAMBI)_3]_2[Ni(N_3)_6]$ (**11**), $[Ni(HAMBI)(N_3)_2]_n$ (**12**), $[Ni(HAMBI)_2(H_2O)_2]Br_2 \cdot 2H_2O$ (**13**), $\{[Ni(HAMBI)_3](CH_2ClCOO)Cl\}_2 \cdot 2H_2O$ (**14**), $[Ni(HAMBI)_3](ClO_4)_2 \cdot 1{,}8H_2O$ (**15**), $[Ni(HAMBI)_2(AMBI)]_2Cl_2 \cdot 5H_2O$ (**16**), $[Ni(HAMBI)_3]_2(CH_3CH_2COO)Cl_3$ (**17**) a $\{[Ni(HAMBI)_3](CCl_3COO)Cl\}_2$ (**18**).

Všetky pripravené komplexné zlúčeniny (**1-18**) boli charakterizované RTG štruktúrnou analýzou, spektrálnymi technikami: IČ (**1, 2, 4, 5, 9, 12, 14, 15**), UV-VIS (**1-5, 9**). Pre zlúčeniny (**1-3, 6, 7, 11**) boli vykonané aj magnetické merania.

Tento príspevok vznikol s podporou projektov APVV-16-0039, APVV-18-0197, VEGA 1/0639/18, VEGA 1/0125/18.

Literatúra

[1] Sessoli, R.; Gatteschi, D. Angew. Chem., Int. Ed. **2003**, 42, 268-297.
[2] Hai-Yan, Z.; Jing-Jun, M.; Xiao-Dong, Y.; Min-Li, Y. Chin. J. Inorg. Chem. **2014**, 30, 1925-1930.

ŠTÚDIUM MECHANIZMU FOTOCHEMICKEJ REDUKCIE ŽELEZNATÝCH KLATROCHELÁTOV

Barbora Račeková, Rastislav Šípoš

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

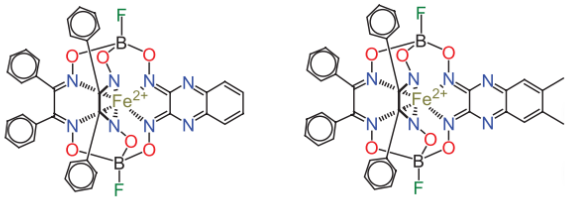
barbora.racekova@gmail.com

ÚVOD

Klatrocheláty sú koordinačné zlúčeniny, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú zapuzdrený ión kovu, ktorý obklopuje takzvaná trojdimenzionálna klietka. Všetky ligandy tvoriace túto klietku musia byť na kovový ión naviazané donorno-akceptorovou väzbou a musia obsahovať aspoň dva makrocyklické fragmenty [1].

Klatrocheláty obsahujúce ióny kobaltu majú potenciál pri výrobe molekulových počítačov [2] a železnaté klatrocheláty boli využité pri navrhovaní separátorov DNA. [3]

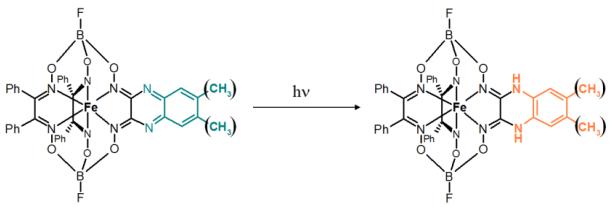
Nami študované železnaté klatrocheláty boli pripravené v zahraničí a vychádzajú z rovnakého prekurzora a líšia sa len v prítomnosti dvoch metylových skupín na rebre klatrochelátu, ktoré obsahuje klatrochlelát $FeBd_2(Me_2QnGm)(BF)_2$ – RŠ2 (Obrázok 1). Oba klatrocheláty V435 aj RŠ2 podliehajú fotochemickej reakcií a poskytujú podobné výsledky aj v podobných časových intervaloch.



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

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

Na základe predchádzajúceho výskumu vieme ako vplývajú nečistoty v rozpúšťadle na fotochemickú reaktivitu týchto látok aj aký je produkt fotochemickej reakcie (Obrázok 2). Momentálne je naším cieľom pomocou metód elektrónovej absorpčnej spektroskopie, ESI-MS, GC-MS a EPR určiť mechanizmus danej fotochemickej reakcie a identifikovať vznikajúce medziprodukty.



Obrázok 2: Predpokladaná fotochemická reakcia klatrochelátov.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na pozorovanie fotochemickej reakcie využívame metódu elektrónovej absorpčnej spektroskopie. Z jednotlivých elektrónových spektier sme už aj predtým vedeli identifikovať koniec fotochemickej reakce aj rozpad klatrochelátu. V súčasnosti sa pokúšame zistiť mechanizmus reakcie.

Metódou EPR sa nám pomocou radikálového lapača DMPO podarilo zachytiť radikály $\cdot CHCl_2$ a $\cdot CCl_3$, ktoré vznikali počas ožarovanie vzorky v chloroforme. Bez lapača sa nám podarilo zachytiť signál, kory by mohol patriť radikálu vznikajúcej redukovanej formy klatrochelátu.

Metódu ESI-MS by sme chceli využiť na identifikáciu molekulových iónov vznikajúcich počas reakcie – v rôznych štádiách ožarovania. Momentálne máme k dispozícii len spektrá namerané po skončení ožarovania.

Metódou GC-MS a/alebo UV-vis by sme chceli určiť koncentrácie HCl, ktoré sme schopní v roztoku zachytiť, a ktoré vznikajú počas fotochemickej reakcie.

ZÁVER

Dúfame že tieto merania nám pomôžu určiť reakčný mechanizmus fotochemickej reakcie, určiť je kinetiku, a že objasníme či je reakcia nejakým spôsobom katalyzovaná.

Litertúra:

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).

NIKELNATÉ KOMPLEXNÉ ZLÚČENINY S CHELÁTOVÝM *N,O*-DONOROVÝM BENZIMIDAZOLOVÝM LIGANDOM

Mária Tkáčová, Ján Moncoľ a Vladimír Kuchtanin

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

majka.tkacova140597@gmail.com

V posledných desaťročiach bola veľká pozornosť vedcov venovaná dizajnovaniu a syntéze magnetických polymetalických koordinačných zlúčenín prechodných kovov za účelom prípravy jednomolekulových magnetov (SMMs = single molecule magnets) [1]. Veľmi nedávno sa tiež zistilo, že SMMs správanie môžu vykazovať aj nikelnaté koordinačné zlúčeniny, hlavne štvorjadrové komplexy Ni_4 kubánového typu [2], čo bolo inšpiráciou pre vznik tejto práce. Príspevok je preto venovaný príprave a charakterizácii nikelnatých koordinačných zlúčenín, a to s 2-hydroxymetylbenzimidazolom (H_2L) ako ligandom, ktorý tak ako ostatné benzimidazoly substituované v polohe 2 hydroxyalkylovou skupinou, vykazuje antivirotickú aktivitu, ktorá je prisudzovaná jeho chelatačnej schopnosti [3].

Ligand 2-hydroxymetylbenzimidazol (H_2L) bol pripravený modifikovanou Phillipsovou metódou, ktorá predstavuje kondenzačnú reakciu o-fenyléndiamínu a kyseliny glykolovej. Koordinácia pripraveného ligandu (H_2L) na nikelnaté katióny viedla k vzniku šiestich jednojadrových komplexov $[Ni(H_2L)_3]\cdot(NO_3)_2\cdot 0{,}5H_2O$ (**I**), $[Ni(H_2L)_3]\cdot SO_4\cdot 3H_2O\cdot MeOH$ (**II**), $[Ni(H_2L)_3]\cdot(ClO_4)_2\cdot H_2O$ (**III**), $[Ni(H_2L)_2(NCS)_2]$ (**IV**), $[Ni(H_2L)_2(NCSe)_2]$ (**V**), $[Ni(H_2L)_3]\cdot Br_2\cdot 2H_2O$ (**VI**), ako aj k vzniku dvoch štvorjadrových komplexov $[Ni_4(HL)_4(Ac)_2(N_3)_2(H_2O)_2]\cdot 5H_2O$ (**VIII**), $[Ni_4(HL)_4(N_3)_4(MeOH)_4]\cdot 4MeOH$ (**IX**), pričom pre bromidový derivát bola pozorovaná aj tvorba komplexu $[Ni(HL)_2(H_2L)]\cdot[Ni(H_2L)_3]\cdot Br_2$ (**VII**).

Pripravené komplexy **II** – **V**, **VIII**, **IX** boli charakterizované pomocou IČ a UV-VIS spektrometrie a vhodné kryštály koordinačných zlúčenín **I** – **IX** boli charakterizované RTG štruktúrnou analýzou. Táto štúdia ukázala, že 2-hydroxymetylbenzimidazol (H_2L) je typickým *N,O*-chelátujúcim ligandom, typ koordinačných zlúčenín závisí od použitých aniónov v syntézach komplexov a stereochémia centrálnych atómov v prípade všetkých komplexov **I** – **IX** je deformovaný oktaéder. Doteraz získané výsledky naznačujú potenciál pripravených koordinačných zlúčenín na skúmanie magnetických vlastností, prípadne biologickej aktivity.

Tento príspevok vznikol s podporou projektov APVV-16-0039, APVV-18-0197, VEGA 1/0639/18, VEGA 1/0125/18.

Literatúra

[1] Gatteschi, D.; Sessoli, R. Angew. Chem. **2003**, 115, 278-309.
[2] Moragues-Canovas, M.; Helliwell, M.; Ricard, L.; Riviere, E.; Wernsdorfer, E.; Brechin, E.; Mallah, T. Eur. J. Inorg. Chem. **2004**, 2219-2222.
[3] Goodgame, M.; Holt, S. D.; Piggott, B.; Williams, D. J. Inorg. Chim. Acta **1985**, 107, 49-55.

Anorganické technológie

VPLYV TYPU PREDÚPRAV NA KORÓZNE SPRÁVANIE DUPLEXNÝCH POVLAKOV

Stanislava Mikulášiová, Matilda Zemanová

Slovenská Technická univerzita v Bratislave, Fakulta Chemickej a Potravinárskej technológie, Radlinského 9, Bratislava

smikulasiova@gmail.com

Úvod

Pri atmosférickej korózii dochádza k interakcii materiálu s atmosférickým prostredím, ktoré ho obklopuje. Pre zlepšenie koróznej odolnosti ocele sa v súčasnosti používa duplexný systém, ktorý využíva dva typy ochrany súčasne. Tento systém je tvorený organickým povlakom naneseným práškovaním alebo vo forme náteru na povrch pozinkovanej ocele.

Experimentálna časť

Na vzorkách dodaných z priemyselnej výroby sa testovala korózna odolnosť oproti atmosfére podľa normy STN EN ISO 8565 [1]. Testované vzorky boli pozinkované oceľové plechy s práškovým povlakom (duplexné povlaky) s rôznym typom predúprav.

Vzorky sa exponovali vo voľnej atmosfére. Skúšobná stanica bola umiestnená tak, aby sa zabezpečili identické podmienky pre každú vzorku a nedošlo k znehodnoteniu vzoriek. Uhol sklonu skúšobných vzoriek k vodorovnej úrovni bol 45°. Stanica so vzorkami bola umiestnená na balkóne v 2. nadzemnom podlaží s orientáciou na juh.

Klimatické údaje boli pravidelne sledované a zaznamenávané z internetovej stránky Slovenského hydrometeorologického ústavu (SHMU). Medzi sledované parametre okrem priemernej mesačnej teploty vzduchu, kumulovaného úhrnu zrážok za mesiac a slnečného svitu, patrili aj hodnoty koncentrácií oxidu dusičného NO_2, oxidov dusíka NO_x, oxidu uhoľnatého CO, benzénu, ozónu O_3, oxidu siričitého SO_2 v ovzduší. Taktiež sa sledovala koncentrácia častíc v ovzduší čiže prašnosť. Konkrétne sa sledovala koncentrácia častíc s maximálnym priemerom 10 µm, označenie PM_{10} a koncentrácia častíc s označením $PM_{2,5}$ ktorých priemer je 2,5 µm. Ďalším sledovaným údajom bola relatívna vlhkosť vzduchu, ktorej boli vzorky vystavené na skúšobnej stanici. Následne sa zo sledovaných údajov vypočítal čas ovlhčenia. Jedná sa o čas počas ktorého je teplota vzduchu nad 0°C a vzdušná vlhkosť presahuje alebo je rovná 80%. V uvedenom čase sa na povrchu materiálu nachádza kvapalný film, ktorý stimuluje koróziu.

Po uplynutí určitého času expozície vzoriek na skúšobnej stanici sa vykonalo stanovenie solí na povrchu vybraných vzoriek použitím Breslovej cely (Elcometer 135C) [2]. Spôsob odberu vzoriek je v súlade s normou STN EN ISO 8502-6.

Na základe normy STN EN ISO 8565, podľa ktorej sa vzorky podrobili stacionárnej atmosférickej koróznej skúške vo voľnej atmosfére, sa rovnakej skúške vystavili aj štandardy použitých vzoriek. Štandardy boli pozinkované oceľové plechy bez práškového povlaku (duplexný povlak) a následných úprav.

Výsledky a diskusia

Pri každej kontrole vzoriek na skúšobnej stanici sa sledovali zmeny na povrchu, ako je zmena farby povrchu, tvorba pľuzgierikov, puklín alebo iné viditeľné zmeny povrchu.

Počas študovanej doby expozície, ktorá predstavuje približne 6 mesiacov a zahŕňala obdobie s najvyššou koróznou aktivitou sa zistilo, že použité rozdielne predúpravné operácie nemali vplyv na koróznu odolnosť vzoriek z materiálu AluZinc.

Pri vizuálnych kontrolách sa u niektorých vzoriek zaznamenali zmeny na povrchu, a to vo forme pľuzgierikov nachádzajúcich sa po okrajoch plechu. Korózna odolnosť vzoriek, ktoré boli vyhotovené z materiálu Zincor bola rozdielna podľa druhu predúpravných operácií, ktorými boli dané vzorky ošetrené. Tvorba pľuzgierikov sa zaznamenala aj na vzorke z materiálu galvanický zinok s príslušnou predúpravnou operáciou.

Štandardy, ktoré predstavuje oceľ s povlakmi AluZinc, galvanický zinok a Zincor, preukázali dobrú koróznu odolnosť. Počas študovanej doby expozície sa na spomínaných štandardoch nespozorovala viditeľná zmena povrchu. Na materiáli s povlakom žiarového zinku sa zaznamenal vznik bielej hrdze.

Na vybraných vzorkách z materiálu Zincor sa stanovilo množstvo solí na ich povrchu použitím Breslovej cely. Na vzorke ošetrenej chemikáliou Alfipas 752 sa stanovilo celkové množstvo solí na povrchu 10,1 $mg.m^{-2}$. Na vzorke ošetrenej chemikáliou Gardobond X 2020, Gardobond-Additive H 7553, Gardobond-Additive H 7140 sa stanovilo celkové množstvo solí na povrchu rovné 8,2 $mg.m^{-2}$. Hodnoty sú zaťažené náhodnými a systematickými chybami merania. Vzorky boli vystavené atmosférickým podmienkam počas zimného ročného obdobia, kedy sa používa chemický posyp na cestné komunikácie, čím sa soli mohli dostať do atmosféry a zachytiť sa na povrchu vzoriek, ktoré boli vystavené vplyvu takejto atmosféry.

Záver

Študovaná doba expozície bola z časových príčin obmedzená. Odporúčaná doba expozície je 1-2 roky poprípade dlhodobá expozícia bez časového obmedzenia. Z dôvodu záujmu praxe o ďalšie štúdium koróznej odolnosti vzoriek budú vzorky ponechané na skúšobnej stanici a vystavené okolitej atmosfére.

Poďakovanie

Táto záverečná práca vznikla s podporou projektu: grant VEGA 1/0792/17

Literatúra

[1] STN EN ISO 8565:1992:Kovy a zliatiny – Atmosférické korózne skúšky – Základné požiadavky na skúšky v teréne

[2] Dostupné na internete : https://www.gamin.sk/elcometer-135C/

HODNOTENIE KVALITY POVRCHOVEJ ÚPRAVY - METAL ANTIK NA DLHODOBO EXPONOVANÝCH VZORKÁCH

Roman Košťúr, Matilda Zemanová

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

roman.kostur@stuba.sk

Úvod

Ochrana kovových materiálov náterovými hmotami často spája funkciu protikoróznej a dekoratívnej úpravy povrchu. Rozdelenie náterových hmôt sa uskutočňuje podľa faktora, ktorý je v danom prostredí najvýznamnejší. Podľa tohto princípu sa náterové hmoty klasifikujú na 4 skupiny, z ktorých sú predmetom tohto projektu ochranné nátery proti vplyvom vonkajšej atmosféry [1]. Pre materiály z ocelí a liatiny, ktoré sú vystavené atmosféram so stupňom koróznej agresivity C2 – C5 (vidiecka, priemyselná) môžeme použiť prípravok firmy Pragochema – Metal Antik. Tento typ povrchovej úpravy (PÚ), dvojzložková organicky modifikovaná zinksilikátová hmota, je pomerne nový. Vytvrdenie náteru prebieha pôsobením atmosférickej vlhkosti a odparením rozpúšťadla. Môže sa používať buď ako vrchná vrstva v kombinácii so zinksilikátovými rozpúšťadlovými primermi, prípadne sa môže aplikovať priamo na odmastený oceľový povrch [2].

Pre hodnotenie kvality PÚ Metal Antik na dlhodobo exponovaných vzorkách (13-15 rokov) je nutné vykonať merania viacerých veličín, pri čom sa sleduje zmena veličín v čase.

Cieľom tohto projektu je vyhodnotenie kvality PÚ Metal Antik po dlhodobej expozícii vo vonkajšej atmosfére, pri čom sa zohľadňuje vplyv koróznej agresivity prostredia.

Experimentálna časť

Po odobratí vzoriek (uhlíková oceľ) z vonkajších atmosférických staníc v Prahe a Kopistech (Česká republika) je potrebné vizuálne zhodnotiť korózne napadnutie exponovaných vzoriek s PÚ Metal Antik (obr.1). Následne sa identifikujú korózne produkty (Raman Microscope DXR IMA4476) a korózne napadnutie sa kvantifikuje zmenou veličín: farebnosti (Spectro – guide 45/0 gloss) a hrúbky náteru (Minitest 500N).

Obr.1 Vzorky s PÚ Metal Antik po odobraní z atmosférických staníc

Výsledky a diskusia

Na povrchu skúmaných materiálov sa identifikovali korózne produkty železa magnetit a lepidokrokit. Pre všetky skúmané vzorky sa zmerala hrúbka vrstiev nedeštruktívnou magnetickou metódou podľa normy STN EN ISO 2178:2016 [3]. Uskutočnilo sa 10 meraní pre každú vzorku, z ktorých sa vypočítali priemerná hodnota a smerodajná odchýlka. Údaje sú zhrnuté v Tab.1.

Tab.1 Hrúbka náteru dlhodobo exponovaných vzoriek (μm)

vzorka	lokalita	priemer	max	min	STD_x	n
6	Praha	184	195	165	11,13553	10
2	Praha	170,2	181	156	7,627436	10
2	Kopisty	185,1	203	171	12,94819	10
X	Kopisty	194	226	172	17,39093	10

Pri meraní farebnosti sa hodnotil parameter L, pri čom sa zistilo, že vplyvom času dochádza k jeho zvyšovaniu (L=100; biela). Zároveň platí, že čím vyšší stupeň koróznej agresivity danej lokality, tým je tento parameter opäť vyšší.

Záver

Na základe výsledkov z merania farebnosti, hrúbky povlaku ako aj z identifikácie koróznych produktov sa dá uzavrieť, že vzorky sú po 13-15 rokoch expozície vo vonkajšej atmosfére značne korózne napadnuté. Korózne napadnutie preniká cez PÚ až do jadra materiálu.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0792/17.

Literatúra

[1] Chovancová, M.a kol. Základy korózie a povrchových úprav materiálov, STU v Bratislave. **2010**,223-224.

[2] Pragochema spol. s.r.o. Pragokor Metal Antik, BS – aplikační návod. Dekorativní dvousložkové organicky modifikované zinksilikátové nátěrové hmoty. **2015**, 9-10.

[3] STN EN ISO 2178:2016. Nemagnetické povlaky na magnetických podkladoch. Meranie hrúbky povlaku. Magnetická metóda. **2016**.

ZVYŠOVANIE STABILITY ŽELEZANOV ZEOLITMI

Michaela Benköová, Emília Mališová, Ján Híveš

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

michaela.benkoova@stuba.sk

Povrchové a odpadové vody sú v súčasnosti znečistené veľkým množstvom ťažko degradovateľných látok, ako sú napríklad čistiace prípravky, pesticídy, produkty každodennej hygieny atď. Aktuálnym problémom je odstraňovanie týchto nežiaducich látok z vôd a zo životného prostredia. Perspektívnou možnosťou úpravy odpadových vôd sa javí použitie železanov.

Železany sú zlúčeniny, v ktorých sa železo nachádza v oxidačnom stupni VI. Sú to tuhé kryštalické látky s tmavofialovým sfarbením a vo vodách sa správajú ako koagulačné, dezinfekčné a oxidačné činidlo. Tieto látky rozkladajú stabilné anorganické, organické aj biologické látky a pri ich rozklade nevznikajú žiadne karcinogénne či toxické produkty, vďaka čomu sú označované za „zelené oxidanty“. Železany majú využitie aj v organických syntézach alebo v koróznom inžinierstve. Sú to látky s vysokou účinnosťou, ale s vysokou reaktivitou a nízkou stabilitou, čo je ich nevýhodou. Z dôvodu ich nízkej stability nie je možné ich skladovať dlhší čas, pretože sa znižuje ich čistota. Existujú dve možnosti prípravy železanov, a to chemické a elektrochemické metódy. Chemické metódy sú viackrokové syntézy využívajúce široké spektrum rôznych chemikálii a elektrochemické metódy sú jednoduché jednokrokové syntézy. Pri týchto metódach sa železan vylučuje z alkalického roztoku hydroxidov [1,2].

Pri štúdiu stability železanových roztokov sa diskutovalo o tom, ako pripraviť a stabilizovať železan vo vode optimalizovaním podmienok prípravy alebo pridaním koexistujúcich iónov a pufrov [3]. Rôzne výskumné skupiny sa zaoberali možnosťami stabilizácie železanov v kvapalných roztokoch a v tuhom skupenstve [4-9]. Walz a kol. [4] skúmali stabilizáciu železanu bárnatého pomocou nanopórových povlakov oxidu kremičitého a oxidu titaničitého na použitie v alkalických článkoch a lítiových batériách. Zhang a kol. [5] sa zaoberali kompozitnými povlakmi Y_2O_3-ZrO_2 , ktoré boli použité na zlepšenie stability a prenosu náboja K_2FeO_4 katód v alkalickom elektrolyte hydroxidu draselného. Licht a kol. [6] zistili, že povlak 5 % -ného manganistanu draselného v acetonitrile bol schopný vylepšiť stabilitu železanu bárnatého. Iné výskumy použili kombináciu organických zlúčenín a anorganických materiálov, aby sa zlepšila stabilita železanov. Pri potiahnutí K_2FeO_4, používaného ako katodický materiál pre alkalické superiónové batérie, časticami ftalocynínu, H2Pc. Ukázalo sa, že rozklad K_2FeO_4 v elektrolyte bol poťahom H_2Pc očividne potlačený [7]. Výrazne sa zvýšila stabilita aj K_2FeO_4 elektród ich potiahnutím 2,3-naftalocyanínom ($C_{48}H_{26}N_8$) voči nepotiahnutým elektródam [8]. Taktiež bola zvýšená stabilita K_2FeO_4 katód vo vlhkom vzduchu a roztoku elektrolytu KOH použitím tetrafenylporfyrínových (TPP) povlakov (8 hmot. %) [9].

Aktuálne sa študujú možnosti zvyšovania stability železanov napríklad metódou kapsulácie pomocou rôznych materiálov. Vhodným materiálom pre kapsuláciu železanov sú zeolity. Zeolity sú hydratované hlinitokremičitany s trojrozmernou štruktúrou. Tieto látky majú veľmi dobré fyzikálno-chemické vlastnosti (nízka hustota, stabilná štruktúra pri hydratácii, katalytické vlastnosti, netoxicita, atď.) [10,11].

Významným výrobcom zeolitov je na Slovensku firma ZEOCEM, a.s Bystré. Vyrábajú veľké množstvo výrobkov a najvýznamnejší je ZeoCem Micro, ktorý má výborné vlastnosti (jemná granulometria, zvýšená selektívna sorpcia, atď). Zloženie takéhoto zeolitu je zhrnuté v tabuľke č. 1.

Tabuľka č. 1: Zloženie zeolitu ZeoCem Micro [12]

Zlúčenina		**Percentuálne zastúpenie** (hm. %)
oxid kremičitý	SiO_2	65,0 – 71,3
oxid hlinitý	Al_2O_3	11,5 -13,1
oxid vápenatý	CaO	2,7 – 5,2
oxid draselný	K_2O	2,2 – 3,4
oxid železitý	Fe_2O_3	0,7 – 1,9
oxid horečnatý	MgO	0,6 – 1,2
oxid sodný	Na_2O	0,2 – 1,3
oxid titaničitý	TiO_2	0,1 – 0,3

Poďakovanie
Táto práca vznikla vďaka podpore Ministerstva Školstva, Vedy, Výskumu a Športu SR v rámci projektu VEGA 1/0343/19, Agentúrou pre podporu výskumu a vývoja APVV-17-0183 a vďaka Grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave (ElCapFe).

Literatúra

[1] Lee, Y.; Cho, M.; Kim, J. Y.; Yoon, J. J. Ind. Eng. Chem. **2004**, 10, 161-171.
[2] Kubiňáková, E.; Gál, M.; Kerekeš, K.; Híveš, J. Chem. Listy **2015**, 109, 714-717.
[3] Wang, B.; Dong, J.; Gu, D.; Wu, H.; Licht, S. J. Power Sources **2007**, 22, 1967-1972.
[4] Waltz, K. A.; Handrick, A.; Szczech, J. R.; Stoiber, L. C.; Suyama, A. N.; Zeltner, W. A.; Johnson, CH. S.; Andersen, M. A. J. Power Sources **2007**, 167, 545-549.
[5] Zhang, Y.; Zhang, G.; Du, T. Electrochim. Acta **2011**, 56, 1159-1163.
[6] Licht, S.; Wang, B.; Xu, G.; Li. J.; Naschitz, V. Electrochem. Commun. **1999**, 1, 527.
[7] Huang, J.; Yang, Z.; Wang, S.; Feng, Z. . J. Solid State Electrochem. **2015**, 19, 723-730.
[8] Wang, S.; Yang, S.; Liu, D.; Yi, S.; Chi, W. Electrochem. Commun. **2010**, 12, 367-370.
[9] Chen, H.; Yang, Z.; Wen, R.; Tan, Z. Electrochim. Acta **2012**, 75, 62-70.
[10] Inglezakis, V. J.; Zorpas, A. A Handbook of Natural Zeolites **2012**
[11] https://www.zeocem.com/sk/ [online, 22.10.2020]
[12] http://www.avas-concrete.com/stavebni-hmoty-zeolity/zeocem-micro-200.php> [online, 22.10.2020].

Ni A Ni-W POVLAKY AKO KATALYZÁTORY PRE ZERO-GAP ALKALICKÚ ELEKTROLÝZU VODY

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

V dôsledku klimatických zmien a postupného vyčerpávania fosílnych palív sa do popredia dostáva vodík a vodíková ekonomika. Vodík sa javí ako energetická surovina, ktorá by mohla nahradiť klasické fosílne palivá ako sú ropa, prípadne zemný plyn. V súčasnosti sú primárnym zdrojom vodíka práve fosílne palivá a preto je dôležité nájsť vhodnú alternatívu. Jednou z možností je alkalická elektrolýza vody [1]. Alkalická elektrolýza vody je dobre známa metóda už viac ako 200 rokov avšak tvorí len malú časť svetovej produkcie vodíka. Problémom tejto metódy je jej nízka efektivita. Je to elektrochemický proces, ktorý potrebuje elektrickú energiu na rozklad molekuly vody. Základom sú dve reakcie prebiehajúce na anóde a katóde – vývoj kyslíka a vodíka. Na priebeh týchto reakcií je potrebné vysoké nadpätie. Jedným z riešení ako zefektívniť tento proces je používanie katalyzátorov, ktoré dokážu zrýchliť kinetiku daných reakcií a znížiť množstvo energie potrebnej na tento proces. Najúčinnejším katalyzátorom je platina, ale z dôvodu jej vysokej ceny sa hľadajú lacnejšie náhrady s rovnakou účinnosťou. Predmetom mnohých výskumov sú materiály na báze niklu [2]. Nikel sa vyznačuje dobrou koróznou odolnosťou a stabilitou. Katalytické vlastnosti niklu možno zlepšiť pridaním ďalšieho prvku, napríklad W, Fe, Co, P, Mo a i. Lepšie katalytické vlastnosti sa dajú dosiahnuť aj zvýšením aktívnej plochy katalyzátora. Príkladom je používanie 3D materiálov ako sú napríklad kovové peny, na ktoré je možné naniesť vrstvu katalyzátora.

Cieľom tejto práce bolo štúdium katalytických vlastností zliatinových povlakov Ni-W na 3D niklovej pene. Porovnávali sa vlastnosti niklových povlakov a zliatinových Ni-W povlakov, ktoré sa pripravovali galvanickým vylučovaním. Pripravené povlaky sa testovali v zero-gap elektrolyzéri pre alkalickú elektrolýzu vody.

Experimentálna časť

Niklové a zliatinové Ni-W povlaky na niklovej pene sa pripravovali galvanickým pokovovaním. Katalytické vlastnosti vrstiev sa skúmali v zero-gap elektrolyzéri pre alkalickú elektrolýzu vody. Základnou časťou zero-gap elektrolyzéra je tzv. MEA (z angl. Membrane Electrode Assembly) skladajúca sa z katódy a anódy, ktoré oddeľovala anión selektívna membrána. Testované vzorky predstavovali katódu a anódou bola čistá niklová pena. Meranie katalytických vlastností prebiehalo v potenciostatickom režime, kedy sa na celu vkladalo napätie v rozsahu 1,5 – 2 V s krokom 0,05 V a zaznamenával sa prúd prechádzajúci celou. Použitý elektrolyt bol roztok 10 hm.% KOH a teplota elektrolýzy bola 50°C. realizovali sa aj dlhodobé záťažové merania, ktoré prebiehali v zero-gap elektrolyzéri po dobu 10 h s vloženým napätím 2 V. Vzorky sa analyzovali aj pomocou SEM, XRD a XPS analýzy.

Výsledky a diskusia

Porovnávali sa katalytické vlastnosti dvoch druhov niklových a zliatinových Ni-W povlakov. Krátkodobé záťažové merania ukázali, že Ni-W povlaky dosiahli lepšie katalytické vlastnosti ako niklové povlaky. Obidva typy niklových povlakov dosiahli porovnateľné výsledky, z čoho vyplýva, že druh elektrolytu, ktorého boli vylúčené niklové povlaky neovplyvňuje katalytické vlastnosti vylúčeného niklu. Pri všetkých typoch povlakoch došlo k zlepšeniu katalytických vlastností v dôsledku stúpajúcej prúdovej hustoty, pri ktorej boli povlaky vylučované. Dôvodom bola menšia veľkosť častíc tvoriacich povlak, čím sa zväčšil aktívny povrch. Najlepšie katalytické vlastnosti dosiahol zliatinový povlak Ni-W vylúčený pri prúdovej hustote 16 $A \cdot dm^{-2}$. Tento povlak dosiahol lepšie výsledky v porovnaní s niklovým povlakom aj pri dlhodobých záťažových meraniach. SEM záznamy ukázali, že pri záťažových meraniach dochádza k poškodeniu povlakov. Poškodenie bolo výraznejšie po dlhodobých záťažových meraniach. Po záťažových meraniach sa vykonávala aj XRD analýza, pomocou ktorej sa zistilo, že nedochádza k zmenám fázového zloženia pri niklových ani zliatinových povlakoch. Povrch vzoriek sa skúmal pomocou XPS analýzy. Po elektrodepozícii boli na povrchu zliatinových povlakoch Ni-W prítomné $Ni(OH)_2$, Ni, v malom množstve NiO, W a zmes oxidov volfrámu predovšetkým WO_3. V prípade niklových povlakov sa na povrchu nachádzal Ni a $Ni(OH)_2$. XPS analýza ukázala, že počas dlhodobých záťažových meraniach vzniká na povrchu $Ni(OH)_2$.

Záver

Z výsledkov skúmania katalytických vlastností povlakov možno povedať, že lepšie katalytické vlastnosti dosahujú zliatinové povlaky Ni-W v porovnaní s niklovými povlakmi. Druh elektrolytu, z ktorého boli vylúčené niklové povlaky neovplyvňuje katalytické vlastnosti vylúčeného niklu. Zistilo sa, že katalytické vlastnosti povlakov stúpajú so zvyšujúcou sa prúdovou hustotou, pri ktorej boli povlaky vylúčené. Dôvodom je zvyšujúci sa aktívny povrch elektród. Z hľadiska stability možno povedať, že zliatinové povlaky sú stabilnejšie ako niklové povlaky.

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

Literatúra

[1] David, M.; Ocampo-Martínez, C.; Sánchez-Peña, R. J. Energy Storage, **2019**, 23, 392-403.

[2] Khan, A.M.; Zhao, H.; Zou, W.; Chen, Z.; Cao, W.; Fang, J.; Xu, J.; Zhang, L.; Zhang, J. Electrochemical Energy Reviews, **2018**, 1, 483-530.

[3] Hong, S.H.; Anh, S.H.; Choi, J.; Kim, J.Y.; Kim, H.Y.; Kim, H.Y.; Kim, H-J.; Jang, J.H.; Kim, H.; Kim, S-K; Appl. Surf. Sci., **2015**, 349, 629-635.

CHARAKTERIZACE PERFLUOROVANÝCH SULFONOVANÝCH MEMBRÁN

Bc. Jan KŘENOVSKÝ, Ing. Jakub MALIŠ, Ph.D.

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

krenovsj@vscht.cz

Úvod

Použití palivových článků v dopravě přináší celou řadu výhod, ale také jistá negativa. Ve srovnání s běžnými spalovacími motory je pořizovací cena palivového článku výrazně vyšší. Na ceně se nejvýrazněji podílí perfluorované sulfonované membrány. Dále pak platinové katalyzátory, či materiál bipolárních desek. Existují tak snahy snížení navážek katalyzátorů, jejich nahrazení levnějšími materiály, použití levnějších membrán, či bipolárních desek. Tato práce se věnuje problematice membrán. Snaží se o jejich charakterizaci pomocí mechanických a transportních vlastností, ovlivňující výkon a účinnost článku[1].

V posledních letech se na trhu objevilo několik výrobců, využívající různé ionomery a aplikující nejrůznější výrobní postupy. Konkurenční boj vede k utajování většiny klíčových informací o produktech, ačkoliv jejich znalost je pro zvolení vhodné membrány pro danou aplikaci klíčová. Zvláště vezmeme-li v úvahu, že prodejci odmítají prodávat množství menší než stovky metrů čtverečních.

Experimentální část

Cílem této práce je porovnat transportní, chemické a mechanické vlastnosti komerčně dostupných perfluorovaných sulfonovaných membrán od pěti výrobců. Měřili jsme membrány s obchodním názvem Nafion™ (Chemours, USA) a to Nafion™ 117 (183 μm), Nafion™ 211 (25,4 μm) a Nafion™ 212 (50,8 μm). Dále pak membrány Fumapem® (Fumatech, Německo), přesněji Fumapem® FS-715-RFS (15 μm), Fumapem® FS-720 (20 μm), Fumapem® FS-930-RFS (30 μm) a Fumapem® FS-940-RFS (40 μm). Aquivion® (Solvay, Belgie) s membránami Aquivion® 87-05S (50 μm), Aquivion® 87-12S (120 μm), Aquivion® 98-05S (50 μm), Aquivion® 98-09S (90 μm) a Aquivion® 98-15S (150 μm). Dongyue Future Hydrogen Energy Materials (DY, ČLR) vyrábí membránu DMR 100 (15 μm).

Membrány byly aktivovány standardizovaným aktivačním postupem, kdy dochází k výměně kationtu na funkční skupině za proton. Aktivované membrány jsou uchovávány v demineralizované vodě připravené k měření[2].

Hodnotu iontově výmenné kapacity (IEC) jsme stanovili titrační metodou . Iontová výměna vzorku proběhla v roztoku NaCl (0,1 mol·dm^{-3}), kde dochází k růstu koncentrace protonů. Výslednou IEC jsem stanovili ze spotřeby titračního činidla NaOH (0,01 mol·dm^{-3}) potřebného k neutralizaci.

Iontová vodivost byla měřena na LRC můstku (Rhode&Schwarz, ČR) ve čtyřelektrodovém zapojení, prostřednictvím promývané cely, temperovanou demineralizovanou vodou. Vycházali jsme z předpokladu izotropního chování membrány.

Membrány se do zařízení aplikují ve formě MEA (membrane electrode assembly). MEA se připravuje dvěma možnými způsoby za zvýšené teploty a tlaku tzv. metodou hot-press. Prvním je GDE (gas diffusion electrode)[3], a druhá je CCM (catalyst coated membrane)[4]. Pro přípravu dané

komponenty je důležitá informace o hodnotě teploty sekundárního skelného přechodu. Tu jsme stanovovali pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) na zařízení DSC 250 Auto (TA Instruments, USA).

Pro zapojení článků do série je pro nás nezbytná informace rozměrové stability membrány, která je určována prostřednictvím botnavosti. Botnavost jsme stanovovali porovnáním změny tloušťky membrány opakovanou hydratací a vysoušením ve vakuu při 50 °C.

Výsledky

Všechny studované membrány projevily chování vodiče 2. třídy prostřednictvím rostoucí iontové vodivosti společně s teplotou. Chování je způsobeno dodáváním energie skrze teplo, čímž dochází k růstu mobility postranních řetězců. Nejvýraznější vodivosti dosahovala membrán Aquivion® 87-05S (50 μm). Lze tedy předpokládat použití odlišného ionomeru na rozdíl od membrány Aquivion® 98-05S (50 μm), která dosáhla naopak hodnot vůbec nejnižších.

Uvedený jev je podpořen hodnotou IEC, kde se Aquivion® 87-05S projevuje druhou nejvyšší IEC. Obecně však membrány společnosti Solvay dosahují průměrných hodnot odpovídající kapacitám membrán Nafion™. Fumpem® používají odlišné ionomery u jednotlivých typů, jelikož nejvyšší IEC byla dosažena jedinou nearmovanou (2. nejtenčí) membránou Fumapem® FS-720.

Na základě výsledků DSC můžeme konstatovat, že nejnižší hodnoty dosáhla membrána DMR 100. Výsledek se přibližoval teplotnímu intervalu membrán Fumapem® a Nafion™. Výrazně vyšší hodnoty byly změřeny pro membrány Aquivion®, díky kratším postranním řetězcům tudíž většímu obsahu krystalické fáze.

Na první pohled je zřetelné, že rozměrově nejstabilnější jsou membrány projevující se nejnižší IEC. Odpovídá to předpokladu, že čím více funkčních skupin membrána obsahuje, tím více molekul vody absorbuje.

Závěr

Ze získaných dat je patrné, že výsledné hodnoty ovlivňuje mnoho parametrů, které jsou dány nejen volbou ionomeru, ale také následným zpracováním, ať už tepelným, či tlakovým. Například u iontové vodivosti je krom homogenního rozložení funkčních skupin důležitá jak příčná, tak podélné homogenita. Proto armování má spíše negativní vliv na iontovou vodivost.

Bude-li membrána obsahovat větší míru slepých vodivých kanálků, zvýší se tak iontově výměnná kapacita, nikoli iontová vodivost. V neposlední řadě, se teplota sekundárního skelného přechodu podstatně projevuje při kompletaci celého svazku.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu „Palivové články s nízkým obsahem platinových kovů“ CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_025/0007414 financovaného z EFRR.

Literatura

1. Steele, B. C. H.; Heinzel, A., Materials for fuel-cell technologies. In *Materials for Sustainable Energy*, pp 224-231.
2. Pujiastuti, S.; Onggo, H., *Effect of various concentration of sulfuric acid for Nafion membrane activation on the performance of fuel cell*. 2016; Vol. 1711, p 060006.
3. Aoyama, Y.; Suzuki, K.; Tabe, Y.; Chikahisa, T.; Tanuma, T., Water Transport and PEFC Performance with Different Interface Structure between Micro-Porous Layer and Catalyst Layer. *Journal of The Electrochemical Society* **2016,** *163*, F359-F366.
4. Tang, H.; Wang, S.; Jiang, S. P.; Pan, M., A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* **2007,** *170* (1), 140-144.

KAPSULÁCIA A APLIKÁCIA ELEKTROCHEMICKY PRIPRAVOVANÝCH EKOLOGICKÝCH OXIDAČNÝCH ČINIDIEL - ŽELEZANOV

Andrea Červenková, Emília Mališová

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

andrea.cervenkova@stuba.sk

Úvod

V posledných rokoch vo vodách po celom svete neustále narastá množstvo rôznych organických a anorganických polutantov ako sú liečivá, pesticídy, hormóny, ťažké kovy a iné. Keďže použitie tradičných metód úpravy vody je spojené s tvorbou toxických vedľajších produktov, je dôležité nájdenie nových, účinných a ekologických alternatív dočisťovania vodných zdrojov. Železany (Fe(VI)) sú zlúčeniny, v ktorých sa železo nachádza v oxidačnom stupni VI. Ochotne rozkladajú mnohé kontaminanty a samy sa pritom redukujú na netoxický oxid železitý, vďaka čomu sú označované za „zelené oxidanty". Ich najvýznamnejšou vlastnosťou je vysoká oxidačná sila, vďaka ktorej nadobúdajú široké možnosti využitia. Sú teda univerzálnym oxidačným, dezinfekčným a koagulačným činidlom. [1,2] Vysoká reaktivita je však spojená s ich najväčšou nevýhodou – nízkou stabilitou, čo komplikuje ich dlhodobé skladovanie bez straty čistoty. Preto je potrebné nájsť vhodné obalové materiály, ktoré by zvýšili ich stabilitu. Takýto materiál môžu predstavovať zeolity, prírodné látky, ktoré majú vďaka svojej jedinečnej štruktúre unikátne sorpčné a filtračné vlastnosti.

V tejto práci sme sa venovali možnostiam zvyšovania stability elektrochemicky pripravovaných železanov ich tabletovaním pomocou zeolitov. Pripravené tabletky sme aplikovali do modelových roztokov karbamazepínu a kofeínu a tiež do vzoriek reálnych odpadových vôd.

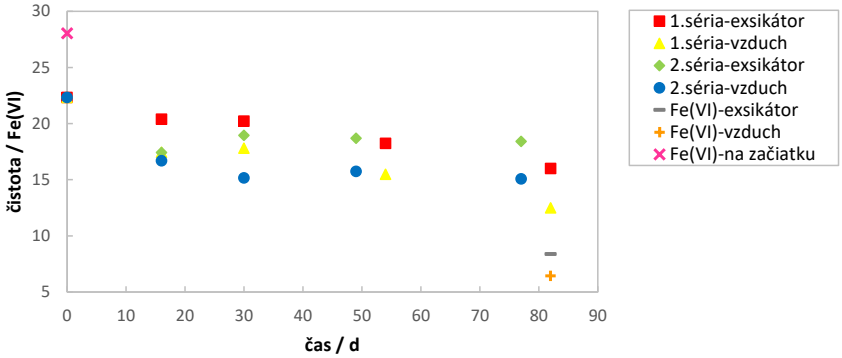
Experimentálna časť

Tabletky s rôznymi vzájomnými pomermi zeolit:Fe(VI) a rôznymi priemermi sme pripravovali pomocou elektromechanického lisu Kistler. Ich mechanické vlastnosti sme posudzovali tlakovými skúškami na lisovacom zariadení. Pre sledovanie homogenity sériovo vyrobených tabletiek a dlhodobej stability železanov sme použili UV-VIS spektrofotometrickú analýzu. Účinnosť degradácie karbamazepínu a kofeínu v modelových roztokoch sme skúmali pomocou HPLC. Pre posúdenie účinnosti degradácie ťažko degradovateľných mikropolutantov vo vzorkách reálnych odpadových vôd sme však použili citlivejšiu LC-MS analýzu. Štruktúru zeolitov a železanov sme sledovali pomocou SEM a EDS.

Výsledky a diskusia

Pri výrobe tabletiek sme mali k dispozícii tri rôzne frakcie zeolitov, pre prípravu kompaktných tabliet sme ako východiskovú zvolili frakciu strednej zrnitosti. Rozdiely v ich mikroštruktúre, ovplyvňujúcej lisovateľnosť, sme potvrdili aj snímkami zo SEM. Tlakovými skúškami sme posudzovali vplyv rôzneho vzájomného pomeru zeolit:Fe(VI) na kompaktnosť tabliet. Zistili sme, že s rastúcim obsahom železanu v tabletkách sa zvyšovala aj sila potrebná na ich rozrušenie. Pripravili sme dve série tabliet zo železanu draselného čistoty 28,03 % so vzájomným pomerom zeolit:Fe(VI) 97:3 a 95:5 a rôznymi rozmermi. Pomocou UV-VIS analýzy sme z porovnania po 12

(respektíve 11) týždňoch zistili, že čistota železanov zatabletovaných v zeolite poklesla približne len o (20-30) % v prostredí exsikátora a o približne (30-40) % v prostredí na vzduchu. Degradácia čistoty samotného nezakapsulovaného železanu za rovnaký čas predstavovala až 70 %, respektíve 80 % v závislosti od prostredia. Kapsulácia železanov v zeolite tak predstavuje jednoznačne vhodný spôsob zlepšenia stability týchto silných oxidačných činidiel s časom.



Obr. 1 Dlhodobé sledovanie stability železanu draselného v čase

V ďalšej časti sme tabletky zo železanu čistoty viac ako 70 % aplikovali do modelových roztokov karbamazepínu a kofeínu a vyhodnocovali ich účinnosť pomocou HPLC analýzy. Zistili sme, že na účinnosť degradácie má vplyv nielen aplikovaná koncentrácia železanu, ale aj jeho čistota, keďže výrazne vyššiu účinnosť degradácie sme dosiahli s čistejším železanom. Rozdiely v zložení železanov rôznych čistôt sme potvrdili pomocou EDS.

Nakoniec sme tabletky pripravené z čistejšieho železanu aplikovali do matrice reálnej odpadovej vody. Tabletami zo železanu a zeolitu sa podarilo degradovať veľké množstvá mikropolutantov obsiahnutých v tejto vode pod limit detekcie a vo výraznej miere tiež dokázali zdegradovať veľké množstvá ďalších polutantov.

Záver

Potvrdili sme zlepšenie stability železanov po ich kapsulácii so zeolitmi. Lisovaním do tabletiek sa zjednodušila ich následná aplikovateľnosť do odpadových vôd. Zároveň sa nám podarilo potvrdiť výborné oxidačné vlastnosti železanov po aplikácii do nie len modelových vzoriek znečistených vôd, ale aj do reálne kontaminovanej vzorky vody. Aplikovali sme ich do vopred neupravenej vody, a preto môžeme v čiastočne upravených vzorkách očakávať ešte vyššiu účinnosť.

Poďakovanie
Táto práca vznikla vďaka podpore Ministerstva Školstva, Vedy, Výskumu a Športu SR v rámci projektu VEGA 1/0343/19, Agentúrou pre podporu výskumu a vývoja APVV-17-0183 a vďaka Grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave (ElCapFe).

Literatúra

[1] Kubiňáková, E.; Kerekeš, K.; Gál, M.; Híveš, J. J. Appl. Electrochem. **2015**, 45, 1035-1042.
[2] Kubiňáková, E.; Fašková, L.; Králiková, E.; Híveš, J.; Mackuľak, T. Acta Chim. Slovaca **2018**, 11, 43-50.

POKROČILÁ IDENTIFIKÁCIA A KONTROLA ČISTOTY KOMPLEXOV SO ZNÁMOU KRYŠTÁLOVOU ŠTRUKTÚROU PRÁŠKOVOU DIFRAKČNOU ANALÝZOU

Nina Zábojníková

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

ninazabojnikova111@gmail.com

Štandardná metóda kvalitatívnej difrakčnej analýzy polykryštalických vzoriek je založená na porovnaní experimentálneho difraktogramu s referenčnými záznamami, ktoré sú uložené v komerčnej databáze práškových difrakčných záznamov. Databáza je časovo obmedzená a jej nevyhnutná pravidelná aktualizácia je pre užívateľa finančne náročná. Túto štandardnú metódu však nie je možné použiť pre nové komplexné zlúčeniny, pripravené na našom pracovisku, ktoré nie sú v databáze obsiahnuté. Avšak veľkú väčšinu komplexov sa podarilo pripraviť aj vo forme monokryštálu, čo umožnilo vyriešiť ich kryštálovú štruktúru. Údaje z vyriešenej kryštálovej štruktúry je potom možné použiť na simulovanie práškového difraktogramu a ten porovnať s experimentálnym práškovým difraktogramom Le Bailovou metódou. Toto je dôležité pre následnú charakterizáciu práškovej vzorky nepriamymi metódami, pretože je vzorky málo a opakovanou syntézou nemusíme získať čistú látku, prípadne získame látku s inou kryštálovou štruktúrou než je vyriešená (polymorfy).[1,2]

Kľúčové slová: röntgenová prášková difrakcia; komplexné zlúčeniny; monokryštál; difraktogram; databáza.

Literatúra

[1] Speakman, S. *Basics of X-Ray Powder Diffraction - Training to Become an Independent User of the X-Ray SEF*. Cambridge, USA: The Center for Materials Science and Engineering at MIT.

[2] Eberhart, J. P. *Analyse structurale et chimique des matériaux.* Paríž: Dunod. **1997**, 614. ISBN 21-000-3367-0.

KRYŠTALOGRAFICKÁ ANALÝZA AKO NÁSTROJ PRE KONTROLU ČISTOTY A CHARAKTERIZÁCIU KOMPLEXOV S NEZNÁMOU KRYŠTÁLOVOU ŠTRUKTÚROU METÓDOU PRÁŠKOVEJ DIFRAKČNEJ ANALÝZY

Monika Sádecká

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

m.sadecka.pb@gmail.com

Kryštalografická analýza je pravdepodobne najdôležitejším krokom pri riešení kryštálovej štruktúry buď z monokryštálu alebo z prášku. Dôležitým aspektom sú vysoko kvalitné experimentálne difrakčné údaje. Táto metóda je určená pre nájdenie mriežkových parametrov a priestorovej grupy neznámej kryštalickej látky. Po získaní kryštalografických údajov je možné pokračovať riešením kryštálovej štruktúry. V prípade polykryštalickej vzorky sa kryštalografické údaje dajú použiť pre kontrolu čistoty a charakterizáciu komplexov s neznámou kryštálovou štruktúrou. Ak sa vo vzorke nachádzajú kryštalické prímesi, ich difrakcie môžeme na základe kryštalografických údajov jednoznačne identifikovať. Na základe kryštalografických údajov tiež môžeme vyhľadávať v štruktúrnych databázach. To nám pomôže zistiť, či takáto vzorka už nebola syntetizovaná a štruktúrne charakterizovaná.

Kľúčové slová: prášková difrakčná analýza; kryštalografická analýza; kryštalografické údaje; indexovanie

Literatúra

[1] Glusker, J. Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists.,1994, 83-87. ISBN 978-0-471-18543-7.

[2] Pecharsky, V.; – Zavalij, P. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials., 2009,2-4. ISBN 978-0-387-09578-3.

OPTIMALIZACE PROVOZNÍCH PARAMETRŮ ANODOVÉHO OKRUHU SVAZKU PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

Bc. Miroslav Hala

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. V PEM palivových článcích dochází na anodě ke katalytické reakci, při které z vodíku vznikají protony a elektrony. Elektrony prochází elektrickým obvodem, kde konají elektrickou práci. Protony procházejí selektivní membránou k anodě, kde reagují s přiváděným kyslíkem za vzniku vody. Zásobování svazků palivových článků reaktanty je komplexní problém, který ovlivňuje jejich výkon, účinnost a životnost [1]. Režimů přivádění vodíku existuje několik. Průtočný režim je konstrukčně nejjednodušší, ale při provozu v tomto režimu dochází k velkým ztrátám vodíku. Těm lze zabránit provozem v tzv. dead-end režimu, kdy je výstup ze svazku uzavřen a tlak plynu je v anodových prostorech udržován pomocí zpětného ventilu. Nevýhodou tohoto režimu je hromadění inertních plynů v koncových článcích svazku, což způsobuje pokles napětí na těchto článcích [2]. Tento jev můžeme eliminovat využitím odfuků nebo recirkulace vodíku [3]. Tato práce se zabývá optimalizací provozních parametrů a režimu přivádění vodíku s cílem rovnoměrného rozložení napětí na svazku. Byl zkoumán vliv délky odfuků a časový rozestup mezi nimi a poměr recirkulovaného vodíku na výkon svazku a distribuci napětí na jednotlivých článcích.

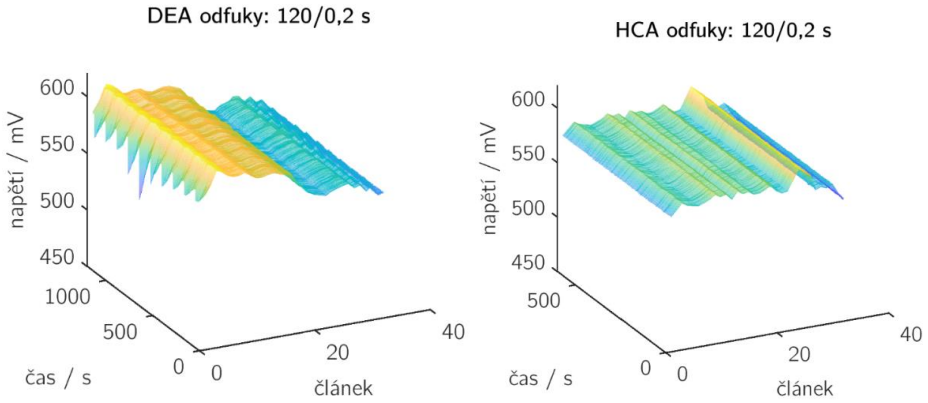
Experimentální část

Vliv provozních parametrů anodového okruhu byl sledován na vzduchem chlazeném svazku s výkonem 200 W od výrobce Horizon. Svazek byl připojen k testovací stanici dodané Měřicí Technika Morava, která umožňuje měnit provozní parametry a zaznamenávat napětí na jednotlivých článcích svazku. Vodík o čistotě 99,9995 % (SIAD) byl dodáván při tlaku 0,5 bar. Ke svazku byla připojena regulovatelná recirkulační pumpa (KNF) a zdroj napětí pro ventilátory, které zajišťují dodávku kyslíku ze vzduchu a jeho chlazení. Nejprve byl svazek provozován v dead-end režimu s využitím odfuků. Na svazku bylo udržováno konstantní napětí 23 V, poté bylo napětí lineárně měněno z 20 V na 40 V a zpět na 20 V. Odfuky byly prováděny v rozestupu 20, 40, 80, 120, 200 a 300 s, jejich trvání bylo 0,1, 0,2 a 0,5 s. Pro všechny kombinace těchto dvou parametrů bylo zaznamenáno napětí a proud na jednotlivých článcích. Dále byl svazek provozován v režimu s recirkulací. Profil vloženého napětí byl stejný jako v předchozím režimu. Nejprve byla zaznamenána data pro provoz bez odfuků při konstantním výkonu pumpy. Dále byl měněn výkon pumpy (0, 0,86, 1,72, 2,58, 3,44, 4,3 $dm^3\ min^{-1}$) a interval mezi odfuky a jejich trvání.

Výsledky a diskuze

Na obrázku 1. můžete pozorovat závislost napětí na jednotlivých celách v čase. Graf nalevo popisuje svazek v dead-end režimu, graf napravo svazek s recirkulací vodíku. Parametry odfuků

byly u obou režimů stejné (interval mezi odfuky 120 s, s trváním 0,2 s). Recirkulační pumpa pracovala při výkonu 1,72 dm^3 min^{-1}.



Obrázek 1. - Grafy napětí na celách v čase. Vlevo - dead-end, vpravo - recirkulace

Při použití recirkulační pumpy je výkon svazku stabilnější a nedochází k výrazným poklesům napětí na článcích mezi odfuky.

Závěr

Při provozu v dead-end režimu bez odfuků dochází v řádu minut k poklesu napětí na posledních článcích svazku na hodnoty nižší než 200 mV, což vede při dlouhodobém provozu k poškození až ke zničení svazku. Ideální interval v dead-end režimu mezi odfuky je 40 s s trváním 0,2 s. Napětí na článcích se po odfuku vyrovná a vrátí na maximální hodnotu. Nejpozorovatelnější je pokles na posledních dvaceti článcích. Při provozu s recirkulační pumpou je pokles na posledních celách méně výrazný. Bez odfuků se v systému stále hromadí inertní plyny a dochází k poklesu výkonu celého svazku. Ke stejnému poklesu dojde ovšem mnohem později a odfuky jsou tedy nutné v delších intervalech. Ideální jsou tedy odfuky s intervalem 80 s s trváním 0,2 s. V závislosti výkonu svazku na výkonu pumpy můžeme pozorovat maximum při 120 Hz, není tedy vhodné provozovat pumpu při maximálním výkonu.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu „Palivové články s nízkým obsahem platinových kovů“ CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_025/0007414 financovaného z EFRR.

Literatura

[1] Wang, G.; Yu, Y.; Liu, H.; Gong, C.; Wen, S.; Wang, X.; Tu, Z., Progress on design and development of polymer electrolyte membrane fuel cell systems for vehicle applications: A review. *Fuel Processing Technology* **2018,** *179*, 203-228.
[2] Dumercy, L.; Péra, M. C.; Glises, R.; Hissel, D.; Hamandi, S.; Badin, F.; Kauffmann, J. M. J. F. C., PEFC stack operating in anodic dead end mode. **2004,** *4* (4), 352-357.
[3] Hwang, J.-J., Effect of hydrogen delivery schemes on fuel cell efficiency. *Journal of Power Sources* **2013,** *239*, 54-63.

POROVNÁNÍ VLASTNOSTÍ CCE A CCM PRO PALIVOVÉ ČLÁNKY TYPU PEM

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, stacionárních a přenosných aplikací. Hlavním komponentem takovéhoto typu palivového článku je MEA, skládající se z anody, katody a membrány [1].

Jako dva hlavní způsoby přípravy MEA se používá CCE (Catalyst-Coated Electrode) v kombinaci s membránou nebo CCM (Catalyst-Coated Membrane) v kombinaci s plynově difuzní vrstvou. V případě CCE je katalyzátor nanesen na povrch plynově difuzní vrstvy (GDL) za vzniku plynově difuzní elektrody. Oproti tomu se příprava CCM liší v tom, že katalyzátor je různými způsoby nanesen přímo na povrch membrány, načež se na katalytickou vrstvu následně přikládá plynově difuzní vrstva.

Jako vhodnou metodou pro přípravu CCM se jeví ultrasonické sprejové nanášení. V tomto procesu přípravy CCM je nutné optimalizovat nejrůznější parametry, jako teplotu nanášení či složení katalytického inkoustu. Teplota nanášení ovlivňuje kvalitu distribuce katalyzátoru na povrch membrány, oproti tomu složení inkoustu výrazně ovlivňuje následnou kvalitu třífázového kontaktu, kdy částice katalyzátoru musejí být v dostatečném kontaktu jak s iontově vodivou fází (ionomeru), tak i elektronově vodivou fází (uhlíkové částice).

Cílem práce je optimalizace teploty nanášení při přípravě CCM a porovnání vlastností s komerčně dostupnými CCE.

Experimentální část

Pro účely této práce byly použity komerčně dostupné membrány, elektrody, pro přípravu CCM pak i komerčně dostupné katalyzátory, ionomery a GDL.

Komerčně dostupné membrány byly k dispozici od dvou dodavatelů: Fumatech (Německo) a Chemours (USA). Membrán, dodávaných firmou Fumatech pod označením Fumapem, bylo využito dvou typů: Fumapem® FS-715 o tloušťce 15 μm a Fumapem® F-930 o tloušťce 30 μm. V případě membrán dodávaných firmou Chemorous pod označením Nafion™, bylo využito rovněž dvou typů: Nafion™ 211 o tloušťce 25 μm a Nafion™ 212 o tloušťce 50 μm.

Pro sestavení palivového článku byly použity komerčně dostupné elektrody (Fuelcell Etc., USA) s navážkou 0,5 $mg \cdot cm^{-2}$ platinového katalyzátoru na nosiči Vulcan s plynově difúzní vrstvou z uhlíkové tkaniny či uhlíkového papíru potažené mikroporézní vrstvou.

Při přípravě CCM byl k přípravě katalytického inkoustu použit platinový katalyzátor o složení 40 % platiny na uhlíkových částicích dodávaný firmou Alfa Aesar pod označením HiSPEC™ 4000 (Alfa Aesar, USA). Ionomer, jako další součást katalytického inkoustu, byl pod označením Nafion D-521 dodán firmou (IonPower, USA).

Pro přípravu CCM byla využita metoda ultrasonického sprejového nanášení, která byla realizována pomocí CNC routeru s ultrasonickou tryskou řízenou programem MACH3.

Teplota nanášení byla regulována pomocí PID regulátorů v rozmezí 50-100 °C, přičemž membrána byla uchycena na vakuové podložce.

V první fázi experimentu byla určována rovněž optimální šířka teflonového těsnění v palivovém článku. Jako těsnění zde byl použit semikrystalický polytetrafluorethylen (PTFE) o různých tloušťkách v rozmezí 50-250 μm.

Pro charakterizaci výkonů palivových článků byl následně využit multikanálový potenciostat Parstat® MC (Ametek, USA) a elektronická zátěž H&H PLI (Höcherl & Hackl, Německo).

Výsledky

Na základě provedených experimentů jsme určili optimální šířku teflonového těsnění pro všechny kombinace typy membrán a elektrod. MEA sestavené z elektrod s GDL z uhlíkové tkaniny vykazovaly nejvyšší výkony pro membrány Fumapem® FS-715 a Fumapem® F-930 a rovněž Nafion™ 212 při aplikaci teflonového těsnění v soustavě 200+200 μm, naopak pro membránu Nafion™ 211 se jako optimální šířka jeví soustava 150+150 μm. Stejně tak i v případě použití komerčních elektrod s plynově difuzní vrstvou z uhlíkového papíru se membrány typu Fumapem a Nafion™ 212 shodují na optimální tloušťce těsnění soustavy 100+100, naopak pro membránu Nafion™ 211 se jako optimální šířka jeví 50+50 μm.

Palivové články s CCM nanášené pomocí ultrasonické trysky vykazují nejlepší výsledky v rozmezí teploty nanášení 60-70 °C. Při teplotě nanášení 80 °C dochází v případě membrán Fumapem® k poklesu výkonu o více než 50 %. V případě membrán Nafion™ je tento pokles taktéž patrný, avšak je nižší. Pravděpodobným vysvětlením je nedokonalá distribuce uhlíkových částic s katalytickými částicemi, kdy tyto částice tvoří shluky, jenž neumožňují plné využití naneseného katalyzátoru pro požadované reakce. Ze získaných dat rovněž plyne, že metoda CCM umožňuje při stejných navážkách katalyzátoru dosáhnout vyšších výkonů. Tento trend je více patrný v případě silnějších membrán, jako jsou Fumapem ® F-930 a Nafion™ 212.

Závěr

Během experimentu byly sestaveny palivové články typu PEM, které obsahovaly MEA sestavené dvěma způsoby, a to s využitím CCE nebo CCM. Pro přípravu MEA byli využity komerčně dostupné membrány od dvou dodavatelů o různých tloušťkách a elektrody s dvěma typy difuzních vrstev: uhlíková tkanina a uhlíkový papír. Na přípravu CCM pomocí metody ultrasonického sprejového nanášení byly na přípravu využity rovněž komerčně dostupné katalyzátory a ionomery.

Z první fáze experimentu obecně plyne, že v případě membrán Fumapem® FS-715, Fumapem® F-930 a Nafion™ 212 se dosahuje vyšších výkonů palivového článku při použití elektrod s GDL z uhlíkového papíru. Naopak v případě membrány Nafion™ 211 se vyšších výkonů dosahuje při použití elektrody s GDL z uhlíkové tkaniny.

Z výkonů palivových článků s CCM se potvrdilo, že teplota nanášení má výrazný vliv na výkon palivového článku, přičemž pro optimální teplotu nanášení bylo určeno rozmezí 60-70 °C.

Literatura

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

[2] Sassin, M. B.; et al. Fabrication Method for Laboratory-Scale High-Performance Membrane Electrode Assemblies for Fuel Cells. Anal. Chem. **2017**, 89 (1), 511–518.

VYUŽITIE AKTÍVNEHO UHLIA PRI DOČISŤOVANÍ ODPADOVÝCH VÔD

Anamaria Pavelka, Ján Híveš

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, Bratislava

xpavelkaa@is.stuba.sk

Úvod

Farmaceutiká sú znečisťujúce látky, ktoré sa nachádzajú všade v prírode a najmä vo vodnom prostredí. Sú to syntetické alebo prírodné chemikálie, ktoré sa nachádzajú v liekoch na predpis, terapeutických a veterinárnych liekoch. Liečivá nie sú často vôbec eliminované počas čistenia odpadných vôd. To znamená, že odpadové vody sú jedným zo zdrojov znečistenia vodného prostredia. Odstraňovanie týchto látok z vôd je náročné a komplikované kvôli ich zložitej štruktúre. Poznáme niekoľko alternatív dočisťovania takto znečistených vôd, predovšetkým sa používa ozonizácia, membránové procesy ako aj rôzne fotokatalytické materiály. Aktívne uhlie predstavuje jednu z možných alternatív dočisťovania takto znečistených vôd. Jedná sa o činidlo schopné odstrániť biologické, organické i anorganické nečistoty. Aktívne uhlie je účinným adsorbentom na odstraňovanie organických a anorganických znečisťujúcich látok, polárnych a nepolárnych zlúčenín vo vodnej fáze alebo v plynnom prostredí. Aktívne uhlie má povrch s vysokou schopnosťou adsorbovať látky a bohaté funkčné skupiny, má dobrú termostabilitu pri vysokých teplotách a nízku reaktivitu. Najviac používané techniky na stanovenie liečiv v odpadových vodách sú titračné techniky, vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (HPLC), plynová chromatografia (GC), elektrochemické metódy a elektroforetické metódy. [1-4]

Experimentálna časť

Predmetom tejto práce je skúmať schopnosť aktívneho uhlia pri odstraňovaní polutantov organického pôvodu zo znečistených odpadových vôd. Na experiment sme použili štyri liečivá (diklofenak, karbamazepín, iopromid, hydrochlorid papaverínu) s rovnakou koncentráciou (0,5 mg/L). Venovali sme sa účinnosti odstraňovania liečiv a ich zmesi s aktívnym uhlím pri laboratórnej teplote a pri teplote 0°C.

Výsledky a diskusia

Vo všeobecnosti môžeme povedať, že schopnosť adsorpcie aktívneho uhlia záleží od látky na ktorú ho aplikujeme. Skúmali sme závislosť účinnosti odstraňovania štyroch liečiv a ich zmesí od hmotnosti aktívneho uhlia. Po pridaní 1 mg aktívneho uhlia najvyššiu účinnosť odstraňovania (77 %) dosiahol hydrochlorid papaverínu a najmenšiu účinnosť odstraňovania mal iopromide (26 %). U niektorých liečiv (DCF, hydrochlorid papaverínu) po pridaní 3 mg aktívneho uhlia účinnosť odstraňovania bola takmer 90 %. Účinnosť odstraňovania iopromidu ani po pridaní 15 mg aktívneho uhlia nepresiahla 70 % a preto sme sa rozhodli zásobný roztok chhladiť aby sme zvýšili účinnosť odstraňovania. Chladením sa nám podarilo zvýšiť účinnosť odstraňovania o 10 %. Najrýchlejšie odstraňovanie bolo pri hydrochloríde papaverínu avšak

aj odstraňovanie diklofenaku bolo tiež rýchle. Odstránenie týchto liečiv bolo s 99 % účinnosťou. [5]

Záver

Po zistení účinnosti jednotlivých liečiv rozhodli sme sa zistiť aký vplyv v zmesi majú dané liečiva na seba. Zistili sme, že keď sú vedľa seba v zmesi tri liečivá (DCF, Iopromid, Karbamazepín), účinnosť je zmenšená o niekoľko percent. Účinnosť odstraňovania štyroch liečiv vedľa seba je takmer ideálna. Po vykonaní všetkých experimentov sme prišli k záveru, že použitie aktívneho uhlia na odstraňovanie liečiv z odpadových vôd nie je iba lacnou a jednoduchou metódou ale aj veľmi účinnou a produktívnou metódou.

Poďakovanie
Táto práca vznikla vďaka podpore Ministerstva Školstva, Vedy, Výskumu a Športu SR v rámci projektu VEGA 1/0343/19, Agentúrou pre podporu výskumu a vývoja APVV-17-0183 a vďaka Grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave (ElCapFe).

Literatúra

[1] Quintelas, C.; Mesquita, D.P.; Ferreira, E.C. Quantification of pharmaceutical compounds in wastewater samples by near infrared spectroscopy (NIR), Talanta, **2019**, 194, 507-513.

[2] Saganyado, E.; Lu, Z.; Fu, Q. *Water Res.* **2017**, 124, 527-542.

[3] Gu, Y.; Huang, J.; Zeng, G. *Biores. Technology* **2018**, 268, 733-748.

[4] Parra Guardado, A.L.; Belleville, M.P.; Alanis, M. *Process Biochem.* **2019**, 78, 123-131.

[5] Ao, W.; Fu, J.; Mao, X. *Renew. Sust. Eener. rev.***2018**, 92, 958-979.

ADSORPCIA BENZÉNU A TOLUÉNU NA AKTÍVNE UHLIE VO VODNOM PROSTREDÍ

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

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

lucia.faskova@stuba.sk

Úvod

Prchavé organické látky (VOC) sú nevyhnutnými súčasťami nielen priemyslu ako suroviny a medziprodukty, ale nachádzajú sa bežne aj vo výrobkoch pre konečného spotrebiteľa, ako sú napríklad čistiace prostriedky, pohonné hmoty alebo rozpúšťadlá. Vzhľadom na ich relatívne nízky bod varu a s ním súvisiacu schopnosť vyparovať sa, je prítomnosť niektorých vybraných VOC vo vzduchu sledovaná pravidelne v rámci meteorologických meraní. Vzhľadom na meniace sa poveternostné podmienky a počasie (teplota, dážď, vlhkosť, ročné obdobie, atď.) dochádza aj k prieniku týchto látok zo vzduchu do vody alebo pôdy. Letálne účinky na vodné organizmy v koncentráciách okolo jedného až niekoľkých miligramov na liter sú známe už od minulého storočia [1,2], pričom účinky na organizmy vdychovaním sú stále predmetom vedeckého záujmu [3,4]. Otázkou však stále zostáva subletálny chronický vplyv týchto látok v nízkej koncentrácii vo vodnom prostredí, avšak s istotou môžeme tvrdiť, že látky tohto charakteru sú v životnom prostredí nežiaduce. Preto sme sa tejto práci zaoberali odstraňovaním dvoch znečisťovateľov životného prostredia, a to konkrétne benzénu a toluénu pomocou aktívneho uhlia.

Experimentálna časť

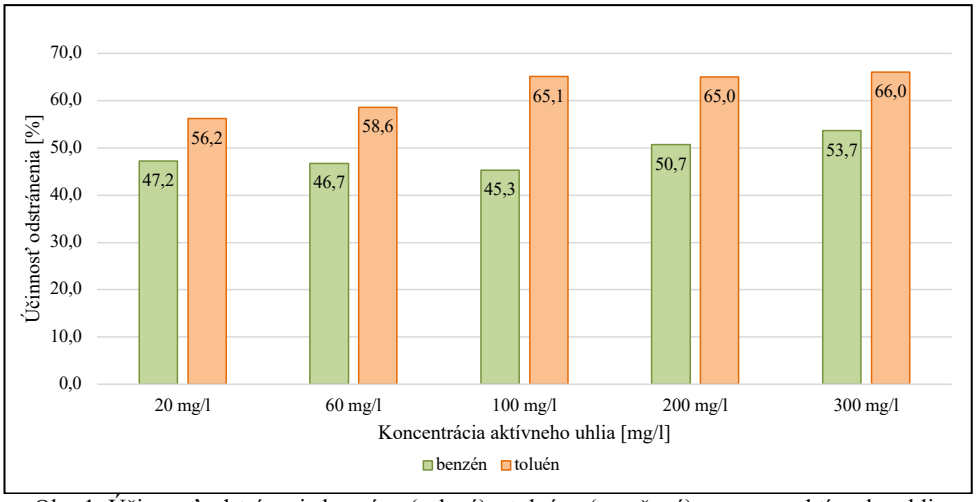
Pripravili sme zásobné roztoky benzénu a toluénu v destilovanej vode, oba s koncentráciou 0,2 ml/l. Z každého sme odobrali päťkrát po 50 ml. Do týchto roztokov sme pridávali navážky aktívneho uhlia, tak aby koncentrácia aktívneho uhlia v roztoku bola 20, 60, 100, 200 a 300 mg/l. Veľkosť pórov a špecifický povrch použitého aktívneho uhlia boli určené metódou BET. Všetky vzorky boli pripravené pri laboratórnej teplote a boli miešané po dobu 10 minút. Po uplynutí času boli vzorky analyzované pomocou vysoko účinnej kvapalinovej chromatografie (HPLC). Z chromatografického záznamu sme následne určili percentuálnu účinnosť odstránenia (účinnosť adsorpcie) daného znečisťovateľa.

Charakteristika použitého aktívneho uhlia: obchodný názov: Carboraffin; špecifický povrch (podľa BET): 1074 m^2/g; celkový objem pórov: 0,98 cm^3/g; objem mikropórov (menej ako 2 nm): 0,047 cm^3/g; špecifický povrch mezopórov: 977 m^2/g; distribúcia pórov: distribúcia pórov plynule klesá od mikropórov (2 mm) k priemeru pórov 20 nm.

Podmienky HPLC analýzy: prístroj: Thermo Fisher UltiMate 3000 Rapid Separation; kolóna: SUPELCOSIL LC-18 25 cm x 4,6 mm x 5 µm; detektor: UltiMate DAD; vlnová dĺžka detektora: 254 nm; mobilná fáza: metanol-voda v pomere 8:2 v izokratickom móde; objemový prietok mobilnej fázy: 0,6 ml/min.

Výsledky a diskusia

Najvyššia dosiahnutá účinnosť adsorpcie pre benzén bola 53,7 % pri najvyššej použitej koncentrácii aktívneho uhlia 300 mg/l a pre toluén to bolo 66,0 % pri rovnakej koncentrácii. Všeobecne pozorujeme logický trend zvyšovania účinnosti odstránenia so zvyšujúcou sa koncentráciou aktívneho uhlia, avšak tento trend nie je vzhľadom na násobne vyššie koncentrácie rovnako výrazný, ako možno vidieť na Obrázku 1. Na absorpciu má vplyv mnoho parametrov, nevynímajúc polaritu a veľkosť molekúl, pKa, veľkosť a distribúciu pórov aktívneho uhlia, pH atď. [5].



Obr. 1: Účinnosť odstránenia benzénu (zelená) a toluénu (oranžová) pomocou aktívneho uhlia Carboraffin s rôznymi navážkami

Záver

Pomocou aktívneho uhlia sme boli schopní odstrániť nezanedbateľné množstvo benzénu a toluénu z vodného prostredia. Najvyššie dosiahnuté účinnosti odstránenia boli 53,7 % pre benzén a 66,0 % pre toluén, a to obe pri koncentrácii aktívneho uhlia 300 mg/l.

Poďakovanie
Autori príspevku ďakujú za finančnú podporu, v rámci projektov OP VaV ITMS 26240120034 a 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] DeGraeve, G. M.; Elder, R. G.; Woods, D. C.; Bergman, H. L. Arch. Environ. Contam. Toxicol. **1982**, 11, 487-490.
[2] Herman, D. C.; Inniss, W. E.; Mayfield, C. I. Aquat. Toxicol. **1990**, 18(2), 87-100.
[3] Davidson, C. J.; Hannigan, J.H.; Bowen, S. E. Environ. Toxicol. Pharmacol. **2021**, 81, 103518.
[4] Shinohara, N.; Okazaki, Y.; Mizukoshi, A.; Wakamatsu, S. Chemosphere **2019**, 222, 923-931.
[5] Nouri, S.; Haghseresht, F.; Lu, M. Adsorp. Sci. Technol. **2002**, 20(1), 1-15.

ADSORPCIA SULFAMETOXAZOLU NA RÔZNE DRUHY AKTÍVNEHO UHLIA

Daniela Pavúková, Lucia Fašková, Maximilián Pálffy, Emília Mališová, Ján Híveš, Ladislav Štibrányi

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

daniela.pavukova@stuba.sk

Úvod

Odstránenie farmaceutík a ich metabolitov z vôd predstavuje veľkú výzvu pre modernú spoločnosť. Napriek tomu, že sú tieto látky prítomné v ppb až ppm koncentráciách, môžu predstavovať hrozbu pre zdravie zvierat, rastlín a ľudí. V súčasnosti sa výskum odstraňovania alebo degradácie zaoberá viacerými možnými metódami. Od elektrochemických, biologických alebo sonochemických procesov, cez degradáciu pôsobením ultrafialového žiarenia, až po adsorpciu na aktívne uhlie [1]. Pri súčasných trendoch je dôležité, aby proces odstránenia farmaceutík bol nie len účinný, ale aj ekonomicky a environmentálne udržateľný.

Táto práca sa venuje odstraňovaniu liečiva sulfametoxazol z vodného prostredia pomocou adsorpcie na aktívne uhlie. Sulfametoxazol je antibiotikum, ktoré sa používa na liečbu širokej škály bakteriálnych infekcií. Nielenže je toto liečivo veľmi rozšírené, ale je aj veľmi rezistentné voči metódam úpravy odpadových vôd používaných na čistiarňach odpadových vôd (ČOV). Účinnosti jeho odstraňovania na ČOV sa pohybujú od veľmi malých až po negatívne [2]. Negatívna účinnosť odstránenia znamená, že konjugované metabolity určitých liečiv sa pri prechode cez ČOV zmenia na pôvodnú zlúčeninu a na výtoku je koncentrácia liečiva vyššia ako na prítoku.

Aktívne uhlie (AC) je materiál s mikrokryštalickou štruktúrou. Má vysokú pórovitosť a veľký povrch. Póry v AC sa delia do troch skupín: mikropóry s priemerom menším ako 2 nm, mezopóry s priemerom medzi 2 nm a 50 nm, a makropóry s priemerom väčším ako 50 nm [3].

Experimentálna časť

Zásobný roztok sulfametoxazolu s koncentráciou 2 mg/L bol pripravený použitím destilovanej vody. Pre účely adsorpčných experimentov sa zo zásobného roztoku odobralo 100 mL a pridal sa 1 mg aktívneho uhlia. Roztok sa následne miešal po dobu 55 minút pri 300 rpm. Vzorky sa odoberali v čase 3, 5, 10, 15, 25, 35, 45 a 55 minút. Použité boli štyri druhy aktívneho uhlia. Ich merné povrchy (metóda BET) sú zhrnuté v Tabuľke 1.

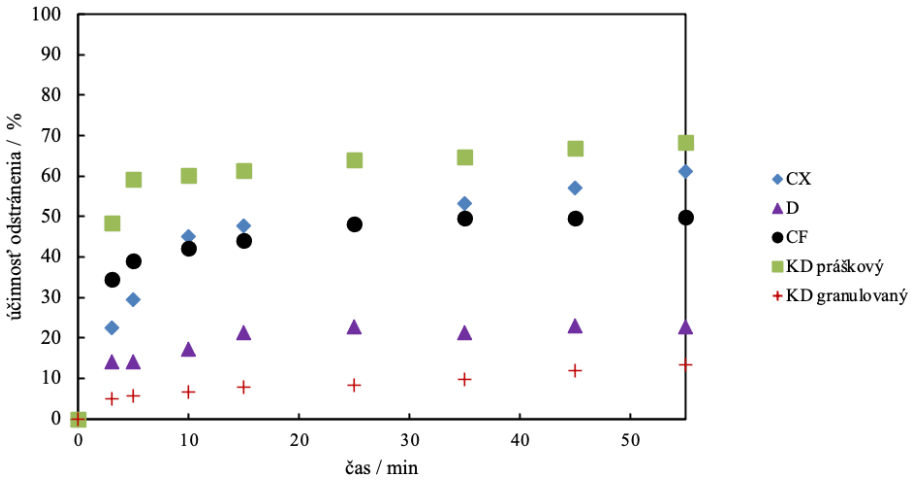
Tabuľka 1: Merné povrchy použitého aktívneho uhlia

označenie AC	CX	D	CR	KD
merný povrch/ $m^2 g^{-1}$	989	97,6	1074	564

Odobraté vzorky boli prefiltrované cez striekačkový filter a analyzované pomocou vysokoúčinnej kvapalinovej chromatografie.

Výsledky a diskusia

Na experimenty boli použité štyri druhy AC z nich jeden (KD) bol použitý v dvoch formách, práškovej a granulovanej. Vo všeobecnosti môžeme povedať, že s rastúcim časom rástla aj účinnosť odstránenia (Obrázok 1). V prípade CF, KD práškový, KD granulovaný a D však už po 15 minúte účinnosť odstránenia výrazne nerástla. Ak však porovnáme účinnosť odstránenia v 15 minúte a 55 minúte pri použití CX vidíme, že tá stúpla z 47% na 61%. Najvyššiu účinnosť odstránenia sa podarilo dosiahnuť použitím uhlia KD práškový, a to až 68% v 55 minúte. Tento druh uhlia dosiahol aj najvyššiu účinnosť odstránenia sulfametoxazolu v 15 minúte (61%). Naopak najhorší výsledok sa dosiahol použitím toho istého druhu AC avšak v granulovanej forme. Táto veľmi nízka účinnosť odstránenia (13% v 55 minúte) bola spôsobená malým povrchom AC práve kvôli granulovanej forme.



Obrázok 1 : Závislosť účinnosti odstránenia od času pre rôzne druhy aktívneho uhlia

Záver

Táto práca sa zaoberala skúmaním závislosti účinnosti odstránenia od času pri adsorpcii liečiva sulfametoxazol z vodného prostredia. Zistilo sa, že optimálnym časom pre adsorpciu v týchto podmienkach je 15 minút. Po tomto čase sa totiž už pri väčšine použitých AC účinnosť odstránenia výrazne nemenila. Najvyššia účinnosť v tomto čase bola dosiahnutá použitím aktívneho uhlia KD práškový (61%).

Poďakovanie
Tento projekt bol podporený v rámci projektov OP VaV ITMS 26240120034, VEGA 1/0343/19, APVV-17-0183 a Grantu mladých výskumníkov v rámci Slovenskej technickej univerzity (ElCapFe).

Literatúra

[1] Virkutyte, J.; Varma, R. S.; Jegtheesan, V. IWA Publishing **2010**
[2] Papageorgiou, M.; Kosma, Ch.; Lambropoulou, D. Sci. Total Environ. **2016,** 543, 547-569
[3] Khan, M.; Ansari, R. Int. J. ChemTech Res. **2009**, 1, 859 - 864

VYUŽITIE CHRONOPOTENCIOMETRIE KONŠTANTNÝM PRÚDOM NA ŠTÚDIUM PROTEÍNOV NA ORTUŤOVEJ ELEKTRÓDE

Eva Melníková, Miroslav Gál

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

eva.melnikova@stuba.sk

Úvod

Proteíny sú najvšestrannejšie makromolekuly v živých systémoch a vykonávajú rozhodujúce funkcie v biologických procesoch. Z biochemického hľadiska ide o komplexné zlúčeniny skladajúce sa z aminokyselín, ktoré nadobúdajú rôzne štruktúry [1]. Štúdiom konjugovaných proteínov sa zistilo, že niektoré aminokyseliny sú elektroaktívne a dajú sa detegovať elektrochemicky [2]. Aminokyselinové zloženie proteínov a ich štruktúra majú výrazný vplyv na elektrochemickú odozvu proteínov, či na oxidáciu alebo redukciu [3,4]. Vývojom elektrochemických meracích metód sa píky zodpovedajúce katalytickému vylučovaniu vodíka tzv. píky H namerali použitím chronopotenciometrickej analýzy (CPS) na ortuťovej elektróde. Pre elektrochemickú odozvu proteínov na ortuťových elektródach je kľúčová prítomnosť cysteínových zvyškov za vzniku Hg-S väzby, ktorá je kovalentná [4-6].

Výsledky a diskusia

V tejto práci sme sledovali elektrochemickú odozvu proteínov pomocou CPS analýzy, cyklickej voltampérometrie (CV) a voltampérometrie so striedavou zložkou (ACV). Proteíny boli vybrané tak, aby sa odlišovali svojimi pI hodnotami a zároveň obsahom elektroaktívnych aminokyselín. Využitím metód CPS a CV sme v oboch prípadoch zaznamenali katalytické vylučovanie vodíka proteínmi. Výsledky CPS a CV sme porovnali pri relatívne kladne nabitom (-0,1 V) a záporne nabitom (-1,1 V) rozhraní ortuťovej elektródy. V prípade CPS vidíme rozdiely v pozícii aj veľkosti píkov H jednotlivých proteínov pri kladne a záporne nabitom rozhraní, zatiaľ čo na zázname CV nie je žiadny výrazný rozdiel v závislosti od rôzne nabitého rozhrania. Predpokladáme, že počas merania na kladne nabitom rozhraní sú elektroaktívne aminokyseliny orientované smerom od elektródy. V prípade merania CPS sa pravdepodobne proteín nebol schopný úplne reorientovať, keďže počas merania CPS dosahujeme extrémne vysoké rýchlosti v miestach kde neprebieha žiaden oxidačno-redukčný proces a nižšie rýchlosti v priebehu elektrochemického deja. V prípade CV je rýchlosť počas celého záznamu konštantná a preto mal proteín dostatok času na reorientáciu na povrchu elektródy. Pomocou metódy ACV sme overili adsorpciu proteínov na povrchu elektródy v rozmedzí potenciálov 0 až -1,9 V. Výsledky potvrdili, že proteíny boli v adsorbovanom stave po potenciál -1,3 V a jeho ďalším poklesom sa reorientujú a následne desorbujú z povrchu elektródy.

Záver

Metóda CPS je vhodná na štúdium elektrochemického správania sa proteínov. Pomocou tejto metódy sme schopný detegovať zmeny štruktúry aj odhadnúť zastúpenie elektroaktívnych

aminokyselinových zvyškov jednotlivých proteínov na základe ich schopnosti katalyzovať vylučovanie vodíka. Proteíny odlišujúce sa pI, ktoré neobsahujú Cys, môžu byť taktiež rozpoznané kvôli odlišnej reakcii CPS po ich adsorpcii na nabitom rozhraní.

Poďakovanie
Autori tejto práce ďakujú, za spoluprácu RNDr Veronike Ostatnej, Ph.D. z Biofyzikálneho ústavu AV ČR, v.v.i. a za podporu grantom Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-17-0149 a realizáciu projektu 18-18154S Grantovej agentúre Českej republiky.

Literatúra
[1] Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. Biochemistry. New York : W.H.Freeman and Company, **2012**, 84-100.

[2] Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Chem. Rev.*. **2014**, 114, 3369-3380.

[3] Paleček, E.; Tkáč, J.; Bartošík, M.;.Bertók, T.; Ostatná, V.; Paleček, J. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 2045-2108.

[4] Dorčák, V.; Ostatná, V.; Paleček, E. *Electrochem. Commun.* **2013**, 31, 80.

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

[6] Heyrovský, M. *Perspectives in bioanalysis.* **2005**, 1, 657-687.

Aplikovaná biotechnológia

DETEKCIA GLYKOPROTEÍNU ZAG AKO BIOMARKERA RAKOVINY PROSTATY POMOCOU IMUNOTESTOV S LATERÁLNYM PRIETOKOM A GLYKOPROFILÁCIE

Štefánia Hrončeková[1], Tomáš Bertók[1], Ján Tkáč[1]

[1]Chemický ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, Bratislava 845 38, Slovenská republika

hroncekova.stefania@gmail.com

Úvod

Rakovinové ochorenia patria v súčasnosti k najväčším civilizačným strašiakom. Jednou z najčastejších príčin úmrtia na rakovinu u mužov je rakovina prostaty. Napriek tomu, že na prvý pohľad je táto diagnóza závažná, pri jej včasnom odhalení a pri správnej liečbe je prognóza veľmi dobrá [1]. Pri skríningu a diagnostike tohto ochorenia sa štandardne používa prostatický špecifický antigén, PSA. Je to proteín tvorený v tkanivách prostaty postihnutej rakovinou, zdravej prostaty aj prostaty postihnutej inými ochoreniami [2]. Keďže špecificita PSA pre rakovinové ochorenie je nízka, je potrebné hľadať nové, špecifickejšie biomarkery. V tejto práci sme sa zamerali na glykoproteín ZAG, ktorý je označovaný za potenciálny biomarker tohto ochorenia [3]. ZAG je exprimovaný v rôznych tkanivách vrátane niekoľkých typov sekrečných epiteliálnych buniek nachádzajúcich sa napríklad v prsníkoch, prostate či pečeni. Viacero štúdií naznačuje, že v počiatočnom štádiu ochorenia dochádza k zvýšeniu hladiny ZAG v moči aj krvnom sére, čo z neho robí možný biomarker tohto ochorenia [4]. Na základe doposiaľ vykonaných štúdií sa domnievame, že analýza hladiny ZAG vo vzorkách moču alebo krvi, prípadne v kombinácii s hodnotami PSA, môže spresniť a zároveň uľahčiť včasné odhalenie ochorenia. Keďže ZAG je glykoproteín, zaujímavým sa javí aj štúdium zmien v štruktúre glykánov prítomných na jeho povrchu.

Experimentálna časť

V rámci tejto práce sa na detekciu glykoproteínu ZAG využívajú lektínové imunotesty s laterálnym prietokom, skrátene LFA testy (z angl. lateral flow assay) a lektínové sendvičové ELISA metódy, tzv. ELLBA metódy (z angl. enzyme linked lectin binding assay). Počas merania s využitím LFA testov je študovaná kvapalná vzorka aplikovaná na povrch testu. V prvom kroku vzorka reaguje s konjugátom obsahujúcim zlatú nanočasticu naviazanú na anti-ZAG protilátku a vytvára s ním značený komplex. Komplex migruje ďalej cez detekčnú zónu tvorenú poróznou nitrocelulózovou membránou. Ak je vo vzorke prítomný ZAG, komplex sa naviaže na lektín v pozitívnej reakčnej zóne a vytvorí sa viditeľná ružová čiarka. Okrem pozitívnej reakčnej zóny obsahujú LFA testy aj kontrolnú líniu s protilátkou, na ktorú sa viaže nezreagovaný konjugát. Prítomnosť ružovej čiarky v kontrolnej zóne dokazuje, že test bol vykonaný správne. Hoci sa LFA testy vyznačujú mnohými výhodami, ich citlivosť je pomerne nízka. Na citlivejšiu detekciu koncentrácie ZAG ako aj na analýzu štruktúry jeho glykánov sa využívajú sendvičové ELISA aj ELLBA metódy. V prvom kroku sa na mikrotitračnú platničku naviaže záchytná protilátka slúžiaca na vychytanie antigénu zo vzoriek. V druhom kroku sú pridané študované vzorky. Následne je pridaná sekundárna protilátka respektíve lektín s naviazaným biotínom slúžiacim na zachytenie streptavidín-peroxidázy. Po príprave platničky a jej

dôkladnom premytí sa pridá substrát. Enzým následne substrát rozštiepi, čím sa zmení farba reakčnej zmesi. Vyššia koncentrácia antigénu sa prejaví intenzívnejším sfarbením. Intenzita sfarbenia sa meria spektrofotometricky, čím sa získajú kvantitatívne dáta, na základe ktorých je možné vypočítať koncentráciu antigénu.

Výsledky a diskusia

V rámci prípravy LFA testov bolo vykonaných viacero optimalizácií. Tie zahrňovali optimalizáciu koncentrácie zlatých nanočastíc v konjugáte, koncentrácie lektínu na testovacej línii, spôsob nanášania testovacej a kontrolnej línie ako aj predúpravu membrány pomocou roztoku dextránu. Doposiaľ dosiahnuté výsledky však neboli uspokojivé. Aj v prípade použitia vysokej koncentrácie antigénu (100 $\mu g.ml^{-1}$) nebola na testovacej línii prítomná viditeľná čiarka. Tento fakt môže mať viacero dôvodov. Je možné, že nami používaný antigén netvorí sendvičový komplex so značeným konjugátom a lektínom. Ďalším dôvodom môže byť, že adsorbcia lektínu na membránu bola slabá a pri aplikácii vzorky došlo k jeho vymytiu alebo rýchlosť toku vzorky po membráne bola príliš vysoká a komplex sa rozpadal z dôvodu vysokej hodnoty disociačnej konštanty K_d medzi lektínom a glykoproteínom. V rámci ELISA experimentov sme zistili, že koncentrácia ZAG v krvných sérach sa pohybuje v rozmedzí 1,08-1,73 $\mu g.ml^{-1}$. Zároveň neboli viditeľné žiadne výrazné koncentračné rozdiely medzi vzorkami zdravých a chorých pacientov (AUC z ROC krivky = 0,53). V rámci ELLBA experimentov bolo otestovaných doposiaľ 8 rôznych lektínov. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté pri použití *Phaseolus vulgaris* lektínu (skrátene PHA-E). Najlepšia hodnota AUC pri vyhodnocovaní bola dosiahnutá pri použití PHA-E lektínu v kombinácii s koncentráciou PSA v krvnom sére (AUC = 0,70).

Záver

Táto práca je zameraná na štúdium glykoproteínu ZAG pomocou LFA testov a sendvičových ELISA metód. Doposiaľ bolo zistené, že ELISA formát je na detekciu ZAG vhodnejší. Nami pripravenými LFA testami sme neboli schopní detegovať ani vysokú koncentráciu antigénu. V rámci ELISA experimentov bolo zistené, že koncentrácia ZAG v krvných sérach pacientov sa pohybuje v rozmedzí 1,08-1,73 $\mu g.ml^{-1}$. Výsledky ELLBA experimentov ukázali, že najlepšie výsledky sa dosahujú pri použití PHA-E lektínu v kombinácii s koncentráciou PSA v krvnom sére (AUC = 0,70, špecificita = 0,50, sensitivita = 0,93).

Poďakovanie
Radi by sme poďakovali grantu od Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky, vedeného pod registračným číslom 2019/68-CHÚSAV-1.

Literatúra

[1] Tkac, J.; Gajdosova, V.; Hroncekova, S.; Bertok, T.; Hires, M.; Jane, E.; Lorencova, L.; Kasak, P. Interface Focus **2019**, 9, 20180077.
[2] Damborska, D.; Bertok, T.; Dosekova, E.; Holazova, A.; Lorencova, L.; Kasak, P.; Tkac, J. Microchim. Acta **2017**, 184, 3049-3067
[3] Katafigioti, A.; Katafigiotis, I.; Sfoungaristos, S.; Alamanis, C.; Stravodimos, K.; Anastasiou, I.; Roumelioti, E.; Duvdevani, M.; Constantinides, C. Arch. Ital. Urol. Androl. **2016**, 88, 195-200
[4] Katafigiotis, I.; Tyritzis, S.I.; Stravodimos, K.G.; Alamanis, C.; Pavlakis, K.; Vlahou, A.; Makridakis, M.; Katafigioti, A.; Garbis, S.D.; Constantinides, C. BJU Int. **2012**, 110, E688 – E693

CANDIDA UTILIS AKO PRODUCENT REKOMBINANTNÝCH PROTEÍNOV

Adriána Dusíková, Hana Hrutková, Terézia Czödörová, Petra Chaľová, Ján Krahulec

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Katedra molekulárnej biológie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava 4

adka.dusikova@gmail.com

Úvod

Kvasinka *Candida utilis* je obľúbeným produkčným organizmom pre rekombinantné proteíny aj vďaka svojmu statusu GRAS (*Generally recognised as* safe). Nakoľko jej sekretóm nie je kontaminovaný nadbytočnými proteázami, ktoré by mohli znehodnotiť produkt, je využívaná produkcia rekombinantných proteínov aj do extracelulárneho prostredia [1,2]. Avšak pre správnu produkciu a sekréciu cieľových proteínov sa veľakrát produkčný systém upravuje podľa požiadaviek proteínu. Našim cieľom je pripraviť produkčný systém na báze kvasinky *C. utilis* tak, aby produkovaný proteín bol sekretovaný do média so špecificky odstráneným sekrečným signálom a zároveň aby sa využívala jej schopnosť rásť na lacných zdrojoch uhlíka.

Výsledky a diskusia

Práca pozostávala z dvoch častí, kedy sme sa v prvej časti zamerali na využitie jej maltózový metabolizmu konštrukciou rôznych plazmidových vektorov, ktoré sú integratívneho charakteru. Pomocou nich sa snažíme vytvoriť maltázový promótor s čo najnižšou katabolickou represiou a zároveň zachovanou citlivosťou na maltózu ako prirodzený induktor. Vytvorili sme plazmid pMZ2, ktorý slúži pre mutagenézu maltázového promótora a s jeho použitím sme vytvorili mutačné knižnice pMZ2-M. Mutačné knižnice sme konštruovali metódou *error-prone* PCR a impakt mutácií bol zisťovaný transfomáciou do oblasti *HIS3* génu v genóme kvasinky *C. utilis*. Žiadna z mutácií nemala požadovaný efekt, čo sa prejavilo neschopnosťou expresie z génu *Sh ble* pre zeocínovú rezistenciu, ktorý je radený za týmto promótorom. Táto rezistencia sa prejaví len v prípade promótoru s nízkou katabolickou represiou a zachovanou citlivosťou na maltózu. Zároveň sme vytvorili aj plazmidy pMZ11, pMZ12 a pMZ13, ktoré obsahujú cielené mutácie v *in silico* vytipovaných oblastiach pre väzbu Mig1 hlavného represorového proteínu. Tieto mutácie taktiež neboli signifikantné a nenašli sme promótor s požadovanými vlastnosťami. Preto sme vytvorili aj plazmidy pPA11 a pPA21, ktoré obsahujú MAL aktivátor (pPA11) a MAL permeázu (pPA21) pod vlastným konštitutívnym promótorom, ktoré môžu hrať kľúčovú úlohu v regulácii transkripcie z maltázového promótora. MAL aktivátor a MAL permeáza pozitívne ovplyvňujú utilizáciu maltózy v *C. utilis* tým, že MAL aktivátor sa správa ako DNA-väzbový transkripčný aktivátor, teda pozitívne ovplyvňuje transkripciu z maltázového promótora. Podarilo sa nám získať aj overené transformanty *C. utilis* pPA11 do oblasti MAL aktivátora. MAL permeáza zasa pozitívne ovplyvňuje vstup maltózy do bunky. Nakoľko v týchto plazmidoch (pPA11 a pPA21) je zeocínová rezistencia ohraničená *loxP* miestami, v ďalšej práci túto rezistenciu budeme schopní vyštiepiť pomocou *cre* rekombinázy a znovu transformovať mutačnými knižnicami, plazmidmi pMZ11, pMZ12 a pMZ13. Pre zistenie s stanovenie sily promótora sme vytvorili plazmid pML1, ktorý za

maltázovým promótorom nesie *lacZ* gén. Týmto budeme schopní určiť jeho silu spektrofotometricky na chromogénnom substáte.

V druhej časti práce sme vytvárali integratívne plazmidové vektory, ktoré nám umožnia sekretovať proteíny do živného média, tak aby bol špecificky odstránený sekrečný signál a aby sa následne proteín poskladal bez väčších ťažkostí. Pre odštiepenie sekrečného signálu sme si vybrali enterokinázu (ľahký reťazec ľudskej enterokinázy), ako proteázu s veľmi špecifickým štiepnym profilom, nakoľko rozpoznáva sekvenciu aminokyselín DDDDK, kde hydrolyticky štiepi väzbu na C-konci lyzínu. Jej ukotvenie do Golgioho aparátu v smere do lumenu, nám zabezpečia vytvorené plazmidy pGE122 a pME121. Ako transmembránovú doménu sme použili Kex2 kotvu, predĺženú o niekoľko aminokyselín pre pevnejšiu väzbu. Rozdielom týchto dvoch plazmidov je ich promótor radený pred enterokinázou. V plazmide pGE122 je použitý promótor P_{GAP}, ako silný konštitutívny promótor a v plazmide pME121 je použitý inducibilný maltázový promótor. Vzhľadom na to, že ľahký reťazec ľudskej enterokinázy je vysoko aktívny aj pri nízkych koncentráciách a hydrolyticky štiepi mimo rozpoznávaciu sekvenciu v prípade vyšších koncentrácií, bude potrebné porovnať transkripčnú aktivitu z týchto promótorov a prípadne vymeniť aktuálne promótory za slabšie verzie. Pre detekciu správnej orientácie sme vytvorili aj plazmidy pGM121 a pMM121 s α-glukozidázou, ktorá má pridané štiepne miesto pre enterokinázu. Mieru štiepenia bude možné určiť pomocou chromogénneho substrátu a samotnú prítomnosť α-glukozidázy, pomocou His-kotvy nachádzajúcej sa na C-konci α-glukozidázy.

Záver

V našej práci sa nám podarilo vytvoriť rôzne konštrukty, ktoré nám umožnia vytvoriť produkčný systém na báze kvasinky *C. utilis*. V práci budeme ďalej pokračovať transformáciou kvasinky vytvorenými konštruktami a následným spojením oboch častí práce.

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

.

G-quadruplex structure in proximity of p53 target sequence causes significant inhibition of transactivation potential of p53 isoforms

Porubiaková O.[1,2], Bohálová N.[2,3], Brázda V.[1,2]

[1]Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic
[2]The Czech Academy of Science, Institute of Biophysics, Královopolská 135, 612 65Brno, Czech Republic
[3]Department of Experimental Biology, Faculty of Science, Masaryk University, Kamenice 5, 625 00 Brno, Czech Republic

xcporubiakova@vutbr.cz

p53 is one of the most studied tumor suppressor proteins that plays an important role in basic biological processes including cell cycle, DNA damage response, apoptosis and senescence. The human *TP53* gene gives rise to 12 isoform proteins, N-truncated isoforms are produced by alternative promoters and C-terminally truncated proteins originate by alternative splicing. p53 function is realized by binding to a specific DNA response element (RE), resulting in the transactivation of target genes.

We evaluated the influence of G-quadruplex structure on the transactivation potential of p53 isoforms in a panel of *S. cerevisiae* luciferase reporter strains, which were prepared by the Delitto Perfetto technique. Yeast isogenic strains differing in the p53 target site (with and without cloned G-quadruplex structure) were transformed with plasmid for the expression of p53 isoform proteins. Here we present results of transactivation potential of p53 isoforms and influence of co-expressed isoforms with FLp53 in yeast isogenic system. Our results show that p53beta and p53gamma isoforms alone are not able to transactivate expression. Modifications to the oligomerization domain appear to have a negative effect on protein function. Even if p53 isoforms binding to G-quadruplex has been shown, it is not sufficient for transcription activation of the reporter gene and moreover, the presence of this structure nearby p53 binding site leads to significant decreasing of FLp53 transcriptional activity.

References

[1] Václav Brázda, Jana Čechová, Michele Battistin, Jan Coufal, Eva B. Jagelská, Ivan Raimondi, and Alberto Inga. 2017. The structure formed by inverted repeats in p53 response elements determines the transactivation activity of p53 protein. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 483, 1 (January 2017), 516–521. DOI:https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2016.12.113

[2] Václav Brázda and Jan Coufal. 2017. Recognition of Local DNA Structures by p53 Protein. *IJMS* 18, 2 (February 2017), 375. DOI:https://doi.org/10.3390/ijms18020375
[3] Otília Porubiaková, Natália Bohálová, Alberto Inga, Natália Vadovičová, Jan Coufal, Miroslav Fojta, and Václav Brázda. 2019. The Influence of Quadruplex Structure in Proximity to P53 Target Sequences on the Transactivation Potential of P53 Alpha Isoforms. *IJMS* 21, 1 (December 2019), 127. DOI:https://doi.org/10.3390/ijms21010127

KATALYTICKÁ AKTIVITA VYBRANÝCH HEXÓZAMINIDÁZ

Mária Bláhová, Ema Ondrejková, Helena Hronská

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

maria.blahova@stuba.sk

Snaha po rýchlej detekcii prítomnosti špecifických enzýmov, ktoré sú kľúčové u závažných ochorení, viedla k vývoju nových citlivejších metód pre ich včasnú diagnostiku. Na stanovenie aktivity enzýmov je pritom možné aplikovať niekoľko všeobecných postupov s využitím i) prírodných substrátov, ii) koenzýmov, iii) spriahnutých systémov a iv) umelých substrátov. Hoci sú dostupné prírodné substráty, využitie syntetických analógov substrátu je často výhodnejšie za predpokladu, že daný enzým vykazuje skupinovú špecificitu. Použitím syntetických analógov je možné dosiahnuť významné zvýšenie citlivosti [1]. Ďalšia výhoda spočíva práve v poskytovaní ľahko merateľného signálu, ako je zmena absorbancie alebo fluorescencie [2], začlenením farbu produkujúceho (chromogénneho) alebo fluorescenciu produkujúceho (fluorogénneho) činidla do špecifického substrátu, čím sa vytvorí „nový" enzýmový substrát. Ak sa následne pôsobí príslušným enzýmom na substrát, substrát sa štiepi a uvoľňuje sa činidlo, ktoré sa následne môže detegovať [1].

Takéto substráty sú veľmi často súčasťou diagnostických kitov. Ich výroba je však do značnej miery realizovaná výlučne chemickou syntézou, avšak aj v tejto oblasti rastie snaha o vývoj chemoenzymatických, prípadne čisto enzymatických prístupov ich prípravy [2]. Dôvodom je rad nevýhod, ktoré so sebou prináša chemická syntéza, ako nutnosť pridávania a odstraňovania dostatočného počtu ochranných skupín [3], používanie toxických katalyzátorov na zvýšenie účinnosti a zlepšenie výťažkov a v neposlednom rade aj zvýšené nároky na stereoselektivitu pri tvorbe čistých anomérov [4]. Naopak, enzymatické prístupy nevyžadujú pridávanie a odstraňovanie ochranných skupín, prebiehajú za miernejších podmienok, netvoria sa vedľajšie produkty, ktorých tvorba je spojená s použitím viacerých chemických postupov, zaručujú menšiu mieru znečistenia životného prostredia a zvyšuje výťažok a kvalitu produktu [3].

Keďže glykozidázy sú široko rozšírené vo všetkých živých organizmoch a sú zodpovedné aj za veľké množstvo ľudských ochorení, ich substráty, glykozidy, majú medzi diagnostickými činidlami nezastupiteľnú pozíciu [1]. Enzýmy, ktoré sú predmetom tejto práce sa nazývajú ß-N-acetylhexózaminidázy a okrem hydrolýzy katalyzujú za určitých podmienok aj transglykozylačné reakcie. V hydrolytických reakciách uvoľňujú terminálne jednotky ß-viazaného N-acetylglukózamínu (GlcNAc) a N-acetylgalaktózamínu (GalNAc) [5] z neredukujúcich koncov oligosacharidov, glykoproteínov, glykolipidov a iných glykokonjugátov [6], čím zohrávajú dôležitú úlohu vo veľkom množstve biologických procesov [7].

Cieľom práce bolo testovanie nových kmeňov vláknitých húb na produkciu ß-N-acetylhexózaminidázy s následnou izoláciou a purifikáciou enzýmu za účelom štúdia fyzikálno-chemických charakteristík pripravených enzýmov, substrátovej špecificity enzýmov ako aj hydrolýzy nových substrátov.

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

Literatúra

[1] Reed, S. Ph.D. Thesis, Northumbria University, **2009**.

[2] Orenga, S.; James, A.L.; Manafi, M.; Perry J.D.; Pincus, D.H. J. Microbiol. Meth. **2009**, 79, 139-155.

[3] Divakar, S. Enzymatic Transformation, 1. vydanie, Springer **2013**. 284s. ISBN 978-82-322-0873-0.

[4] Trincone, A. Recent Pat. Biotechnol. **2010**, 4 (1), 30-47.

[5] Wang, M.; Zhang, X.Y.; Guo, R.R.; Cai, Z.P.; Hu, X.C.; Chen, H.; Wei, S.; Voglmeir, J.; Liu, L. Carbohyd. Res. **2018**, 457, 1-7.

[6] Ryšlavá, H.; Valenta, R.; Hýsková, V.; Křížek, T.; Liberda, J.; Coufal, P. Biochimie. **2014**, 107, 263-269.

[7] Kulik, N.; Slámová, K.; Ettrich, R.; Křen, V. BMC Bioinformatics. **2015**, 16(1), 28.

REKOMBINANTNÁ PRODUKCIA ENZÝMOV LIPOXYGENÁZOVEJ DRÁHY

Veronika Kazimírová, Martin Rebroš,

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

veronika.kazimirova@stuba.sk, martin.rebros@stuba.sk

Rekombinantne pripravené enzýmy majú uplatnenie v rôznych odvetviach priemyslu – od farmaceutického, potravinárskeho až po palivový a gumárenský priemysel. Špecifické požiadavky na čistotu a formu biokatalyzátorov viedli k vývoju rôznych technológii ich produkcie. Spoločným menovateľom je však ekonomická rentabilita procesu. Tá z veľkej časti závisí od fermentačnej prípravy a následnej izolácie, prípadne možnosti viacnásobného použitia enzýmu (**de Carvalho 2017; de Lima, *et al.* 2018**).

Multienzymatické procesy, pri ktorých nedochádza k separácii medziproduktov, sú novým trendom v biokatalýze. Spájanie enzýmov do kaskád pomáha pri návrhu udržateľných procesov prijateľných pre životné prostredie (**Sigrist, *et al.* 2015**).

Hlavným zámerom tejo práce je výskum produkcie enzýmov lipogygenázovej dráhy: lipoxygenázy (LOX) a hydroperoxid lyázy (HPL) a ich následné využitie na biokatalytickú prípravu zelených listových aróm – nenasýtených C6 aldehydov. Táto dráha je predmetom dlhodobého štúdia nielen vďaka svojmu syntetickému potenciálu, no najmä vďaka tomu, že patrí do oxolipínového metabolizmu rastlín, ktorého enzýmy sú zapojené do obranných mechanizmov rastlín (**Noordermeer, *et al.* 2002**; **ul Hassan, *et al.* 2015**).

Dostupná literatúra ponúka pomerne veľa informácií o LOX a aj jej rekombinantná príprava bola pomerne dobre opísaná. Napriek tomu sa v priemysle, ale aj v laboratóriách, ako zdroj LOX používa napríklad sójová múka (**Matsui 2006**, **Brühlmann, *et al.* 2013**).

Na rozdiel od toho, expresia a veľkoobjemová produkcia aktívnej HPL je obtiažna. Pre svoju katalytickú aktivitu potrebuje hém, ako prostetickú skupinu. *E. coli* síce biosyntetickú dráhu pre hém obsahuje, avšak rýchlosť jeho tvorby nie je dostatočná na to, aby stíhala dodávať hém pre rýchlo sa tvoriaci rekombinantný proteín. Týmto spôsobom sa tvorí veľké množstvo enzýmu v neaktívnej forme, čo môže viesť ku vzniku inklúznych teliesok a teda sa znižuje výťažok aktívneho proteínu. V literatúre sa uvádza, že limitujúcim krokom tejto dráhy je tvorba kyseliny δ-aminolevulovej a preto sa odporúča jej pridávanie do kultivačného média (**Brühlmann, *et al.* 2013**; **Sigrist, *et al.* 2015**; **Shaaban, *et al.* 2016)**.

Hoci je HPL známa už od roku 1976 (**Galliard, *et al.* 1976**), prípadne predtým ako „systém štiepiaci hydroperoxidy“, nebolo jej Medzinárodnou komisiou pre enzýmy (International Enzyme commision on Enzymes, short Enzyme Commison, EC) pridelené číslo pre systémovú kalsifikáciu. Presný mechanizmus reakcie, ktorú katalyzuje, stále nie je známy. Nedávna publikácia (**Mukhtarova, *et al.* 2018**) však priniesla nové poznatky o priebehu reakcie a bola navrhnutá zmena pomenovania enzýmu na „hemiacetál syntáza“.

Hoci existujú viaceré publikácie o laboratórnej prírpave a aplikácii lipoxygenázovej dráhy na syntézu zelených listových aróm, priemyselné využitie je obmedzené povahou HPL. Má afinitu

k membránam, extrakcia detergentami ju destabilizuje, vykazuje samovražedný mechanizmus katalýzy a je ireverzibilne inhibovaná produktami vlastnej reakcie (**Liu and Hua 2015**).

Cieľom tejto práce je príprava LOX a HPL kultiváciou produkčného mikroorganizmu do vysokých bunkových hustôt vo fermentačných zariadeniach a ich následná aplikácia v kaskádovom procese na syntézu zelených listových aróm.

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-18-0254. Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre veľký projekt Zlepšenie univerzitných kapacít a kompetencií vo výskume, vývoji a inováciách - ACCORD, kód ITMS: 313021X329, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja

Použitá literatúra:

Brühlmann F., Bosijokovic B., Ullmann C., Auffray P., Fourage L. and Wahler D. (2013) Directed evolution of a 13-hydroperoxide lyase (CYP74B) for improved process performance. *J Biotechnol*. **163(3)**:339–45.

de Carvalho C.C.C.R. (2017) Whole cell biocatalysts: essential workers from Nature to the industry. *Microb Biotechnol*. 1**0(2)**:250–63.

de Lima L.F., Brandão P.F., Donegatti T.A., Ramos R.M., Gonçalves L.M., Cardoso A.A., *et al*. (2018) 4-hydrazinobenzoic acid as a derivatizing agent for aldehyde analysis by HPLC-UV and CE-DAD. *Talanta*. **187**:113–9.

Galliard T., Phillips D.R. and Reynolds J. (1976)The formation of cis-3-nonenal, trans-2-nonenal and hexanal from linoleic acid hydroperoxide isomers by a hydroperoxide cleavage enzyme system in cucumber (*Cucumis sativus*) fruits. *Biochim Biophys Acta BBA - Lipids Lipid Metab*. **441(2)**:181–92.

Li, X. and W. N. Chen (2014). "Proteomics analysis of metabolically engineered yeast cells and medium-chained hydrocarbon biofuel precursors synthesis." AMB Express **4**(1): 61

Liu Q. and Hua Y. (2015) Continuous synthesis of hexanal by immobilized hydroperoxide lyase in packed-bed reactor. *Bioprocess Biosyst Eng*. **38(12)**:2439–49.

Matsui K. (2006) Green leaf volatiles: hydroperoxide lyase pathway of oxylipin metabolism. *Curr Opin Plant Biol*. **9(3)**:274–80.

Mukhtarova L.S., Brühlmann F., Hamberg M., Khairutdinov B.I. and Grechkin A.N. (2018) Plant hydroperoxide-cleaving enzymes (CYP74 family) function as hemiacetal synthases: Structural proof of hemiacetals by NMR spectroscopy. *Biochim Biophys Acta BBA - Mol Cell Biol Lipids*. **1863(10)**:1316–22.

Noordermeer M.A., van der Goot W., van Kooij A.J., Veldsink J.W., Veldink G.A. and Vliegenthart J.F.G. (2002) Development of a Biocatalytic Process for the Production of C6-Aldehydes from Vegetable Oils by Soybean Lipoxygenase and Recombinant Hydroperoxide Lyase. *J Agric Food Chem*. **50(15)**:4270–4.

Shaaban H., Mahmoud K.F., Amin A.A. and El Banna H.A. (2016) Application of Biotechnology to the Production of Natural Flavor and Fragrance Chemicals. *Res J Pharm Biol Chem Sci*. **7(6)**:2670-2717.

Sigrist R.,da Costa B.Z., Marsaioli A.J. and de Oliveira L.G. (2015) Nature-inspired enzymatic cascades to build valuable compounds. *Biotechnol Adv*. **33(5)**:394–411.

ul Hassan M.N., Zainal Z. and Ismail I. (2015) Green leaf volatiles: biosynthesis, biological functions and their applications in biotechnology. *Plant Biotechnol J*. **13(6)**:727–39.

FERMENTAČNÁ PRODUKCIA MYROZINÁZY

Zuzana Rosenbergová, Martin Rebroš

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej Technickej Univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

zuzana.rosenbergova@stuba.sk, martin.rebros@stuba.sk

Liečba a prevencia rakoviny je jednou z najdiskutovanejších tém posledného desaťročia vo farmaceutickom priemysle. Chemoterapia je stále najčastejším spôsobom liečby rakoviny, aj keď jej účinnosť môže byť limitovaná rezistenciou nádorových buniek. Čoraz častejšie sa pozornosť upriamuje na látky v ľudskej potrave, ktoré majú schopnosť inhibovať rast nádorových buniek[1]. Takými látkami sú aj izotiokyanáty, ktorých antikancerogénny a neuroprotektívny účinok bol potvrdený už v minulosti[2]. Jedná sa o reaktívne, pomerne nestabilné látky, preto sa pozornosť upriamuje na ich *in situ* produkciu enzymatickým rozkladom glukozinolátov – sekundárnych rastlinných metabolitov, vyskytujúcich sa v rastlinách čeľade *Brassicaceae*. Rozklad glukozinolátov je katalyzovaný enzýmom myrozináza. Produktom reakcie môže byť viacero biologicky aktívnych látok (izotiokyanáty, tiokyanáty, nitrily), ktoré rastlinám slúžia ako prirodzená ochrana pred bylinožravcami[3].

Do dnešného dňa bolo identifikovaných a charakterizovaných viacero rastlinných myrozináz[4]. Nakoľko izolácia proteínov z ich natívneho rastlinného zdroja je veľmi náročná a poskytuje nízke výťažky, rekombinantná produkcia myrozinázy poskytuje prijateľnú alternatívu. Jedná sa o výrazne glykozylovaný enzým, preto sa ako vhodný hostiteľ javí metylotrofná kvasinka *Pichia pastoris*, ktorá je schopná post-translačne modifikovať proteíny bez nadmernej glykozylácie. To je obzvlášť nevyhnutné pre proteíny s aplikáciou vo farmaceutickom priemysle, nakoľko nadmerná glykozylácia môže spôsobiť v tele pacientov nežiadúcu odpoveď imunitného systému[5]. Myrozináza bola v *P. pastoris* viackrát úspešne produkovaná, rekombinantná produkcia však nikdy nebola optimalizovaná. Rovnako nebol doteraz vykonaný upscale rekombinantnej produkcie myrozinázy, ktorý je pre jej aplikáciu nevyhnutný.

Táto práca bola zameraná na optimalizáciu a upscale rekombinantnej produkcie myrozinázy v metylotrofnej kvasinke *Pichia pastoris*. Testovaný bol vplyv kultivačných podmienok (teploty a pH) ako aj dĺžka samotnej produkcie. Doteraz opísaná baničková kultivácia bola úspešne prenesená do fermentačných zariadení s objemom 0,350 a 3 litre. Produkovaná myrozináza bola charakterizovaná a bola stanovená jej dlhodobá stabilita. Aktivita myrozinázy bola stanovená sledovaním rozkladu sinigrínu ako modelového substrátu pomocou HPLC metódy podľa Tsao a kol. (2002)[6].

Poďakovanie
Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-16-0439.

Literatúra

[1] Turrini, E.; Ferruzzi, L.; Fimognari, C. Natural Compounds to Overcome Cancer Chemoresistance: Toxicological and Clinical Issues. *Expert Opinion on Drug Metabolism & Toxicology* **2014**, *10* (12), 1677–1690. https://doi.org/10.1517/17425255.2014.972933.

[2] Navarro, S. L.; Li, F.; Lampe, J. W. Mechanisms of Action of Isothiocyanates in Cancer Chemoprevention: An Update. *Food Funct.* **2011**, *2* (10), 579. https://doi.org/10.1039/c1fo10114e.

[3] Kissen, R.; Rossiter, J. T.; Bones, A. M. The 'Mustard Oil Bomb': Not so Easy to Assemble?! Localization, Expression and Distribution of the Components of the Myrosinase Enzyme System. *Phytochem Rev* **2009**, *8* (1), 69–86. https://doi.org/10.1007/s11101-008-9109-1.
[4] Zhou, C.; Tokuhisa, J. G.; Bevan, D. R.; Esen, A. Properties of β-Thioglucoside Hydrolases (TGG1 and TGG2) from Leaves of Arabidopsis Thaliana. *Plant Science* **2012**, *191–192*, 82–92. https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2012.02.004.
[5] Cregg, J. M.; Cereghino, J. L.; Shi, J.; Higgins, D. R. Recombinant Protein Expression in Pichia Pastoris. *MB* **2000**, *16* (1), 23–52. https://doi.org/10.1385/MB:16:1:23.
[6] Tsao, R.; Yu, Q.; Potter, J.; Chiba, M. Direct and Simultaneous Analysis of Sinigrin and Allyl Isothiocyanate in Mustard Samples by High-Performance Liquid Chromatography. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50* (17), 4749–4753. https://doi.org/10.1021/jf0200523.

REKOMBINANTNÉ TERMOFILNÉ HYDROLÁZY PRE BIORAFINÉRIE

Dominika Gyuranová, Martin Rebroš

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave

dominika.gyuranova@stuba.sk, martin.rebros@stuba.sk

Hydrolázy predstavujú početnú skupinu enzýmov, ktorých biologická aktivita spočíva v štiepení širokej škály väzieb adíciou vody. Vďaka tomu sa dostali do popredia a v súčasnosti predstavujú až 63 % z celkovej priemyselnej výroby enzýmov celosvetovo [1]. Existuje niekoľko podskupín hydroláz, no najčastejšie sú klasifikované podľa typu väzby, ktorú štiepia. Jednou z týchto zaujímavých podskupín sú glykozidázy – enzýmy hydrolyzujúce glykozidické väzby. Enzýmy aplikované vo veľkovýrobe sú často vystavené „extrémnym" podmienkam, ako napríklad vysoká teplota, tlak, nízke/vysoké pH [2, 3]. Výhodné je preto objavovať a študovať enzýmy, ktoré takéto podmienky prirodzene tolerujú resp. pozmeniť sekvencie „wild type" génov enzýmov tak, aby po mutácii požadované vlastnosti mali [4].

Jedným z priemyselných odvetví, ktoré hydrolázy využíva je výroba bionafty. Vstupnou surovinou na výrobu bionafty sú rastlinné oleje. Tie žiaľ okrem kľúčových mastných kyselín obsahujú aj iné zlúčeniny, ktoré sa do olejov dostávajú počas spracovania rastlinného materiálu. Príkladom sú glykozilované steroly – sterylglukozidy – ktoré majú ochrannú funkciu v listoch rastlín. Pokiaľ sterylglukozidy nie sú počas výroby bionafty odstránené a dostávajú sa do finálneho produktu, môžu spôsobovať vážne poškodenie motorov, keďže spôsobujú upchávanie filtrov. Kvôli značnej precipitácii sterylglukozidov pri nízkych teplotách tento problém nastáva obzvlášť v chladných ročných obdobiach [5]. Našťastie, v genóme niekoľkých mikroorganizmov boli identifikované gény enzýmov, ktoré dokážu glykozidickú väzbu štiepiť. Dokonca bola potvrdená aj afinita týchto enzýmov ku robustným sterylglukozidom [2]. Keďže ide o gény archeónov, ktorých kultivácia mimo ich prirodzeného prostredia je mimoriadne náročná, v praxi je preferovaná rekombinantná produkcia. Najfrekventovanejším hostiteľom pre rekombinantnú expresiu prokaryotických génov vo všeobecnosti je mezofilná baktéria *Escherichia coli*. Aj napriek početným výhodám sa často stáva, že expresia rekombinantných génov v *E. coli* nie je úspešná. Dôvodov je niekoľko, no azda najčastejším je tvorba inklúznych teliesok, špeciálne v prípade termofilných génov. Existuje niekoľko techník, ktorými možno vyriešiť problém tvorby inklúznych teliesok [6]. No pre každý enzým je nutná samostatná optimalizácia.

V práci boli rekombinantne exprimované gény termofilných glukozidáz z viacerých arecheónov pomocou expresného systému *E. coli* + pET. Testovaná bola eliminácia tvorby inklúznych teliesok zmenou rôznych podmienok kultivácie a indukcie expresie. Po získaní optimálnych podmienok produkcie boli enzýmy izolované, purifikované a charakterizované. Na záver bola testovaná aktivita enzýmov voči sterylglukozidom v bionafte.

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

Literatúra

1. Johannes, T., M.R. Simurdiak, and H. Zhao, *Biocatalysis.* Encyclopedia of Chemical Processing, 2006: p. 101-110.
2. Aguirre, A., et al., *The production, properties, and applications of thermostable steryl glucosidases.* World J Microbiol Biotechnol, 2018. **34**(3): p. 40.
3. Breuer, M., et al., *Industrial methods for the production of optically active intermediates.* Angew Chem Int Ed Engl, 2004. **43**(7): p. 788-824.
4. Mate, D.M., et al., *The Pocket Manual of Directed Evolution.* 2017: p. 185-213.
5. Peiru, S., et al., *An industrial scale process for the enzymatic removal of steryl glucosides from biodiesel.* Biotechnol Biofuels, 2015. **8**: p. 223.
6. Gu, Z., et al., *Chromatographic Methods for the Isolation of, and Refolding of Proteins from, Escherichia coli Inclusion Bodies.* Protein Expression and Purification, 2002. **25**(1): p. 174-179.

Biochémia a mikrobiológia

DERIVÁTY KOLCHICINU A BODIPY PRO TERANOSTIKU A FOTODYNAMICKOU TERAPII NÁDORŮ

Jan Škubník[1]; Vladimíra Pavlíčková[1]; Silvie Rimpelová[1]; Ivana Křížová[2]; Michal Jurášek[3]; Pavel Drašar[3]; Tomáš Ruml[1]

[1]Ústav biochemie a mikrobiologie, VŠCHT Praha, Technická 3 166 28 Praha 6 - Dejvice

[2]Ústav biotechnologie, VŠCHT Praha, Technická 5 166 28 Praha 6 - Dejvice

[3]Ústav chemie přírodních látek, VŠCHT Praha, Technická 5 166 28 Praha 6 - Dejvice

skubnikj@vscht.cz

Přestože vývoj poznání v oblasti terapie rakoviny umožnil dnešním lékařům účinně bojovat s touto nemocí, rakovina stále zůstává vysoko ve statistikách úmrtí pacientů. Kromě rozvíjející se personalizované medicíny v praxi stále využíváme obecná chemoterapeutika, jako jsou například mitotické jedy zastavující buněčné dělení, které však často způsobují nepříjemné vedlejší účinky spojené s nízkou specifitou k nádorům. Protože však jsou i přes tyto problémy klinicky využívané a jejich užití je dlouhodobě ověřeno, tvoří základ pro výzkum nových terapeutických možností. Jedním z přístupů zkvalitňování klinických vlastností takových látek je jejich derivatizace. K molekule léčiva lze například připojit fragment zajišťující cílení do nádorů nebo jinou funkční molekulu, což je případ naší práce. Spojením antimitotické přírodní látky kolchicinu s fluorescenční značkou BODIPY lze vytvořit teranostické agens, které zajišťuje zobrazení a likvidaci nádoru najednou. Využitím fluorované BODIPY pak získáme látku vhodnou pro cílenou fotodynamickou terapii. Tyto úpravy kolchicinu se zdají být efektivní ve smyslu zlepšení terapeutického indexu kolchicinu, tedy selektivity k nádorům, a zároveň cytotoxicity obecně.

IN VIVO ZOBRAZOVANIE POMOCOU MAGNETICKEJ REZONANCIE A KVANTIFIKÁCIA MRI OBRAZOV NA ANIMÁLNOM MODELI NEURODEGENERÁCIE A TERAPIE

Martin Štosel, Marianna Maková, Tomáš Tvrdík, Ľubomír Melicherčík, Svatava Kašparová

Centrálne laboratória FCHPT STU Bratislava, Slovenská republika

stoselm@gmail.com

Úvod

Neurodegeneratívne choroby vrátane najrozšírenejšej z nich Alzheimerovej choroby predstavujú v súčasnej dobe vážny celosvetový sociálny a ekonomický problém. Zaraďujeme ich medzi chronické choroby, ktoré sa vyvíjajú v dlhom časovom úseku a úsilie vedcov sa upiera ku hľadaniu markerov skorých štádií týchto stavov. V tomto snažení zohrávajú významnú úlohu nové neinvazívne zobrazovacie techniky spolu s animálnymi modelmi, na ktorých sa snažíme simulovať skoré i pokročilé štádiá neurodegeneračných procesov a cieľom týchto štúdií je detailne porozumieť jednotlivým metabolickým, anatomickým a štrukturálnym zmenám v jednotlivých regiónoch v mozgu. Skoré štádiá neurodegenerácie sa prejavujú v oblasti mozgu, ktorá je zodpovedná za pamäť, učenie a orientáciu v priestore. Táto oblasť, nazývaná hipokampus sa vyznačuje mimoriadnou enzymatickou a neuronálnou aktivitou, a preto je pomocou magnetickej rezonancie na T2-vážených obrazoch kontrastne výrazne odlíšená od okolitého mozgového tkaniva. Tento mozgový región bol v našej štúdii predmetom skúmania a kvantifikácie volumetrickou metódou na modelovaných skorých štádiách neurodegenerácie na potkanoch aj s príslušnou terapiou.

Kavtifikácia – Volumetria

Volumetria je kvantifikácia MRI obrazov z hľadiska zisťovania zmien objemov jednotlivých regiónov mozgu, ktoré sú v MRI obrazoch kontrastne odlíšené. Segmentáciou príslušného regiónu, v našom prípade hipokampu sme kvantifikovali jeho objemové rozdiely v jednotlivých skupinách zvierat. Pričom sa porovnávali objemy hipokampov a mozgov v intaktnej skupine, v prvom meraní a následne sa hodnotili tieto objemy po druhom meraní v skupinách, ktorým boli podávané látky.

Výsledky a diskusia

Porovnaním objemov zo skupiny potkanov na začiatku experimentu a po podávaní D-galaktózy sme zistili, že objem hipokampu v skupine potkanov označenej ako D-galaktóza sa signifikantne nezmenil ($p<0.2$) na rozdiel od objemu mozgu, ktorý sa mesiac po podávaní D-gal zväčšil ($p<0.01$). Podotýkame, že zväčšenie objemu mozgu súvisí s celkovým zvýšením váhy zvierat, ktorá v tejto skupine, ktorej bola aplikovaná D-galaktóza (cukor) bola najvyššia. Teda zo snímok, v ktorých bol hipokampus jasne viditeľný sme vyhodnotili, že ku signifikantným zmenám v objeme mozgu dochádza. A získali sme signifikantnú zmenu, teda zmenšenie, pri porovnaní percentuálneho zastúpenia hipokampu v mozgu ($p<0.02$). Čo by mohlo znamenať, že s rastúcim mozgovým tkanivom objem hipokampu v porovnaní s mozgom atrofoval, teda sa degeneroval.

Pri skúmaní tretej skupiny, označenej ako druhá kontrolná skupina metformín, sa nepreukázali žiadne signifikantné zmeny v objeme hipokampu ($p<0.1$) a ani v porovnaní percentuálneho zastúpenia hipokampu v mozgu ($p<0.1$). Z čoho možno usudzovať, že metformín ako antidiabetikum používané na liečbu diabetu typu II nemá žiaden negatívny vplyv na mozgové tkanivá, a teda nie je jedným z dôvodov atrofie týchto tkanív. Zväčšil sa jedine objem mozgu ($p<0.03$) v dôsledku zvýšenia váhy zvierat.

Poslednou študovanou skupinou bola tzv. liečená skupina označovaná ako skupina D-galaktóza + metformín, pri ktorej sme sa snažili zistiť, či metformín ako antidiabetikum má protektívne účinky pri liečbe neurodegenerácie, teda či ochráni mozgové tkanivá pred atrofiou v počiatočných štádiách neurodegenerácie. Porovnaním údajov získaných pri kontrolných meraniach a po podaní látok D-galaktóza a metformín sme zistili, že dochšlo ku signifikantému zmenšeniu v objeme hipokampu ($p<0.05$) aj percentuálnom zastúpení hipokampu v mozgu ($p<0.03$). Tieto zmeny nám ukázali, že toto antidiabetikum nemá protektívne účinky pri liečbe neurodegenerácie. Je zaujímavé, že táto „neúčinnosť" metformímu sa nám preukázala aj v následnom spektroskopiskom *in vivo* meraní energetického metabolizmu v mozgu pomocou fosforovej ^{31}P MRS, kde sme zistili signifikantné zmeny, ktoré nastali vplyvom D-galaktózového modelu a tento liek ich v skupine D-galaktóza+metformín nedokázal zvrátiť. Tieto výsledky sme získali na základe párových testov, kde sme porovnávali ten istý mozog s navodemou patológiou so svojou vlastnou kontrolou.

Záver

Záverom konštatujeme, že v hore uvedenom modeli skorých štádií neurodegenerácie sa nám pomocou metformínu nepodarilo eliminovať mierne štrukturálne a metabolické zmeny spôsobené D-galaktózou a technika *in vivo* MRI spolu s MRS sa veľmi dobre osvedčila v študovaní týchto zmien.

ENZYMATICKÁ RECYKLÁCIA POLYETYLÉNTEREFTALÁTU

Bc. Juraj Ballek

Slovenská technická univerzita
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Ústav prírodných a syntetických polymérov
Oddelenie plastov, kaučuku a vlákien
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

ballek.juraj@gmail.com

Úvod

Polyetyléntereftalát je celosvetovo mimoriadne využívaným polymérnym materiálom, patriaci do skupiny polyesterov. Vďaka svojim vlastnostiam našiel uplatnenie najmä v obalovom a textilnom priemysle alebo ako konštrukčný plast. So zvyšujúcou sa spotrebou plastov sa kladie čoraz väčší dôraz na spracovanie odpadov z nich. Okrem tradičných spôsobov spracovania týchto odpadov je jednou z možností aj enzymatická recyklácia. Keďže niektoré mikroorganizmy, obsahujúce vhodné enzýmy, pri svojom bežnom metabolizme rozkladajú esterové väzby, výskum sa zameriava aj na enzymatický rozklad esterových väzieb polyetyléntereftalátu a iných polymérnych materiálov. Cieľom je depolymerizovať PET na monoméry do čo najvyššieho stupňa a takto získané monoméry využiť na opätovnú syntézu recyklovaného PET bez straty akýchkoľvek kvalitatívnych vlastností.

Pre pandémiu COVID-19 nebolo možné výskum uskutočniť v laboratóriu, preto je príspevok realizovaný ako literárna rešerš.

Experimentálna časť

Rozklad esterových väzieb PET spôsobuje LCC enzým, získavaný z kutikuly rastlín, najmä z lístia. Biochemickou úpravou tohto enzýmu boli pripravené rôzne mutácie pôvodného enzýmu, s cieľom zvýšiť špecifickú aktivitu enzýmu a tým dosiahnuť vyšší stupeň depolymerizácie.

Odpad z PET rôzneho pôvodu bol rozdrvený a následne podrobený pôsobeniu týchto enzýmov. Sledovala sa kinetika depolymerizácie, vplyv teploty a vplyv koncentrácie na priebeh depolymerizačnej reakcie. Následne sa zo získaných monomérov pripravili nápojové fľaše technológiou vstrekovacieho vyfukovania a sledovali sa fyzikálno-mechanické a optické vlastnosti takto recyklovaných výrobkov.

Výsledky a diskusia

Biochemickou úpravou LCC enzýmu bolo pripravených viacero mutácií s vyššou špecifickou aktivitou aj vyššou teplotnou stabilitou ako pôvodný enzým. Najúčinnejší enzým, označovaný ako WCCG, bol ďalej použitý pri sledovaní kinetiky depolymerizácie, vplyvu teploty a koncentrácie na priebeh depolymerizačnej reakcie.

Najvyšší stupeň depolymerizácie, a to až 90 %, bol dosiahnutý po 9 hodinách pri teplote 72 °C a koncentrácií 3 $mg_{enzým}/g_{PET}$. Ďalej už depolymerizácia neprebiehala.

Získané monoméry, kyselina tereftalová a etyléglykol, boli použité na opätovnú syntézu PET a vyfúknuté fľaše mali fyzikálno-mechanické a optické vlastnosti rovnaké ako pôvodný materiál, ktorý bol podrobený enzymatickej recyklácii.

Záver

Priebeh depolymerizácie do 90 % stupňa je sľubným predpokladom toho, že enzymatická recyklácia PET je vhodná ako alternatíva k tradičným spôsobom spracovania polymérnych odpadov. Navyše, priebieha pri oveľa nižších teplotách ako priemyselne bežne používaná termomechanická recyklácia. Používaný enzým sa získava z prakticky nevyčerpateľného zdroja – lístia, čiže finančné náklady na jeho získanie nie sú vysoké. Cieľ – „bottle to bottle“ recyklácia bez zhoršenia vlastností – je dosiahnutý. Predmetom ďalšieho výskumu však ostáva pomerne vysoké dávkovanie enzýmu.

Literatúra

[1] Tournier, V.; Topham, C.M.; Gilles, A. et al.: An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, Nature 580, 216–219 (2020)

SLEDOVANIE ÚČINKU INTERFERÓNU NA PRODUKCIU MHGF-68 NA NÁDOROVEJ BUNKOVEJ LÍNII S11E

Katarína Čulíková[1], Inez Romerová Ortizová[1], Karin Donátová[1], Richard Hodoši[1], Eva Nováková[1,2], Miroslava Šupolíková[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.

culikova.k@gmail.com

Úvod

Myší herpetický vírus 68 (MHV-68) je taxonomicky zaradený ako MuHV-4 do rodu *Rhadinovirus*, podčeľade *Gammaherpesvirinae*, čeľade *Herpesviridae* a radu *Herpesvirales*. MHV-68 bol izolovaný z prirodzeného hostiteľa *Myodes glareolus* v bývalom Československu [1] a je celosvetovo uznávaný ako významný model pre štúdium patogenézy ľudských onkogénnych gamaherpesvírusov [2, 3]. S11E je suspenzná B-bunková línia, získaná z lymfómu BALB/c myši po ročnej chronickej infekcii s vírusom MHV-68. Genóm MHV-68 sa nachádza v S11E bunkách v lineárnej aj epizomálnej forme [4]. Posledné štúdie o MHV-68 potvrdzujú, že vírus za určitých podmienok infekcie indukuje tvorbu látok pripomínajúcich rastové faktory (MHGF-68) asociovaných s myším herpetickým vírusom. Tieto látky MHGF-68 majú schopnosť meniť morfológiu transformovaných a nádorových buniek smerom k normálnemu fenotypu, a na druhej strane menia fenotyp normálnych buniek na transformovaný. Biologické aktivity MHGF-68 boli neutralizované antisérom proti MHV-68 a dvoma monoklonálnymi protilátkami proti glykoproteínu B (gB) MHV-68, čo potvrdilo ich vírusový pôvod [5].

Cieľom našich experimentov je sledovanie produkcie MHGF-68 na modeli nádorovej bunkovej línie S11E pôsobením myšieho interferónu (Mouse IFN β). Skôr ako pristúpime k tomuto cieľu, je potrebné si optimalizovať počet buniek, multiplicitu vírusu, ako aj množstvo (počet jednotiek) interferónu na nami vybraných adherentných bunkových líniách. Predtým ako použijeme IFN β na bunkovej línii S11E, stanovujeme prítomnosť vírusu MHV-68 v médiu z kultivácie S11E dodatočne infikovanej vírusom MHV-68 metódami SDS-PAGE a plakovou titráciou.

Experimentálna časť

Infekcia buniek vírusom MHV-68/4 a použitie interferónu. Na 96 jamkové platničky sme založili bunky BHK-21 a NIH3T3 s počtom 15 000 a 20 000 bb/jamku. V 1. experimente sme bunky infikovali vírusom MHV-68/4 s rôznou multiplicitou infekcie MI 0,0001; MI 0,01; MI 0,1 a MI 1. Po 24 hod. inkubácii sme bunky opracovali s riedeniami myšieho IFN β 1:10, 1:100 a 1:1000 (Mouse IFN β v 0,1% BSA; aktivita $3{,}12 \times 10^3$ U/µl). Pri 2. experimente sme bunky najprv opracovali s riedeniami myšieho IFN β, a následne infikovali vírusom MHV-68/4 s rôznou multiplicitou infekcie. Vplyv interferónu na zastavenie vírusovej infekcie sme sledovali v rôznych časových intervaloch mikroskopicky pozorovaním CPE. Experimenty sme ukončili po 72 hod. inkubácii s IFN β kolorimetrickým testom MTT na vyhodnotenie metabolickej aktivity buniek.

Test MTT. Z jamiek 96j platničky sme odsali médium a pridali roztok MTT (3-[4,5-dimetylazol-2-yl]-2,5-difenyltetrazolium bromid) (0,005g MTT rozpustený v 10ml PBS, 2% FBS). Bunky sme

inkubovali 2 hod., následne sme MTT odsali a rozpustili fialové kryštály formazánu v DMSO. Absorbanciu roztoku sme merali pri vlnovej dĺžke 570 nm.

Infekcia bunkovej línie S11E vírusom MHV-68/4. Suspenzné bunky S11E sme založili na 24 jamkovú platničku v počte 110 000 bb/jamku. S11E sme infikovali vírusom MHV-68/4 s multiplicitou infekcie MI 0,1; 0,5 a 1. V časových intervaloch 0, 24, 48, 72, 96 hod kultivácie sme z infikovaných buniek odobrali médium pre ďalšie analýzy.

Elektroforéza v polyakrylamidovom géli (SDS-PAGE). Metódou SDS-PAGE sme uskutočnili separáciu vírusových proteínov na základe ich molekulovej hmotnosti. Na gél sme nanášali vzorky médií z S11E odoberaných v rôznych časových intervaloch po infekcii MHV-68/4.

Plaková titrácia vzoriek médií z kultivácie buniek S11E po infekcii MHV-68/4. Bunky BHK-21 sme založili v počte 150 000 bb/jamku na 24 jamkových platničkách. Po 24 hod. kultivácii sme pridali vzorky médií, odobratých v rôznych časových intervaloch kultivácie S11E infikovaných MHV-68/4. Po 60 min. adsorpcii vzoriek médií S11E sme z buniek BHK-21 odsali médium, bunkovú jednovrstvu zaliali metylcelulózou a inkubovali 5 dní v termostate. Bunky sme farbili 0,5% roztokom kryštálovej violete. A následne sme vyhodnotili jeden z parametrov infekcie tj. počet plakov po dodatočnej infekcii buniek S11E vírusom MHV-68/4.

Záver

V našich experimentoch sa nám podarilo optimalizovať počet buniek, multiplicitu vírusu a riedenia myšieho interferónu β na dvoch adherentných bunkových líniach BHK-21 a NIH3T3. Výsledky zo svetelnej mikroskopie BHK-21 naznačili, že použitie IFN β malo výrazný vplyv na potlačenie vzniku cytopatického efektu vírusu MHV-68/4, keď sa bunky ešte pred infekciou opracovali IFN β. Ďalej môžeme konštatovať, že dodatočná infekcia bunkovej línie S11E, obsahujúcej genóm MHV-68, nemala vplyv na produkciu MHGF-68, ale potvrdila prítomnosť proteínu s veľkosťou približne 43 kDa. Výsledky z plakovej titrácie médií bunkovej línie S11E infikovanej vírusom MHV-68/4 nepotvrdili zvýšenie aktivity vírusu MHV-68/4, a v médiách bunkovej línie S11E neinfikovanej vírusom MHV-68/4 sa neprejavil CPE, čo pripisujeme latencii vírusu. Naše ďalšie experimenty budú zamerané na sledovanie vplyvu interferónu na produkciu MHGF-68 po dodatočnej infekcii bunkovej línie S11E vírusom MHV-68. Výsledky, ktoré prinesú naše štúdie, by mohli prispieť k charakterizácii látok MHGF-68.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou grantov VEGA 1/0061/18 a APVV-0621-12.

Literatúra

[1] Blaškovič, D.; Stančeková, M.; Svobodová, J.; Mistríková J.; Acta Virol. **1980**, 24(6), 468.

[2] Mistríková, J.; Rašlová, H.; Mrmusová, M.; Kúdelová M.; Acta Virol. **2000**, 44(3), 211-26.

[3] Mistríková J.; Briestenská K.; Acta Virol. **2020**, 64(2), 167-176.

[4] Usherwood, E. J.; Stewart, J. P.; Nash, A. A.; J. Virol. **1996**, 70, 6516-6518.

[5] Šupolíková, M.; Vojs Staňová, A.; Kúdelová, M.; Marák, J.; Zelník, V.; Golais, F.; Acta Virol. **2015**, 59(5), 418-422.

STAPHYLOCOCCUS AUERUS KONTAMINANT POTRAVÍN

Karin Herchlová, Petra Olejníková

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

k.herchlova@gmail.com

Úvod

Staphylococcus aureus sa prirodzene nachádza na pokožke a slizniciach u 30 % svetovej populácie. Stafylokoková enterotoxikóza (SFP) patrí medzi najbežnejšie ochorenia prenášané potravinami, ktoré boli kontaminované enterotoxínmi produkovanými kmeňmi *S. aureus*. Medzi kľúčové príznaky intoxikácie patria: nevoľnosť, bolesti a silné kŕče v bruchu, vracanie, hnačka, zvýšená teplota, chvenie a vyčerpanie. Najbežnejším zdrojom SFP sú spracovatelia potravín a priama konzumácia surového mlieka a mliečnych výrobkov [1].
V práci sme izolovali bakteriálne kmene z potravinových vzoriek pomarančovo-špenátového smoothie, nepasterizovaného kravského mlieka a čerstvého kravského syra.

Experimentálna časť

Na identifikáciu izolátov sme použili metódu selektívnych živných médií BaPa a MSA a metódu MALDI-TOF. Pomocou diskovej metódy sme pozorovali citlivosť izolátov voči cefoxitínu a mikrodulačnou metódou s využitím MIKROLATEST® MIC Staphy sme stanovili hodnoty MIC pre vybrané antibiotiká. Pomocou PCR metódy a sekvenovania sme určili Spa typ izolátov.

Diskusia a záver

Z vybraných vzoriek sme vyizolovali 16 izolátov, ktoré sme rodovo aj druhovo zaradili medzi kmene *S. aures*. Fenotypovo sme izoláty identifikovali pomocou selektívnych živných médií určených pre stafylokoky. Pre presnejšiu identifikáciu sme zvolili metódu MALDI-TOF. Pri diskovej metóde boli všetky izoláty citlivé voči cefoxtínu, pretože velkosť ich inhibičnej zóny bola v priemere od 23,5 do 35 mm. Citlivosť všetkých izolátov voči cefoxitínu sme zaznamenali aj pri mikrodilučnej metóde. Najvyšší počet rezistentných izolátov bol voči trimetoprim/sulfometoxazolu a naopak všetky izoláty boli citlivé aj voči linezolidu a ciprofloxacínu. Izoláty, ktoré vykazovali rezistenciu voči najvyššiemu počtu antibiotík pochádzali zo vzorky nepasterizovaného kravského mlieka. Za optimalizovaných podmienok PCR sme amplifikovali a následne vypurifikovali 8 produktov z izolátov získaných z čerstvého kravského syra. Po sekvenácii sme určili Spa typy izolátov S4 a S5, oba izoláty patrili do Spa typu t3626 s profilom repetícií 07-23-12-21-17-34-34-34-33. Pomocou programu RidomSpa sme zistili, že oba izoláty patria do rovnakého Spa typu, konkrétne t3626 s profilom repetícií 07-23-12-21-17-34-34-34-33, ktorý je veľmi zriedkavý. V databáze Spa Typov (RidomSpa, https://spaserver.ridom.de/) sa vyskytuje iba jeden izolát rovnakého Spa typu. Izolát má pôvod vo Fínsku, je klinickým izolátom a vykazuje rezistentnciu voči cefoxitínu, teda ide o MRSA.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektov: grant VEGA 1/0096/17 a APVV-16-0171.

Literatúra

[1] FETSCH, Alexandra. 2018. *Staphylococcus aureus as a Foodborne Pathogen.* In Current Clinical Microbiology Reports. [online]. s.88-96
Dostupné na internete: < https://sci-hub.tw/https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs40588-018-0094-x>

ŠTÚDIUM BIOAKTÍVNYCH LÁTOK MHGF-68 V PODMIENKACH *IN VITRO* NA 3D BUNKOVÝCH KULTÚRACH A *IN VIVO* NA MODELI LABORATÓRNYCH MYŠÍ

Karin Donátová[1], Martina Labudová[2], Eva Nováková[1,2], Katarína Čulíková[1], Richard Hodoši[1], Miroslava Šupolíková[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;

karin.donatova@gmail.com

Úvod

V posledných rokoch sú experimentálne výskumy s Myším herpetickým vírusom 68 (MHV-68) zamerané na štúdium rastovým faktorom podobných biologicky aktívnych látok, označovaných ako MHGF-68. Biologická aktivita MHGF-68 spočíva v schopnosti daných látok meniť morfológiu buniek. Pri transformovaných a nádorových bunkách, kultivovaných v prítomnosti MHGF-68, dochádza k zmene ich fenotypu na normálne netransformované bunky. Na druhej strane, fenotyp zdravých buniek nadobúda účinkom MHGF-68 transformovaný fenotyp [1]. Vzorky z kultivačného média buniek BHK-21 infikovaných MHV-68 boli podrobené frakcionácii s využitím bežných chemických a chromatografických postupov (extrakcia tuhou fázou na rôznych typoch stacionárnych fáz, FPLC Sephadex G15, RP-HPLC C18). Po spracovaní vzoriek MHGF-68 sme získali tri skupiny: i) frakcie s transformačnou aktivitou; ii) frakcie s aktivitou potláčajúcou transformovaný fenotyp; iii) frakcie, ktoré si zachovali obe aktivity [2]. Biologické aktivity MHGF-68 boli študované na rôznych bunkových líniách, na úrovni bunkovej proliferácie, zmien morfológie a cytoskeletárnych štruktúr buniek. Následne boli robené experimenty *in vivo* na atymických nahých myšiach, s cieľom pozorovať antiproliferatívny účinok MHGF-68 na rast xenografov, indukovaných cielenou subkutánnou infekciou nádorových buniek [3]. V súčasnosti sa náš výskum orientuje na testovanie vybraných frakcií MHGF-68 na 3D bunkových kultúrach – sferoidoch, ktoré predstavujú alternatívny model k *in vivo* experimentom. Sferoidy vytvárajú komplexné prostredie, v ktorom bunky nie sú limitované rastom v bunkovej jednovrstve, výsledkom čoho je vznik trojrozmernej bunkovej štruktúry. V porovnaní s bežne používanými 2D bunkovými kultúrami umožňujú adekvátnejšiu simuláciu podmienok prítomných v živom organizme, nakoľko sú schopné napodobňovať typické vlastnosti nádorového tkaniva, ako je hypoxia, angiogenéza, nekróza, či bunková adhézia. 3D bunkové kultúry tak nachádzajú uplatnenie predovšetkým v štúdiu invazívneho charakteru nádorov, ako aj pri vývoji protinádorových liečiv [4].

Cieľom našich experimentov bolo sledovanie antiproliferatívneho účinku vybraných frakcií MHGF-68 na rast sferoidov, pripravených z vybraných bunkových línií. A ďalším cieľom bolo sledovanie profylakticko-inhibičného účinku vybraných frakcií MHGF-68/8 a MHGF-68/5 na rast xenografov, na modeli nahých laboratórnych myší z kmeňa NMRI.

Experimentálna časť

Sledovanie antiproliferatívneho účinku MHGF-68 v podmienkach in vitro. Na prípravu 3D bunkových kultúr sme si zvolili nádorové bunkové línie Hepa1c1c7, H2 a nenádorovú fibroblastovú bunkovú líniu NIH3T3. Sferoidy boli pripravené metódou *liquid overlay*. Princípom tejto metódy je

prevrstvenie jamiek 96-jamkovej platničky (s konvexným dnom) neadhezívnym substrátom (1% agaróza), ktorý zabráni adhézii buniek na dno platničky, čo indukuje sformovanie trojrozmernej štruktúry. Na takto pripravené platničky sme založili vybrané bunkové línie, v množstve 10-tisíc buniek na jamku. Po vytvorení sferoidov sme začali s podávaním vybraných frakcií MHGF-68/5 a MHGF-68/8, ktoré sme riedili v pomere 1:100. Ako negatívnu kontrolu sme použili fyziologický roztok PBS. Frakcie MHGF-68/5 a MHGF-68/8 sme podávali v pravidelných intervaloch, každý druhý deň. V každom intervale sme sferoidy pozorovali pod mikroskopom Zeiss Axiovert 25 CFL (5x zväčšenie) a odfotili v programe AxioVision. Pokus sme ukončili po šiestich dávkach, t.j. v 15. deň experimentu. Na záver sme stanovili plochu každého sferoidu v pixeloch, pomocou programu Image J.

Sledovanie profylakticko-inhibičného účinku MHGF-68 v podmienkach in vivo. V našom experimente sme použili nahé laboratórne myši z kmeňa NMRI, na ktorých sme testovali frakcie MHGF-68/5 a MHGF-68/8. V priebehu prvých dvoch týždňov experimentu boli myšiam v pravidelných intervaloch (každé 3 dni) intravenózne podávané vybrané frakcie MHGF-68 v objeme 100 µl (riedené v pomere 1:100). Kontrolnej skupine myší bol podaný fyziologický roztok PBS (placebo) za rovnakých podmienok. Na 11. deň experimentu, t.j. po štyroch dávkach frakcií, sme myšiam subkutánne aplikovali nádorové bunky Hepa1c1c7 (300 000 bb / ľavá strana myši, 300 000 bb / pravá strana myši). Zároveň sme pokračovali s intravenóznym podávaním testovaných frakcií MHGF-68/5 a MHGF-68/8 až do ukončenia experimentu.

Záver

Predchádzajúce *in vivo* experimenty s MHGF-68 potvrdili schopnosť vybraných frakcií MHGF-68 potlačiť, alebo naopak podporiť bunkovú proliferáciu sprevádzanú tvorbou xenograftov u laboratórnych myší. S cieľom potvrdiť túto skutočnosť a získať ďalšie poznatky o biologických účinkoch MHGF-68 sme sa v našom experimente tentokrát zamerali na sledovanie profylakticko-inhibičného účinku frakcií MHGF-68/5 a MHGF-68/8 na rast xenograftov u nahých laboratórnych myší. Aj napriek profylaktickému podávaniu frakcií každý 3. deň, xenografty sa u myší vytvorili po cielenej subkutánnej aplikácii nádorových buniek. Pokračujúce podávanie frakcií však inhibovalo rast xenograftov. Po pravidelnej aplikácii frakcie MHGF-68/5 sme zaznamenali u niektorých myší spomalenie rastu xenograftov, pravdepodobne v dôsledku antiproliferatívneho účinku MGHF-68. Antiproliferatívny účinok frakcií MHGF-68/5 a MHGF68/8 sme potvrdili aj na 3D bunkových kultúrach - sferoidoch, pripravených z bunkovej línie Hepa1c1c7. V prípade použitia obidvoch frakcií sme pozorovali zmenšenie plochy jednotlivých sferoidov. Výsledky našich experimentov by mohli byť perspektívnym základom pre využitie nami testovaných látok MHGF-68 v nádorovej terapii ochorení asociovaných s herpetickými vírusmi.

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.; Acta Virol. **2015**, 59(5), 418-422.
[2] Vojs Staňová, A.; Šupolíková, M.; Koiš, P.; Golais, F.; Marák, J.; Zdrav. listy **2015,** 3(4), 110-114.
[3] Šupolíková, M.; Labudová, M.; Nováková, E.; Vojs Staňová, A.; Šišovský, V.; Golais, F.; Am J Biomed Life Sci **2018,** 6 (6), 127-131.
[4] Nunes, A. S.; Barros, A. S.; Costa, E. C.; Moreira, A. F.; Correia, I. J.; Biotechnol Bioeng. **2019**, 116, 206–26.

ALTERNATIVE ANTIMICROBIAL AGENTS COMBATING MICROBIAL INFECTIONS

Lukáš Grečko, Ján Víglaš, Petra Olejníková

Institute of Biochemistry and Microbiology, FCHPT STU in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

lukas.grecko@gmail.com

As bacterial resistance to commercially used antibiotics increases, a worldwide problem arises during the treatment of bacterial diseases. New antimicrobial compounds are often searched in the ranks of secondary metabolites of microorganisms. *Trichoderma* sp. is one of the opportunistic avirulent symbionts of plants with diverse production of secondary metabolites. Secondary metabolites are compounds that are not directly necessary for the growth of microorganisms, but may play the role as signalling molecules, building or defending components. One group of such compounds are non-ribosomal peptides. These are short biologically active peptides showing antimicrobial activity.

Our experimental work was focused on determining antimicrobial activity of secondary metabolites isolated from the environmental strain of the filamentous fungus *Trichoderma atroviride* O1. Secondary metabolites were isolated during cultivation of *T. atroviride* on two different nutrient media (SLA and PDA) in the circadian light regime and in the dark. Metabolites were isolated at different time points during the cultivation. Antimicrobial effects of isolated metabolites were subsequently tested using the microdilution method on model gram-positive and gram-negative bacteria, collection strains as well as multi-drug resistant isolates. We focused on the antimicrobial activity of the mixture of the secondary metabolites (extracted by ethyl acetate) and of one particular secondary metabolites group – peptaibols (extracted by ethanol).

Mixtures of secondary metabolites produced during cultivation on PDA nutrient medium in the circadian mode - day 3, 7 and 14 showed a higher inhibitory effect, mainly on the *S. aureus* collection strain. The susceptibility of the resistant isolate *S. aureus* was significantly lower. Also, gram-negative bacteria were less sensitive to the mixture of secondary metabolites, except *E. coli*, which was inhibited by 90% by the metabolites isolated after day 7 of the cultivation in the circadian regime on PDA nutrient medium. In addition to the total secondary metabolites, we determined the inhibitory effect of peptaibols. These had a more pronounced inhibitory effect on gram-positive bacteria, especially on the resistant *S. aureus* strain. 100% inhibition of the resistant *S. aureus* strain was observed in the presence of the mixture of peptaibols isolated after the cultivation day 8, 10 and 13 on PDA nutrient medium. Gram-negative bacteria were less sensitive to isolated peptaibols. It seems that these short 6-20 amino acid metabolites from *Trichoderma* sp. open a great opportunity in the fight against infections caused by multi-drug resistant bacteria (especially resistant staphylococci).

This work was supported by the STU grant for young scientists - Alternative agents for combating the microbial infections.

VÝVOJ PROTOKOLU PRE HODNOTENIE OČNEJ DRÁŽDIVOSTI A FOTOTOXICKÉHO POTENCIÁLU LIEČIV A ZDRAVOTNÍCKYCH POMÔCOK S VYUŽITÍM IN VITRO 3D REKONŠTITUOVANÉHO TKANIVOVÉHO MODELU ĽUDSKEJ ROHOVKY

Peter Pôbiš [1], Helena Kanďárová[1,2]

1. *Ústav biochémie a mikrobiológie, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*
2. *Centrum Experimentálnej Medicíny, SAV, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava*

xpobis@stuba.sk

Človek je po celý život vystavovaný slnečnému žiareniu. UV žiarenie je pre človeka potrebné kvôli syntéze vitamínu D, vplýva pozitívne na imunitu a využíva sa v liečbe niektorých kožných ochorení. Medzi akútne negatívne účinky však patrí spálenie kože a úpal. Orgány, ktoré sú najviac náchylné na poškodenie spôsobené slnečným žiarením sú, okrem kože, oči. Zatiaľ čo prenos svetla cez oko je základom jeho unikátnych biologických funkcií (riadenia zraku a cirkadiálneho rytmu), nadmerné ale najmä opakované vystavovanie rohovky a sietnice intenzívnemu slnečnému žiareniu predstavuje riziko a môže viesť k zápalu očných spojiviek, a časom k poškodeniu zraku a eventuálne k slepote (Roberts, 2001).

V poslednej dobe sa uvádza, že mnoho rôznych skupín liekov je aktivovaných slnečným žiarením a teda potenciálne môžu navodiť fototoxickú reakciu. Ak je tkanivo opakovane dráždené, môžu nastať zmeny v reakcii imunitného systému čo môže viest k vzniku fotoalergie a neskôr aj fotokarcinogenity. Akútna fototoxicita prebieha aj bez signifikantnej účasti imunitného systému a môže sa vyskytnúť u takmer každého jedinca, ak je látka s vysokým fototoxickým potenciálom prítomna v tkanive v dostatočnej koncentrácii a dávka UV a/alebo viditeľného svetla (VIS) je dostatočná na jej aktiváciu. V tejto reakcii chemikália absorbuje UV žiarenie, stáva sa aktivovanou a jej toxicita sa môže zvýšiť, najmä však nastáva oxidačný stres spôsobený radikálovými reakciami typu I a II a tieto efekty vedú k priamemu poškodeniu tkaniva. Poškodenie sa zväčša prejaví cytotoxicitou a/alebo spustením zápalovej kaskády (syntéza a uvoľnenie cytokínov včasnej imunitnej odpovedi napr. IL1-α, TNF-α atď.). Bez aktivácie UV/VIS žiarením môžu byť takéto látky aj v relatívne vysokých koncentráciách úplne inertné (Langner, 2010).

Fototoxický potenciál chemikálií je možné sledovať pomocou in vitro metódy validovanej a akceptovanej ako OECD TG 432. Táto metóda je založená na reakcii myšej fibroblastovej línie 3T3 na látku v prítomnosti a bez prítomnosti svetla. Používa sa napríklad na testovanie kozmetiky, pesticídov, ale aj farmaceutických prípravkov už viac ako 20 rokov. Nevýhoda tejto metódy je jej vysoká senzitivita a značné percento falošne pozitívnych výsledkov, ktoré boli reportované najmä farmaceutickým priemyslom (Wilcox et. al.). Ďalšou nevýhodou je obmedzená možnosť testovania vo vode nerozpustných látok, čo zasa predstavuje problém napríklad v oblasti testovania pesticídov a finálnych kozmetických prípravkov.

Vhodnou alternatívou k vysoko senzitívnemu (ale bohužiaľ menej špecifickému) modelu bunkovej línie myšacích fibroblastov bola pre topickú fototoxicitu navrhnutá metóda na 3D rekonštituovanom modely ľudskej pokožky (Liebsch et al.1998). Táto metóda je momentálne v procese retrospektívnej validácie a implementácie do testovacích smerníc OECD. Tento test je optimalizovaný na testovanie kožnej fototoxicity na pokožke. V oblasti akútnej očnej fototoxicity/fotoiritácie však zatiaľ nebola navrhnutá adekvátna metóda. Na tuto tému sme sa

zamerali na Centre Experimentálnej Medicíny SAV, kde sme v niekoľkých pilotných experimentoch overovali senzitivitu 3D rekonštituovanej rohovky (model EpiOcular OCL-200, MatTek, Slovensko) voči zvyšujúcim sa dávkam UV/VIS žiarenia. Dávky (3-15 J/cm^2) boli volené tak, aby boli dostatočne vysoké na aktiváciu fototoxických molekúl, avšak ešte nespôsobili cytotoxicitu v 3D modely. Cytotoxický efekt žiarenia sme merali pomocou MTT testu a analýzou prozápalového cytokínu IL-1α v médiu. V experimentoch sme nezaznamenali pokles životnosti až do najvyššej testovanej dávky žiarenia.

V ďalších experimentoch sme vystavili testovaný model typickým látkam z oblasti oftalmológie, zdravotníckych pomôcok a farmácie, u ktorých sme zisťovali potenciálnu cytotoxickú, ako aj fototoxickú odpoveď. Testovaný set sa skladal z roztokov na kontaktné šošovky, kvapiek na zvlhčenie očí a testovali sme aj očné kvapky s antiseptickým účinkom, ktoré sa používajú na liečbu nehnisavých zápalov spojoviek a rohovky. Protokol, ktorý sme použili spočíval vo vystavení modelu in vitro 3D rohovky EpiOcular testovaným latkám v objeme 100µL po dobu 18-24h. Model sme následne vystavili dávke 6 J/cm^2 UV/VIS žiareniu s pomocou solárneho simulátora SOL 500 s H1 filtrom (Hoenle, Nemecko). Paralelná, neožiarená časť experimentu slúžila ako kontrola pre určenie cytotoxicity, ktorá korešponduje s akútnou iritáciou (ISO 10993-23). Životnosť tkanív bola zhodnotená MTT testom a stanovili sme aj hodnoty IL-1α v médiu po expozícii.

Žiadna zo študovaných kontrolných látok nespôsobila v podmienkach testu pokles viability pod 50%, avšak u poslednej sledovanej látky sa zaznamenal čiastočný pokles viability. Tento výsledok je v súlade s tvrdením výrobcu, že prípravok môže spôsobiť miernu dráždivosť u citlivého oka. Pozitívnou kontrolou v teste bol Chlorpromazín,(antipsychotikum) ktorý je klasifikovaný ako fototoxická látka a používa sa ako pozitívna kontrola v OECD TG 432, ako aj v iných testoch fototoxicity.

Následne sme s novým protokolom testovali látku Cemtirestat (inhibítor aldózareduktázy), ktorá absorbuje v UV spektre a jej predpokladané využitie by mohlo byť v liečbe a prevencii diabetickej retinopatie a kataraktu. Túto látku sme testovali v dvoch koncentráciách a dvoch nezávislých pokusoch. Cemtirestat bol v oboch experimentoch klasifikovaný ako nefototoxický. Životnosť tkanivového modelu, ktorý bol vystavený tejto experimentálnej látke, bola porovnateľná s negatívnou kontrolou. Analýza IL-1α v médiu a TNF je ďalším krokom pri štúdii tejto látky.

Poďakovanie
Tento projekt bol podporený z projektu APVV: In vitro hodnotenie bio-kompatibility zdravotníckych pomôcok (ZP) a inovatívnych bio-materiálov pre ZP (APVV-19-0591) a projektu VEGA: Hodnotenie biologickej kompatibility zdravotníckych pomôcok (ZP) a inovatívnych materiálov pre výrobu ZP s využitím in vitro metód založených na 3D rekonštruovaných modeloch ľudského tkaniva. (VEGA 2/0153/20).

Literatúra

Roberts, J. E. Ocular phototoxicity. J. Photochem. Photobiol., B [Online] **2001**, 64, 2-3, 1011-1344. DOI: 10.1016/S1011-1344(01)00196-8 (prístupné Okt 27, 2020).

Lang, M. H.; Maibach, I.; Meier, L. E. Photocontact Dermatitis. In *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology* [Online], 3rd ed.; Krieger R., Eds.; Elsevier, 2010; pp 661-668. DOI: 10.1016/B978-0-12-374367-1.00024-0 (prístupné Okt 27, 2020).

Liebsch, M.; Traue, D.; Barrabas, C.; Spielmann, H.; Gerberick, G. F.; Cruse, L.; Diembeck, W.; Pfannenbecker, U.; Spieker, J.; Holzhütter, H. G.; Brantom, P.; Aspin, P.; Southee, J. Prevalidation of the Epiderm™ phototoxicity test. In *Alternatives to Animal Testing II*; Clark, D.G., Lisansky, S.G., Macmillan R. Eds.; COLIPA, Brussels, 1999, pp 160-167.

SLEDOVANIE BIOLOGICKEJ AKTIVITY MHGF-68 NA BUNKOVÝCH LÍNIÁCH V PODMIENKACH DYNAMICKEJ KULTIVÁCIE SYSTÉMOM LIVEFLOW

Richard Hodoši[1], Katarína Čulíková[1], Karin Donátová[1], Eva Nováková[1,2], Katarína Macková [3], Miroslava Šupolíková[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 akadémia vied, Centrum biovied, Ústav molekulárnej fyziológie a genetiky, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

hodosi3@uniba.sk

Úvod

V rámci experimentálneho výskumu boli na našom pracovisku objavené rastovým faktorom podobné látky asociované s myším herpetickým vírusom 68 (MHV-68), pomenované ako MHGF-68. Tieto látky boli získané infekciou buniek BHK-21 s vírusom MHV-68 o multiplicite infekcie (MOI) 0,01 a ich kultiváciou za nepermisívnych podmienok pre replikáciu vírusu, t.j. pri teplote 41°C [1]. Biologická aktivita MHGF-68 sa prejavila schopnosťou meniť morfológiu buniek t.j. normálny fenotyp na transformovaný, resp. potláčať transformovaný fenotyp nádorových buniek [1, 2]. Cieľom experimentov bolo sledovanie vplyvu látok MHGF-68 na proliferáciu buniek a zmenu cytoskeletárnych štruktúr v nádorovej bunkovej línii Hepa1c1c7 a normálnej bunkovej línii NIH3T3 v podmienkach klasickej stacionárnej kultivácie a v podmienkach dynamickej kultivácie pomocou prístroja LiveFlow (In-vitro Technologies). Hlavnou výhodou tohoto prístroja je možnosť simulovať rôzne tkanivá a zobrazovať bunky v reálnom čase. LiveFlow simuluje prostredie živého organizmu zabezpečením kontinuálneho prúdenia kultivačného média, s možnosťou presnej regulácie dávkovania testovanej látky. Výhodou oproti *in vivo* testovaniu je menšia časová a finančná náročnosť experimentov [3].

Experimentálna časť

Príprava látok MHGF-68. Bunky BHK-21 boli infikované s MHV-68 o multiplicite infekcie (MOI) 0,01 a kultivované 24 hod. pri teplote 41°C. Následne bolo médium z jednovrstvy zliate a vyčírené nízkootáčkovou centrifugáciou a použité na ďalšie štúdie.

Príprava frakcií MHGF-68. Frakcie MHGF-68, konkrétne MHGF-68/1 a MHGF-68/4, použité v našich experimentoch boli podrobené frakcionácii s využitím základných chemických a chromatografických postupov; separácia pomocou FPLC Sephadex G15 a elúcia pomocou redestilovanej vody.

Bunkové línie. V experimentoch sme použili adherentné fibroblastové bunkové línie Hepa1c1c7 a NIH3T3. Línia Hepa1c1c7 je stabilizovaná nádorová bunková línia izolovaná z hepatocelulárneho karcinómu myší. Línia NIH3T3 je derivovaná z myších embryonálnych buniek (ATCC® CRL1658™).

Statická kultivácia. V 24-jamkovej platničke sme založili bunky na sklíčka v koncentrácii 100 000 bb na sklíčko. Bunky sme kultivovali 24 hod. pri 37 °C a 5 % CO_2 . Následne sme pridali

frakcie MHGF-68/1 a MHGF-68/4 v riedení 1:100 a bunky s pridanými frakciami sme kultivovali po dobu 24, 48 a 72 hodín v termostate pri 37 °C a 5 % CO_2.

LiveFlow (dynamická kultivácia). Bunky sme založili na sterilné sklíčka s priemerom 20 mm v koncentrácii 100 000 buniek na sklíčko. Po 24 hodinovej kultivácii sme sklíčka s bunkami umiestnili do prístroja LiveFlow a pridali frakcie MHGF-68/1 a MHGF-68/4 v riedení 1:100. Rýchlosť prietoku média sme nastavili na 180 µl/min. Prístroj LiveFlow sme umiestnili do termostatu, a kultivovali pri 37 °C a 5 % CO_2 po dobu 24, 48 a 72 hodín.

Bunky po statickej a dynamickej kultivácii sme fixovali 4% roztokom paraformaldehydu a farbili fluorescenčnými farbivami DAPI (farbenie bunkových jadier) a Phalloidinom konjugovaným s Alexa Fluor 555 (farbenie aktínových filamentov). Pripravené preparáty sme pozorovali konfokálnym mikroskopom Leica TCS SP8 AOBS (Leica Microsystems, Germany). Na vyhodnotenie metabolickej aktivity buniek (tj proliferácie bb) sme použili MTT test (0,005g MTT rozpusteného v 1 ml PBS, 5 % FBS a PSA). Bunky sme umiestnili do termostatu a nechali inkubovať 2 hodiny. Následne sme MTT odsali a rozpustili fialové kryštály formazánu v DMSO. Absorbanciu roztoku sme merali pri vlnovej dĺžke 570 nm.

Výsledky a diskusia

Výsledky MTT testu naznačili, že účinok frakcie MHGF-68/1 na proliferáciu nádorových a normálnych buniek bol zanedbateľný v podmienkach dynamickej kultivácie systémom LiveFlow. V prípade statickej kultivácie buniek s frakciou MHGF-68/1 sme pozorovali výrazne zníženú proliferáciu buniek v porovnaní s kontrolnými bunkami bez pridanej frakcie. Frakcia MHGF-68/4 spôsobila mierny nárast proliferácie buniek v prípade obidvoch použitých bunkových línií.V podmienkach dynamickej kultivácie nádorovej bunkovej línie Hepa1c1c7 systémom LiveFlow sme pozorovali výrazné zmeny morfológie buniek a zmeny cytoskeletárnych štruktúr po pridaní frakcie MHGF-68/1. Bunky nadobudli vretenovitý tvar, v bunkách boli prítomné vysoko-organizované aktínové filamenty, usporiadané v celom objeme bunky a v cytoplazme sme pozorovali zvýšenú granuláciu. Pri statickej kultivácii Hepa1c1c7 s frakciou MHGF-68/1 sme podobné zmeny v cytoskelete buniek nepozorovali. Vysoko-organizované aktínové filamenty boli usporiadané po okrajoch bunky. Pri obidvoch typoch kultivácie sme pri bunkovej línii NIH3T3 ovplyvnenej frakciou MHGF-68/1 nepozorovali žiadne zmeny cytoskeletárnych štruktúr v bunkách.

Záver

Porovnaním statickej a dynamickej kultivácie bunkových línií ovplyvnených MHGF-68, môžeme predbežne konštatovať, že antiproliferatívny účinok MHGF-68/1 bol výraznejší v podmienkach statickej kultivácie. Na kvantitatívne stanovenie biologickej aktivity MHGF-68 je vhodnejšie použiť klasickú statickú kultiváciu buniek, čo potvrdzujú naše výsledky z MTT. Na štúdium kvalitatívnych zmien v bunkách (morfológia, cytoskelet) účinkom MHGF-68 sa zdá byť viac použiteľný systém LiveFlow. Tento dynamický systém je vhodnejší na optimalizáciu experimentov pred samotným testovaním látok *in vivo* na zvieratách, nakoľko simuluje podmienky v živom organizme kontinuálnym prúdením kultivačného média.

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.; Acta Virol. **2015**, 59(5), 418-422.

[2] Šupolíková, M.; Labudová, M.; Nováková, E.; Vojs Staňová, A.; Šišovský, V.; Golais, F.; Am J Biomed Life Sci **2018,** 6 (6), 127-131.

[3] In Vitro Technologies. IVTech Slr, products leaflet **2017**, 17-18.

LEVELS OF TRUNCATED TAU PROTEIN IN ANIMAL TRANSGENIC MODEL OF TAUOPATHY

Adela Tomíková[1,2], Marián Horváth[1,2], Martin Čente[2], Peter Filipčík[2]

[1]Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Department of Molecular Biology, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovak republic
[2]Slovak Academy of Sciences, Institute of Neuroimmunology, Laboratory of Molecular and Cellular Neurobiology, Dúbravská cesta 9, 845 10 Bratislava, Slovak republic

adela.tomikova@savba.sk

Introduction

Tauopathies represent a subclass of neurodegenerative diseases that are histopathologically characterized by accumulation of aggregates composed of tau protein. Neurodegenerative diseases remain a major public health problem due to the increase in life expectancy and growing number of new cases over the recent years. Alzheimer's disease (AD), as the most common neurodegenerative disease, affects 60-70% of patients suffering from this category of neurological condition [1]. Numerous studies and explorations have been done in order to understand the mechanisms of evolution of AD and finally to find some therapeutic possibilities. Atrophy of grey matter in AD patients is linked with accumulated β amyloid plaques and neurofibrillary tangles (NFTs) affecting the loss of neurons in the brain. In tauopathies including AD, the (NFTs) are built of paired helical filaments (PHF) that are formed of abnormally phosphorylated and truncated tau protein. This neuronal destruction and degeneration in the central nervous system leads to the progressive loss of cognitive functions [1-4].
Microtubule-associated protein tau is expressed in neuronal axons of central and peripheral nervous system. Its main role is to stabilize, assemble and promote polymerization of axonal microtubules. Tau protein is also involved in neuronal polarity. In neurons of AD patients, the physiological form of tau protein is converted to pathological insoluble form. This pathological form is then accumulated and forms the high-molecular protein aggregates. These insoluble filamentous aggregates of tau protein acquire toxic function [4].

In this project we focus on descriptive analysis of truncated tau protein levels in transgenic rat model of tauopathy (TG) and their association with phenotypic changes.

Experimental part

All experiments we performed using rat model of tauopathy expressing truncated tau protein (aa151-391,4R). Rat animal model, strain WKY72 exhibits strong tau-protein hyperphosphorylation mostly in pons, cerebral cortex, hippocampus and other parts of brain. For biochemical analysis 6 month old control and transgenic rats were used and fraction of sarkosyl insoluble tau (SiT) protein from pons of 6 months old TG rats was extracted. Isolated SiT fractions were used for protein detection by SDS-PAGE and Western Blot analysis (WB) using specific anti-tau antibodies. We quantified the WB signal using AIDA Biopackage software and obtained data were correlated with motoric phenotypic changes of TG animals using the Pearson correlation.

Results and discussion

Using AIDA Biopackage, we quantified the signals of the SiT in the brain to compare the load of high molecular aggregates among the truncated tau-expressing animals. In the first group of transgenic rats (TG1-TG8), we identified phenotypically impaired rat at the terminal stage of neurodegeneration (TG4) with the high level of insoluble tau protein. The rest of animals exhibited mild stage of neurodegeneration (Fig.1a). In the second group of animals (TG9-TG16) we also observed one motorically impaired rat (TG10), however, the remaining animals were in the mild stage of neurodegeneration as evaluated via phenotype test. In this group we registered also two non-symptomatic rats with a good physical conditions and very low level of insoluble tau protein (Fig.1b). The data analysis in a third group (TG17-TG23) revealed similar findings as the previous two groups (Fig.1c). All the quantifications and phenotype observations were analysed by Pearson test to calculate a correlation coefficient. The correlations between the level of insoluble tau protein and respective phenotype were always positive and in one case (animals TG9 -TG16) also statistically significant (r=0,7509; p=0,0114) (Fig.1b).

Finally, we can sum up, that sedentary transgenic rats at advanced stage of the disease (TG4, TG8 and TG10) exhibit excessive level of truncated tau protein in the pons, especially when compared to the rats who are still at the mild stage of the disease and do not exhibit significant neurobehavioral alterations.

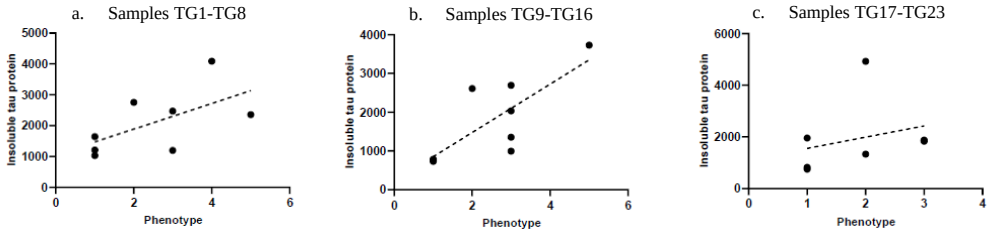


Figure 1: Correlation between the sarkosyl insoluble tau protein in pons and the phenotype of transgenic sedentary rats at 6 months of age.

Conclusion

The level of insoluble tau, a marker of neurodegeneration, reflects the different stages of neuropathology. We found that the WKY72 transgenic rats at advanced and terminal stage of neurodegeneration display a higher quantity of insoluble tau proteins in pons (Fig.1). The correlation analysis revealed positive association between observed phenotype and insoluble tau level. Our data suggest that higher level of insoluble tau protein is related to more impaired motoric phenotype in TG rats.

Acknowledges

This project was supported by research grants: VEGA 2/0076/18 and APVV-17-0668.

References

[1] Querfurth H. W., LaFerla F. M. N. Engl. J. Med. **2010**, 329-344
[2] Serrano-Pozo A., Frosch M. P., Masliah E. Cold Spring Harbor Perspectives in Medicine **2011**,1(1), a006189-a006189
[3] Goedert M., Spillantini M. G., Cairns N. J. Neuron **1992**, 8(1), 159-168
[4] Šimić G., Babić Leko M., Wray S. Biomolecules **2016**, 6(1), 6-6

URČOVANIE PODOBNOSTI PROTEÍNOVÝCH SIETÍ S VYUŽITÍM GRAFLETOV A MINKOWSKÉHO VZDIALENOSTI

Júlia Kubalcová a Martin Nehéz

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave
kubalcova.julia@gmail.com

Úvod

Proteíny (bielkoviny) patria medzi polymérne reťazce, ktoré pozostávajú z monomérov a vytvárajú rôzne štruktúry. Okrem toho v tele živých organizmov zohrávajú veľmi dôležitú úlohu. A keďže výskum zameraný na funkciu proteínov neustále rastie, veľa vedcov využíva rôzne metódy, medzi ktoré patrí aj vedecká disciplína nazývaná proteomika. Pomocou proteomických údajov môžeme získať informácie o mnohých aspektoch proteínových funkcií, ako sú proteínové interakcie, mutantné fenotypy, regulácia transkripcie a hľadanie rôznych anomálii, čo ma veľký význam napríklad v biomedicíne [2]. Okrem toho sa proteomika venuje aj štruktúre proteínov. Z hľadiska štruktúry, proteíny pozostávajú z jednotlivých makromolekúl vytvárajúce zhluky uzlov, medzi ktorými prebiehajú interakcie. Rozmiestnenie a vzťahy medzi jednotlivými molekulami vytvárajú vzájomne prepojenú sieť, ktorá sa zvykne nazývať aj sieť proteínových interakcií (v skratke SPI), detaily je možné nájsť v práci [3]. Analýzy vyžadujúce presné porovnanie medzi sieťami sú výpočtovo neriešiteľné, preto sa hľadajú nové, približné metódy. Jednou z metód, ktorá sa využíva najmä v bioinformatike, je modelovanie sieti proteínových interakcií pomocou teórie grafov. Graf (synonymum pre sieť) pozostáva z uzlov, pričom niektoré dvojice uzlov sú spojené hranou (hrana predstavuje interakciu medzi proteínmi). Príkladom grafov sú aj malé indukované podgrafy daného grafu, ktoré sa nazývajú graflety. Graflety sa dajú chápať ako malé stavebné časti väčších sietí [4].

Táto práca je zameraná na problém, ktorý sa týka určovania podobnosti proteínových sietí a s tým súvisiacu úlohu maximalizácie modifikovanej Minkowského vzdialenosti.

Teoretické výsledky

Minkowského vzdialenosť sa využíva pri výpočte vzdialenosti medzi dvoma vektormi $\bar{x}$ a $\bar{y}$ v normovanom vektorovom priestore dimenzie d a je definovaná vzťahom:

$$\boldsymbol{MINK}(\bar{\boldsymbol{x}}, \bar{\boldsymbol{y}}) = \left(\sum_{\boldsymbol{i=1}}^{\boldsymbol{d}} (|\boldsymbol{x_i} - \boldsymbol{y_i}|)^{\boldsymbol{p}} \right)^{\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{p}}} \quad (1)$$

kde p≥1 je reálna konštanta a d je prirodzené číslo. V prípade, aby platila trojuholníková nerovnosť pre 0< p <1, je potrebné použiť modifikáciu, vďaka ktorej by si daná miera (funkcia) zachovávala vlastnosť vzdialenosti. Kvôli tejto požiadavke uvedieme modifikáciu Minkowského vzdialenosti pre 0< p <1 v nasledujúcom tvare:

$$\boldsymbol{M_{modif.}}(\bar{\boldsymbol{x}}, \bar{\boldsymbol{y}}) = \sum_{\boldsymbol{i=1}}^{\boldsymbol{d}} (|\boldsymbol{x_i} - \boldsymbol{y_i}|)^{\boldsymbol{p}} \quad (2)$$

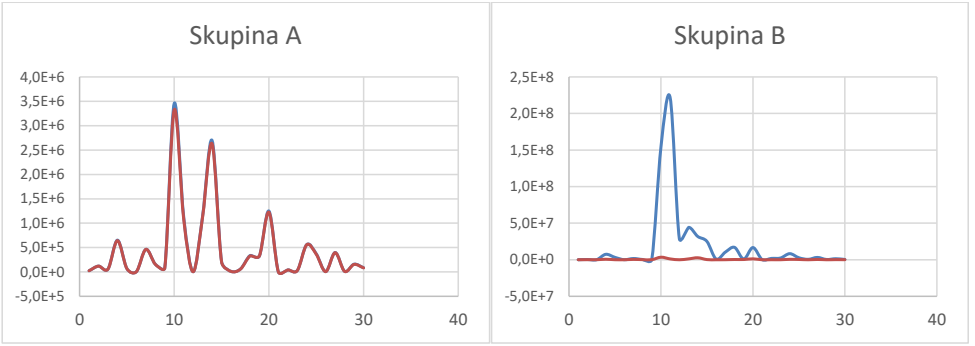
Z dôvodu požiadavky korektného výpočtu derivácií sme upravili vzťah (2) odstránením absolútnych hodnôt do tvaru:

$$\boldsymbol{Fp}(\bar{\boldsymbol{x}}, \bar{\boldsymbol{y}}) = \sum_{\boldsymbol{i=1}}^{\boldsymbol{d}} (\boldsymbol{x_i} + \boldsymbol{y_i})^{\boldsymbol{p}} \qquad (3)$$

Následne sme použili Langrangeovu metódu pre vzťah (3) s dvoma obmedzujúcimi podmienkami: $[\bar{x}] = 1$ a $[\bar{y}] = 1$, kde $[\bar{w}]$ označuje súčet všetkých zložiek vektora $\bar{w}$=(w_1, ..., w_d). Riešili sme vyššie uvedenú maximalizačnú úlohu. Po zderivovaní s využitím vzťahu (3) a následnej substitúcii sme našli maximum, ktorého hodnota je $d(2/d)^p$. Využili sme ju zisťovaní miery podobnosti.

Experimentálna časť

Prostredníctvom programov Excel a ORCA [1] sme rozdelili do 2 skupín (označených A a B) počítačovo vytvorené siete a s využitím vzťahu (2) sme ich porovnávali. V skupine A sa navzájom porovnávali iba náhodné geometrické grafy medzi sebou a v skupine B sa porovnával vždy jeden náhodný geometrický graf s Erdős–Rényiho grafom. Príslušné hodnoty pre skupinu A sa pohybovali v rozmedzí (0,5 ± 0,4), δ=80% a pre skupinu B (3,7 ± 0,2), δ=5,4%



Obr.1 Absolútne početnosti grafletov pre vybrané dvojice porovnávaných grafov v skupine A a B.

Záver

S cieľom nájsť novú mieru podobnosti pre porovnávanie proteínových sietí sme uvažovali o modifikovanej Minkowského vzdialenosti pre 0< p<1. Riešili sme optimalizačnú úlohu, pričom sa hľadalo maximum uvedenej funkcie. Riešením bola hodnota $d(2/d)^p$ a pomocou tohto vzťahu sme experimentálne overili schopnosť rozlíšiť dva druhy sietí. Volili sme p=0,5 a d=30 (počet grafletov). Dosadením týchto hodnôt do maxima, sme vypočítali hodnotu $\sqrt{2d}$≈7,75. Maximalizácia nám určuje rozsah hodnôt a vďaka vypočítanej hodnote maxima vieme určiť mieru podobnosti sietí. Ak sa hodnota pohybuje v blízkosti 7,75, tak siete sú "málo" podobné. V tomto prípade boli siete zo skupiny B menej podobné ako siete zo skupiny A.

Literatúra

[1] Hočevar, T.; Demšar, J. A combinatorial approach to graphlet counting. Bioinformatics. **2014**, 30(4), 559-565.

[2] Marcotte, M. E. Drug Discovery Today. BIOSILICO. **2004**, 2(1), 24-29.

[3] Nehéz, M.; Lelovský, M. A Graph Mining Perspective on Graphlet-Based Net Similarity. In 13th International Workshop on Knowledge Management. **2018**, 87-97.

[4] Pržulj, N.; Corneil, D.; Jurisica, I. Modeling interactome: scale-free or geometric? Bioinformatics. **2004**, 20(18), 3508-3515.

METABOLÓN CA IX V MENIACOM SA NÁDOROVOM MIKROPROSTREDÍ

Barbora Puzderová[1], Lucia Csáderová[1], Monika Baráthová[1]

[1]Virologický ústav, Biomedicínske centrum SAV, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava

puzderovabarbora@gmail.com

Úvod

Mikroprostredie nádorov je súčasťou procesu rastu a progresie nádorov. Zmena metabolizmu pevných nádorov a potreba regulácie intracelulárneho pH vedie k aktivácii signálnych dráh podporujúcich rast a metastázovanie nádorov. Proteíny zapojené do tvorby nádorového mikroprostredia majú značný potenciál pre rozvoj cielenej protinádorovej liečby [1]. S rýchlym rastom nádorovej masy dochádza k poklesu koncentrácie kyslíka, teda hypoxii [2]. V extracelulárnom prostredí dochádza tiež k vzniku acidózy. Na udržiavaní homeostázy medzi intracelulárnym a extracelulárnym prostredím sa zúčastňujú karbonické anhydrázy v kooperácii s transportnými proteínmi [3]. Medzi takéto proteíny zaraďujeme aj bikarbonátové transportéry, ktoré spolu s karbonickou anhydrázou IX (CA IX) vytvárajú tzv. transportný metabolón [4, 5]. Kolorektálny karcinóm je jedným z najrozšírenejších nádorových ochorení na Slovensku spájaných so zlou prognózou. U pacientov s nádorovým ochorením sa často vyskytujú sprievodné ochorenia, ktorých frekvencia s vekom rastie. Medzi najčastejšie komorbidity sa zaraďujú kardiovaskulárne ochorenia (KVS) [6]. Na liečbu týchto ochorení sa využívajú betablokátory, známe ako antagonisti β-adrenergných receptorov aktivovaných v odpovedi na stres. Použitie propranololu, neselektívneho antagonistu β1/β2 – adrenergných receptorov sa spája s lepšou prognózou pacientov [7, 8]. Preto je potrebné získať poznatky o vplyve betablokátorov na progresiu nádorov a na priebeh liečby nádorových ochorení. V liečbe nádorov sa stále viac do popredia dostávajú tiež prírodné látky, medzi ktoré patrí aj karnozín (β-alanyl-L-histidín).

Experimentálna časť

Počas experimentov sme používali bunkovú líniu HCT116 – epitelovú adherentnú bunkovú líniu odvodenú z kolorektálneho karcinómu. Na misky určené na kultiváciu adherentných buniek sme vysiali 1,5 x 10^6 buniek na jednu misku. Po kultivácii sme bunky lyzovali a centrifugovali pri 4°C, 12 minút pri 13 000 rpm. Koncentráciu proteínov sme stanovili použitím Pierce BCA Protein Assay. Proteíny rozdelené prostredníctvom SDS-PAGE sme blotovaním preniesli na polyvinylidénfluoridovú membránu (PVDF), ktorú sme značili primárnymi protilátkami NBCn1, CA IX a β – aktínom. Po premývaní sme membrány inkubovali s anti-myšou protilátkou (CA IX a β – aktín, a anti-králičou (NBCn_1) približne 1 hodinu. Na detekciu sme použili ECL detekčný systém. Pri lokalizácii proteínov sme použili PLA metódu (Proximity Ligation Assay), pričom sme do misiek s priemerom 35 mm sme umiestnili okrúhle sklíčka, na ktoré sme vysiali 1 x 10^6 buniek a kultivovali 24 hodín v normoxických a hypoxických podmienkach (1 % O_2). Bunky sme značili protilátkami voči NBCn_1 a CA IX (M75), ktorých interakciu sme analyzovali konfokálnym mikroskopom Zeiss LSM 510 Meta. S cieľom lepšie simulovať podmienky nádorovej masy sme pripravili trojrozmerné kultúry, multicelulárne sferoidy. Tieto 3D systémy boli vytvorené z bunkových línií HCT116, bunkovej línie HCT116^{P50} dlhodobo kultivovanej v prítomnosti propranololu a bunkovej línie HCT116$^{5\text{-}FU}$ rezistentnej na 5-fluorouracil formou visiacich kvapiek. Bunková línia HCT116^{P50} bola

pripravená postupným zvyšovaním koncentrácie propranololu v buniek HCT116 až na 50 μM. Podobne sme postupovali pri príprave bunkovej línie $HCT116^{5\text{-}FU}$, adaptáciu na 5-fluorouracil sme uskutočnili postupným zvyšovaním koncentrácie až na 15 μM. Sferoidy vytvorené vo visiacich kvapkách sme preniesli do platničiek na kultiváciu sferoidov, kde boli kultivované 5 – 7 dní s propranololom (50 μM), karnozínom (20mM) a ich kombináciou. V čase kultivácie sme sledovali zmeny tvaru a veľkosti. Prostredníctvom imunofluorecenčného značenia sme detegovali prítomnosť CA IX a $NBCn_1$ v rezoch sféroidov pripravených z bunkových línií HCT116 a $HCT116^{P50}$.

Výsledky a diskusia

V prvom kroku našej práce sme overili prítomnosť a expresiu proteínu CA IX a bikarbonátového transportéra NBCn1 v kolorektálnej bunkovej línii HCT116. Použitím western blot analýzy sme detegovali zvýšenú expresiu CA IX v hypoxických podmienkach v porovnaní s normoxiou. Porovnaním vzoriek kultivovaných v normoxii a hypoxii pozorujeme zvýšenú expresiu bikarbonátového transportéra $NBCn_1$ v hypoxických podmienkach. Na detekciu tvorby transportného metabolónu CA IX – $NBCn_1$ sme použili metódu PLA, ktorá umožňuje in situ detekciu proteínov a ich interakcií s vysokou špecifickosťou a citlivosťou. Imunofluorescenčná metóda potvrdila výrazný signál proteínu CA IX v hypoxických podmienkach v porovnaní s normoxiou. Detegovali sme interakciu medzi proteínom CA IX a transportérom $NBCn_1$ ako PLA signál v hypoxickej vzorke prostredníctvom konfokálnej mikroskopie. V 3D modeli sféroidov vytvorených z bunkových línií HCT116, $HCT116^{P50}$ a $HCT116^{5\text{-}FU}$ sme zaznamenali zmeny po ovplyvnení propranololom, karnozínom a ich kombináciou. Efekt propranololu bol zosilnený pri kombinovanom pôsobení propranololu a karnozínu vo všetkých troch bunkových líniách. Najväčší vplyv na 3D model sféroidov mala kombinácia propranololu a karnozínu, a to aj v prípade sferoidov vytvorených z rezistentnej bunkovej línie $HCT116^{5\text{-}FU}$. Táto situácia nám simuluje vplyv β-blokátora propranololu používaného v bežnej praxi na bunky rezistentné voči 5-fluorouracilu, ktorý je bežne používaným chemoterapeutikom.

Záver

V našich experimentoch sme overili prítomnosť a expresiu proteínu CA IX a bikarbonátového transportéra NBCn1 v bunkovej línii HCT116. Zaznamenali sme vplyv hypoxie na zvýšenie hladiny proteínu CA IX aj bikarbonátového proteínu $NBCn_1$. Tvorbu transportného metabolónu CA IX – NBCn1 v bunkovej línii HCT116 sme detegovali prostredníctvom PLA metódy, ktorá umožňuje in situ detekciu proteínov a ich interakcie. Optimalizovali sme metódu tvorby multicelulárnych sféroidov ako bunkového modelu, ktorý lepšie odráža nádorové mikroprostredie. Zistili sme, že kombinácia propranololu a prírodnej látky karnozínu má výrazný vplyv aj na sféroidy tvorené z buniek rezistentných na 5-fluorouracil.

Literatúra

[1] Parks, S.; *et al*. Nat. Rev. Cancer. 2013, 13, 611 – 623.
[2] Höckel, M.; Vaupel, P. J. Natl. Cancer Inst. 2001, 93(4), 266 – 276.
[3] Becker, H. M. Br. J. Cancer. 2019, 122, 157–167.
[4] Morgan, P. E.; *et al*. Am. J. Physiol.: Cell Physiol. 2007, 293(2), 738 – 748.
[5] Svastova, E.; *et al*. J. Biol. Chem. 2012. 287(5), 3392 – 3402.
[6] Keramida, K.; *et al*. J. Gastrointest. Oncol. 2019, 10(4), 797 – 807.
[7] Barron, T. I.; *et al*. J. Clin. Oncol. 2011, 29(19), 2635 – 2644.
[8] Masur, K.; *et al*. Cancer Res. 2001, 61(7), 2866 – 2869.

FENOTYPICKÁ A BIOCHEMICKÁ CHARAKTERIZÁCIA ZVIERACIEHO MODELU TAUOPATIE POD VPLYVOM VYTRVALOSTNÉHO TRÉNINGU

Marián Horváth[1,2], Adela Tomíková[1,2], Martin Čente[1], Peter Filipčík[1]

[1]Neuroimunologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 845 10 Bratislava 45, Slovenská republika
[2]Katedra molekulárnej biológie, PriF UK, Mlynská dolina, Ilkovičova 6,842 15 Bratislava 4, Slovenská republika

marian.horvath@savba.sk

Úvod

Tau proteíny sú vysoko rozpustné a bežne sa vyskytujú v neurónoch, kde plnia funkciu stabilizácie mikrotubúl, hlavne v axónoch [1]. Ľudský tau proteín patrí medzi proteíny asociované s mikrotubulami (MAPT) a je kódovaný génom, ktorý sa nachádza na 17. chromozóme a skladá sa zo 16 exónov. V ľudskom CNS je možné identifikovať 6 izoforiem proteínu tau, ktoré vznikajú alternativnym splicingom. Chyby v alternatívnom splicingu prispievajú k neuropatologickým procesom [98]. Tau vo svojej natívnej konformácii nevykazuje žiadnu tendenciu k zhlukovaniu, avšak jeho agregácia do párových špirálových vlákien [2] a neurofibrilárnych klbiek je charakteristickým znakom tauopatií – pomerne rozsiahlej skupiny neurodegeneračných chorôb.

Vzťahom medzi fyzickou aktivitou a neurodegeneráciou sa zaoberalo mnoho epidemiologických štúdií, ktoré sa zhodujú v tom, že fyzická aktivita môže zlepšiť výkon v kognitívnych testoch a tiež spomaliť progresiu kognitívneho úpadku [3]. Napríklad osoby, ktoré sú vysoko fyzicky aktívne majú o 38 % nižšie riziko kognitivneho úpadku. Navyše ľudia, ktorí cvičia mierne až stredne intenzívne, dosahujú významné zníženie rizika neuropatogenézy, a to až o 35 % [4].

V našom projekte sme sa sústredili na charakterizáciu zvieracieho modelu Wistar-Kyoto 72, ktorý exprimuje ľudský skrátený 4R tau (151-391) navrhnutý na základe štruktúry tau z mozgov pacientov so sporadickou AD. Prejavuje sa u nich skrátená dĺžka života a poruchy motorických funkcií [5].

Experimentálna časť

Samce potkanov Wistar-Kyoto, transgénne aj „wild-type“, boli v troch mesiacoch života rozdelené do dvoch skupín – trénovanej a kontrolnej „sedentárnej“. Zvieratá boli každý týždeň vážené. Trénované zvieratá boli počas 12 týždňov vystavené vytrvalostnému tréningu podľa modifikovaného protokolu [6].

Zvieratám bol po skončení tréningového režimu pozorovaný a kvantifikovaný profil únikového odťahovacieho reflexu zadných končatín. Následne im bolo odobrané mozgové tkanivo – „pons Varoli“, ktoré bolo podrobené biochemickej analýze.

Z odobraného tkaniva bola izolovaná celková frakcia a v „sarkozyle nerozpustná“ frakcia tau proteínu. Získaný proteínový extrakt bol podrobený biochemickej analýze pomocou SDS-PAGE a Western blottingu. V experimentoch sme použili protilátky detegujúce celkovú frakciu tau (DC25) a hyperfosforylovaný tau, ktorého prítomnosť indikuje tauopatiu.

Výsledky a diskusia

Fenotypická charakterizácia

U zvierat transgénnej línie so silnou indukciou expresie skrátenej izoformy tau sa nepreukázal silný efekt cvičenia na progresiu choroby. Tréningový režim viedol k zníženiu hmotnosti v porovnaní s kontrolami v rôznych štádiách neurodegenerácie. Zrejme z tohto dôvodu nekorelovala hodnota fenotypického skóre s ich poslednou zaznamenanou hmotnosťou. Vylúčenie zvierat v terminálnom štádiu ochorenia z kohorty cvičiacich zvierat (čo bolo nevyhnutné vzhľadom k ich zdravotnému stavu) sa ukázalo ako limitujúce pri interpretácii tohoto výsledku.

Biochemická analýza

Western blotting rozpustnej frakcie tau s použitím protilátky detegujúcej celkové tau odhlalil variabilnú expresiu posttranslačne modifikovaných foriem tau proteínu medzi zvieratami v rôznych štádiách ochorenia. Signál z membrány bol kvantifikovaný a bola vypočítaná 9,5 násobná nadexpresia skrátenej izoformy tau v tomto tkanive. U potkanov línie WKY72 začína proces akumulácie patologických zhlukov tau práve v mozgovej oblasti Pons Varoli.

Záver

Z nameraných hodnôt vyplýva, že i keď vytrvalostný tréning mohol zmierniť chronický zápal u transgénnych zvierat, tento efekt sám o sebe nestačí na zmiernenie progresie choroby. I keď sa fyzická aktivita javí ako sľubná možnosť pre nefarmakologickú terapiu Alzheimerovej choroby a ďalších tauopatií, na dôkladné preskúmanie tohto fenoménu budú potrebné ďalšie štúdie.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantov VEGA 2/0076/18 a APVV-17-0668.

Literatúra

[1] Folch J., Petrov D., Ettcheto M., Abad S., Sánchez-López E., García M.L., Olloquequi J., Beas-Zarate C., Auladell C., Camins A., Neural Plast. **2016**, p. 1-15

[2] Kidd M. Nature **1963,** 197(4863), p. 192-193

[3] Winchester J., Dick M.B., Gillen D., Reed B., Miller B., Tinklenberg J., Mungas D., Chui H., Galasko D., Hewett L., Cotman C.W. Arch Gerontol Geriatr. **2013,** 56(1):96-103

[4] Sofi F., Valecchi D., Bacci D., Abbate R., Gensini G.F., Casini A., Macchi C. J. Intern. Med. **2011,** 269(1), p. 107-117

[5] Zilka N., Korenova M., Kovacech B., et al. Acta Neuropathol **2010,** 119(6), p. 679-687

[6] O'Callaghan R. M., Ohle R., Kelly Á. M. Behav. Brain Res. **2007,** 176(2), p. 362-366

Biotechnológia a fermentačná technológia

EVOLUČNÉ INŽINIERSTVO PHA PRODUKUJÚCICH BAKTÉRIÍ *HALOMONAS HALOPHILA*

Bc. Terézia Ikrényiová, doc. Ing. Stanislav Obruča, Ph.D.

Fakulta chemická VUT v Brne, Ústav chemie potravin a biotechnologií, Purkyňova 464/118, Královo Pole, 61200, Brno, Česká republika

teres.ikrenyiova@gmail.com

Úvod

Plasty boli donedávna známe len ako výrobky z ropy a jej derivátov. Postupne sa stali náhradou tradičných materiálov a využívame ich dodnes [1]. Dopyt po nich neustále narastá, keďže sú všestranne využiteľné. Dôsledkom toho, že sa len veľmi pomaly rozkladajú, nastávajú ekologické problémy pri ich skládkovaní alebo po ich spaľovaní.

Riešením je nahradenie konvenčných plastov biodegradovateľnými. Biodegradovateľné polyméry vznikajú často dôsledkom deficitu rastových prvkov pri dostatočnej koncentrácii uhlíka v bunkách mikroorganizmov. Zabezpečujú úschovu uhlíka a energie, a tak sa mikroorganizmy chránia pred prípadnou zmenou podmienok prostredia. Medzi biodegradovateľné polyméry patria aj polyhydroxyalkanoáty [2]. Baktéria *Halomonas halophila* je schopná syntetizovať tento prírodný polyester vo forme poly-3-hydroxybutyrátu. Vznik kopolyméru poly(3HB-*co*-3HV) je možné docieliť s použitím vhodnej koncentrácie kyseliny valérovej pri kultivácii. Metódami evolučného inžinierstva sa dosiahne menší inhibičný účinok a prípadne vyššie zastúpenie 3-hydroxyvalerátu (3HV) v kopolymére. Aplikáciou stresového faktoru v laboratórnych podmienkach je možné docieliť, že adaptované organizmy budú odolnejšie voči stresu, a teda vhodnejšie pre priemyselné využitie [3].

Podľa pomeru 3HB a 3HV má výsledný polymér rozdielne vlastnosti. PHB je neohybný a krehký materiál, ktorý je ťažké previesť do kryštalickej podoby. 3HV dodáva vzniknutému kopolyméru P(3HB-*co*-3HV) väčšiu ohybnosť, tuhosť a vzrast predĺženia (materiálu) [4].

Experimentálna časť

Aby bol dosiahnutý vyšší obsah 3HV v kopolymére poly(3HB-*co*-3HV), boli v experimentálnej časti uskutočňované kultivácie s cieľom adaptovať baktérie *Halomonas halophila* na substrát kyselinu valérovú,. Pred samotným evolučným experimentom boli najskôr realizované viaceré kultivácie v dôsledku nájdenia vhodného substrátu (a jeho koncentrácie) pre baktérie *Halomonas halophila*. Využívaná bola samostatne kyselina valérová ako prekurzor 3HV pre bakteriálne bunky, ale aj v spojení s glukózou, pyruvátom sodným, propionátom sodným a glycerolom. Kultivačné podmienky boli optimalizované, pretože kyselina valérová má zároveň inhibičný efekt na rast buniek. Kyselina valérová bola v prvej kultivácii pridávaná ihneď do minerálneho produkčného média, v ďalších kultiváciách až po uplynutí 24 hodín od začatia kultivácie. Taktiež bola pozmenená pri jednotlivých kultiváciách jej koncentrácia.

Výsledky a diskusia

Bolo zistené, že využitie kyseliny valérovej ako zdroj uhlíka pre bakteriálne bunky bude postačujúce. Ďalšie vyššie spomínané substráty nebolo potrebné počas evolučných experimentov pridávať navyše do produkčného média.

Po kultivácii s kyselinou valérovou ako substrátom pre baktérie bolo zistené, že jej vyššie koncentrácie ako 3 g/l nevedú k produkcii dostatočnej koncentrácie PHA. Pri veľmi nízkych koncentráciách kyseliny valérovej 0,1 g/l a 0,5 g/l bol obsah 3HV v PHA nízky. Vyhovujúca koncentrácia tohto prekurzoru, pri ktorej bunky vykazujú dostatočnú produkciu PHA, je 3 g/l. Taktiež bolo zistené, že kyselina by mala byť pridaná až po 24 hodinách kultivácie v minerálnom produkčnom médiu. Bunky sú už takmer v stacionárnej fáze a inhibičný efekt kyseliny má na nich menší vplyv, čo navýši množstvo utilizovaných PHA.

V práci sú aj porovnávané pôvodné kmene baktérie *Halomonas halophila* s kmeňmi, ktoré boli adaptované na kyselinu valérovú. Nárast kolónií bol pozorovaný pri nižších koncentráciách kyseliny 1 g/l, 2 g/l (okrem riedenia kultúry 10^{-1}) a 3 g/l. Koncentrácie kyseliny 5 g/l a 7g/l boli pre baktérie inhibujúce. Bol potvrdený predpoklad, že u adaptovaných kmeňov baktérií dochádza k lepšej utilizácii kyseliny valérovej a jej väčšej inkorporácie do kopolyméru, ako u pôvodných kmeňov (bolo zistené, že vyšší obsah 3HV v kopolymére bol dosiahnutý u adaptovaných kmeňov).

Z výsledkov práce vyplýva, že u adaptovaného kmeňa označeného ako B bol obsah 3HV v kopolymére 20,24 mol. %. U pôvodných kmeňov bol pri použití rovnakej koncentrácie kyseliny zistený obsah 3HV v kopolymére len 6,74 mol. %.

Záver

Práca dokazuje, že evolučné inžinierstvo je nástroj, ktorý má potenciál pre zlepšenie produkčných vlastností *Halomonas halophila*, a to nielen v zmysle navýšenia výťažku, ale tiež vylepšenia materiálových vlastností pripravených materiálov. Vyšší obsah 3HV v kopolymére by zmenil jeho výsledné vlastnosti a zabezpečil tak lepšie využitie v niektorých priemyselných procesoch a odvetviach. PHA ako prírodné polyestery by mohli nahradiť konvenčné plasty. Nepredstavovali by tak hrozbu pre životné prostredie a boli by rozkladané neenzymaticky alebo enzymaticky pomocou extracelulárnych enzýmov mikroorganizmov.

Literatúra

[1] MÚDRY, Michal. *Ecoplast from Slovakia*. Strojárstvo/Strojírenství. Žilina: MEDIA/ST, 2013, 17(4), 110-111 [cit. 2020-10-07]. ISSN 1335-2938. Dostupné tiež z: http://www.floowie.com/sk/citaj/1378047803515ad8c7e031c/#/strana/113/zvacsenie/100/

[2] SIMON-COLIN, Christelle, Gérard RAGUÉNÈS, Joelle COZIEN a Jean G. GUEZENNEC. *Halomonas profundus sp. nov., a new PHA-producing bacterium isolated from a deep-sea hydrothermal vent shrimp.* Journal of Applied Microbiology. 2008, 104(5), 1425-1432 [cit. 2020-10-07]. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2007.03667.x. ISSN 1364-5072. Dostupné tiež z: http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2672.2007.03667.x

[3] PAGE, Wiliam J., Janet MANCHAK a Brent RUDY. *Formation of Poly(Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) by Azotobacter vinelandii UWD.* Applied and enviromental mikrobiology. Department of Microbiology, University of Alberta, Canada: American Society for Microbiology, 1992, 9(58), 2866-2873 [cit. 2020-10-07]. ISSN 00992240. Dostupné tiež z: https://aem.asm.org/content/aem/58/9/2866.full.pdf

[4] KOURMENTZA, Constantina, Jersson PLÁCIDO, Nikolaos VENETSANEAS, Anna BURNIOL-FIGOLS, Cristiano VARRONE, Hariklia N. GAVALA a Maria A. M. REIS. *Recent Advances and Challenges towards Sustainable Polyhydroxyalkanoate (PHA) Production*. Bioengineering. 2017, 4(4) [cit. 2020-10-07].. DOI: 10.3390/bioengineering4020055. ISSN 2306-5354. Dostupné tiež z: http://www.mdpi.com/2306-5354/4/2/55

KONŠTRUKCIA VEKTOROVÉHO SYSTÉMU PRE PRÍPRAVU KYSELINY PUNIKOVEJ KVASINKOU *RHODOSPORIDIUM TORULOIDES*

Gabriela Jeleňová[1,2], Roman Holič[2], Peter Gajdoš[1], Milan Čertík[1]

[1]Ústav biotechnológie, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
[2]Ústav biochémie a genetiky živočíchov CBv SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

gabriela.jeleňová@gmail.com

Úvod

V poslednom čase je veľká pozornosť venovaná tukotvorným kvasinkám, ktoré dokážu vo veľkom množstve syntetizovať lipidy a zaujímavé lipofilné metabolity. Jedným z takýchto kmeňov je aj kvasinka *Rhodosporidium toruloides*. Táto kvasinka môže akumulovať až 70 % lipidov v bunke, primárne vo forme triacylglycerolov, v ktorých najhojnejšími mastnými kyselinami sú kyselina olejová a linolová. Okrem významnej produkcie mikrobiálnych lipidov je kvasinka *R. toruloides* schopná prirodzene tvoriť aj vysoké koncentrácie karotenoidných pigmentov[1].

Cieleným zásahom do genómu kvasiniek je možné docieliť produkciu rôznych biologicky aktívnych látok, ktoré zvyčajne kvasinka nevie produkovať. Integrácia génov do priemyselne dôležitých druhov kvasiniek nie je taká efektívna, ako je to u modelových mikroorganizmov *Saccharomyces cerevisiae* alebo *Schizosaccharomyces pombe*. Nedávna genetická štúdia uskutočnená na kvasinke *R. toruloides* však viedla k príprave mutanta v géne *KU70*, ktorý umožňuje cielenú integráciu DNA do požadovaného miesta v genóme tejto kvasinky. Tento mutantný kmeň dnes tvorí základ pri príprave kmeňov *R. toruloides* preferujúcich homologickú rekombináciu[2].

Práca sa zameriava na prípravu kyseliny punikovej (PuA), ktorá má priaznivé účinky na zdravie ľudí. Táto nezvyčajná kyselina sa nachádza v semenách granátového jablka, kde olej obsahuje až 80% PuA. Z granátového jablka bol izolovaný a charakterizovaný gén *PgFADX*[3] zodpovedný za tvorbu PuA. Prvým krokom práce je konštrukcia vhodného vektorového systému pre prípravu transformantov *R. toruloides* tvoriacich PuA.

Experimentálna časť

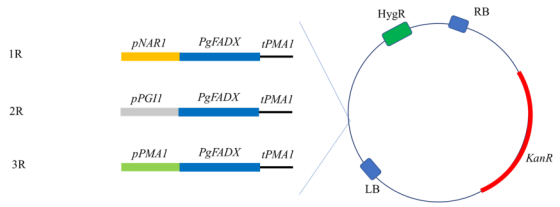
V prvom kroku sme si navrhli primery a amplifikovali kazetu obsahujúcu gén *NatMX*. Produkt PCR sme purifikovali a elektroporovali (0.7 kV, 0.2 cm kyveta, 100 µl vzorky so sorbitolom (0,75 M) + 10 µl DNA (200 ng/µl)) do kmeňa *ku70::HygR*. Narastené transformanty sme overili na schopnosť ich rastu na živných pôdach obsahujúcich antibiotikum nurseotricín (25 µg/ml) a stratou schopnosti rastu na pôdach s prídavkom antibiotika hygromycín B (50 µg/ml).

Na prípravu plazmidov obsahujúcich *PgFADX* (obr. 1) sme amplifikovali promótory *pNAR1*, *pGPI1*; *pPMA1*; gén *PgFADX* a terminátor *tPMA* pomocou PCR. Získané fragmenty sme z agarózového gélu izolovali pomocou GeneJET Plasmid Miniprep kitu. Ďalej sme PCR produkty ligovali podľa protokolu Gibson Assembly® a v ďalšom kroku sme ich podľa doporučeného protokolu od výrobcu transformovali do kompetentných baktérií *E. coli*.

Výsledky a diskusia

Cieľom práce bola príprava transformantov *R. toruloides ku70::NatMXR* a konštrukcia vektorového systému na produkciu kyseliny punikovej. V prvom kroku sme pomocou primerov amplifikovali kazetu *pGPD1-NatMXR-Tnos.* Následnou elektroporáciou sme pripravili z pôvodných kmeňov *ku70::HygR* transformanty *ku70::NatMXR*. Tento krok bol nevyhnutný kvôli existencii hygromycínovej rezistencie vo vektore *pZPK-GPD-HygR-Tnos*, ktorý sme chceli ďalej použiť na prípravu integračných kaziet obsahujúcich gén *PgFADX* potrebný na syntézu kyseliny punikovej.

Ligáciou amplifikovaných fragmentov *pNAR1*, *pGPI1*, *pPMA1*, *PgFADX* a *tPMA1* sme získali plazmidy pZPK-GPD-HygR-Tnos-*pNAR1-PgFADX-tPMA1*, pZPK-GPD-HygR-Tnos-*pGPI1-PgFADX-tPMA1* a pZPK-GPD-HygR-Tnos-*pPMA1-PgFADX-tPMA1*, ktoré sme ďalej transformovali do baktérií *E. coli*. Týmto postupom sme získali plazmidy, ktoré obsahovali selekčný marker hygromycín. Pozitívne transformanty s konštruktmi nachádzajúcimi sa v plazmidovej DNA sme selektovali na LB miskách s prídavkom kanamycínu. Následne sme plazmidovú DNA izolovali a štiepili ju restrikčnými enzýmami na overenie prítomnosti inzertu vo vektore. Veľkosť získaných fragmentov sme vizualizovali elektroforézou a porovnali ich s výpočítanými teoretickými veľkosťami. Na základe porovnania veľkostí fragmentov sme si vybrali 3 konštrukty (obr. 1), ktoré sa budú homologickou rekombináciou vkladať do *R. toruloides ku70::NatMXR* delečného kmeňa pre syntézu kyseliny punikovej.



Obr. 1: Vektor s 3 konštruktmi, pričom gén PgFADX je pod kontrolou 3 rôznych promótorov.

Záver

Úspešne sme zostrojili konštrukty, ktoré budú slúžiť na amplifikáciu integračných kaziet. Získané kazety sa budú homologickou rekombináciou vkladať do *R. toruloides ku70::NatMXR* delečného kmeňa, ktorý sme si počas našej práce pripravili.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu VEGA 2/0012/20.

Literatúra

[1] Coradetti S., Pinel D., Geiselman G. M., Ito M., Mondo S. J., Reilly M. C., Cheng Y. F., Bauer S., Grigoriev I. V., Gladden J. M., Simmons B. A., Brem R. B., Arkin A. P., Skerker J. M. eLife, **2018**, Mar 9;7:e32110
[2]Koh, C.M.J. , Liu, Y., Du, M., & Ji, L. BMC Microbiol, **2014**, 14:50
[3] Holič, R., Xu, Y., Caldo, K. M. P., Singer, S. D., Field, C. J., Weselake, R. J., & Chen, G. Appl. Microbiol. Biotechnol, **2018**, 102(3), 3537-3549

ŠTÚDIUM POLYOLOVEJ DRÁHY V MOZGU DIABETICKÝCH POTKANOV

Bc. Katarína Legíková Majdová, Ing. Marta Šoltésová Prnová, PhD.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
Ústav experimentálnej farmakológie a toxikológie CEM SAV Bratislava

katka.majdova@gmail.com

Úvod

Podľa svetovej zdravotníckej organizácie (WHO) na svete trpí diabetom okolo 422 miliónov ľudí a každý rok na následky diabetu umrie 1,6 milióna ľudí. Demenciou trpí celosvetovo až 50 miliónov ľudí a každý rok pribudne cez 10 miliónov nových prípadov, pričom Alzheimerova choroba (AD) tvorí 60-70% uvedených prípadov. Okrem alarmujúceho počtu umierajúcich ľudí na tieto ochorenia, obe majú aj silný ekonomický a spoločenský dopad [1].

Podľa mnohých epidemiologických štúdií, pacienti trpiaci diabetom 2.typu (DM2) majú zvýšenú incidenciu AD. Spoločnými patologickými znakmi DM2 a AD je narušený metabolizmus glukózy a energie, amyloidogenéza, synaptická dysfunkcia, zápal, porucha autofágie, oxidačný stres [2], a taktiež inzulínová rezistencia [1].

Keďže jedným zo spoločných znakov oboch ochorení je narušený metabolizmus glukózy, cieľom predkladanej práce je študovať metabolizmus glukózy cez polyolovú dráhu v mozgu diabetických potkanov a tým prispieť k poznatkom o účinku na mozgové tkanivo. Prostredníctvom polyolovej dráhy sa glukóza redukuje na sorbitol katalytickým účinkom enzýmu aldózareduktázy (ALR2). Pri zvýšenej aktivite ALR2, spôsobenej hyperglykémiou, dochádza ku akumulácii sorbitolu v bunkách [3]. Preto stanovenie sorbitolu v časticiach mozgu izolovaných zo zdravých a diabetických ZDF potkanov a následná analýza súvisu glykovaného hemoglobínu (HbA1c) s hladinou sorbitolu v jednotlivých častiach mozgu je základným prostriedkom k dosiahnutiu cieľa.

Experimentálna časť

Na experiment boli použité 7-mesačné potkany z kmeňa ZDF, ktoré majú mutáciu génu pre leptínový receptor. Osem diabetických ñfa/fañ potkanov, a osem nediabetických ñleanñ potkanov bolo rozdelených do dvoch skupín.

Stanovenie glykémie v plazme je prvým krokom k diagnostike hyperglykémie. Hladiny glukózy boli stanovené u diabetických a nediabetických 7-mesačných zvierat na základe enzymaticky spriahnutej rekcie, kde glukóza bola oxidovaná glukózaoxidázou a následne peroxidáza katalyzovala oxidačnú reakciu 4-aminoantipyrínu a fenolu, čím vzniklo chinonimínové farbivo, ktorého intenzita bola meraná.

Na stanovenie HbA1c boli použité vzorky plnej krvi a bol použitý enzymatický test, pri ktorom bol uvoľnený glykovaný valín z β-reťazcov hemoglobínu, ktorý slúžil ako substrát pre enzým fruktozylvalínoxidáza. Na meranie absorbancie bola použitá reakcia katalyzovaná peroxidázou.

Na izoláciu sorbitolu z červených krviniek (RBC) boli využité zmrazené erytrocyty, ktoré sa hemolyzovali, následne precipitovali proteíny, vzorka sa ďalej ultrasonifikovala, centrifugovala a supernatant sa neutralizoval pridaním 4M K_2CO_3. Pri izolácii sorbitolu z mozgového tkaniva sa vzorky homogenizovali, vortexovali, sonifikovali, pridalo sa 9% $HClO_4$, následne sa vzorky centrifugovali a supernatant sa neutralizoval pridaním 4M K_2CO_3.

Hladina sorbitolu v RBC a rôznych časťach mozgu (predný kortex, dorzálny kortex a lokus hippokampus) bola stanovená pomocou spriahnutej enzymatickej reakcie sorbitoldehydrogenázy a diaforázy a následne zmeraním fluorescencie pri Em 590 a Ex 544 nm.

Výsledky a diskusia

Jedným z faktorov prispievajúcim k rozvoju DM2 je obezita, ktorá je pozorovaná aj u časti diabetických pacientov. Rozdiel v hmotnosti bol zaznamenaný aj u 7-mesačných ZDF potkanov s mutáciou a bez mutácie ďa/fa génu, kde diabetické potkany mali o približne 25% vyššiu hmotnosť. Výsledkom stanovenia glykémie aj glykovaného hemoglobínu je 100%-ný nárast ako hladiny glykémie, tak aj hladiny HbA1c u diabetických ZDF potkanov oproti zdravým jedincom. Hladina sorbitolu v RBC je paralelná s hladinami v rôznych tkanivách, ktoré sú zasiahnuté diabetickou manifestáciou. V prípade diabetických potkanov bola hladina sorbitolu v RBC až 75%--ne zvýšená oproti zdravým jedincom. Analýzou hladiny sorbitolu v študovaných častiach mozgu sme zistili, že nediabetické potkany majú signifikantne vyššiu hladinu sorbitolu oproti diabetickým. Najvyššie hladiny sorbitolu sa nachádzajú v lokuse hippokampu, čo odpovedá aj patogenéze AD. Nakoľko hippokampus je centrom učenia a pamäti, v dôsledku poškodenia dochádza k deštrukcii pamäťových dráh a tým k strate krátkodobej pamäte, ktorá je pozorovaná u AD pacientov. Významná korelácia medzi HbA1c a koncentráciou sorbitolu bola pozorovaná opäť v lokuse hippokampu. Keďže percentuálne zastúpenie glykovaného hemoglobínu odpovedá dlhodobej koncentrácii glukózy, môžeme konštatovať, že koncentrácia sorbitolu v locus hippokampus je lineárne závislá od toku glukózy a následnej hyperglykémie.

Záver

Predkladaná práca sa zaoberá stanovením a analýzou koncentrácie sorbitolu ako metabolitu polyolovej dráhy, v bunkách mozgového tkaniva. Štúdia prispieva k objasneniu súvislosti patogenézy DM2 a AD, ale tiež naznačuje možný vplyv nového mechanizmu v rozvoji AD u pacientov trpiacich DM2. Poznatky, ktoré boli získané v tejto práci môžu prispieť k objasneniam účinku sorbitolu na mozgové tkanivo, a tým aj k cieľu zabrániť, alebo spomaliť rozvoj Alzheimerovej choroby u DM2 pacientov.

Literatúra

[1] Kandimalla R.; Thirumala V.; Reddy P.H. BBA, Mol. Basis Dis. **2017**, 1863, 1078-1089.

[2] Shreyasi Ch.; Amritpal M. Frontiers Media S.A. **2018**, 12, 383.

[3] Chandra D.; Jackson E. B.; Ramana K. V.; Keley R.; Srivastava S. K.; Bhatnagar A. American Diabetes Association. **2002**, 51, 3095-3101.

PRÍPRAVA MALTOHEXÓZY POMOCOU α-AMYLÁZ *PSEUDOMONAS PUTIDA* G-6

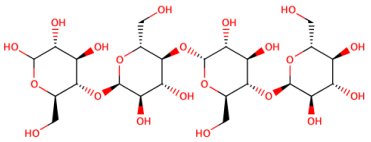
Mária Pacolová, Mária Bláhová, Helena Hronská

Ústav biotechnológie, FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava

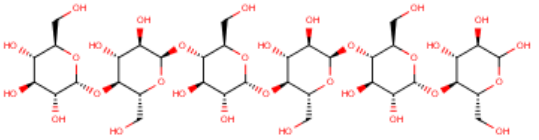
xpacolova@is.stuba.sk

Teoretická časť

V posledných rokoch sa pozornosť upriamuje na maltooligosacharidy (MOS) vďaka ich využitiu v potravinárskom, farmaceutickom a chemickom priemysle. MOS sú oligosacharidy zvyčajne zložené z 2 až 10 α-D-glukopyranozylových jednotiek spojených výlučne s α-1,4-glykozidickými väzbami [1]. Maltotetróza (G4) je sacharid skladajúci sa zo štyroch glukózových molekúl, ktoré sú spojené s α-1,4-glukozidovými väzbami (Obr. 1). G4 zabraňuje retrogradácii škrobu, predstavuje asi 20% sladkosti sacharózy (znižuje sladkosť bez arómy), má menšiu citlivosť na Maillardove reakcie a nižší bod tuhnutia ako sacharóza [2]. Maltohexóza (G6) sa skladá zo šiestich glukózových molekúl spojených α-1,4-glukozidovými väzbami (Obr. 2). Má nízku sladkosť a viskozitu, napomáha tráveniu a vstrebávaniu [3].



Obr. 1: Štruktúra maltotetrózy



Obr. 2: Štruktúra maltohexózy

MOS sa bežne pripravujú kyslou alebo enzymatickou hydrolýzou škrobu, ale komplikované procesy purifikácie bránia ich hromadnej výrobe. Z tohto hľadiska použitie amyláz, tvoriacich špecifický druh maltooligosacharidu zo škrobu, poskytuje možnosť odstránenia ťažkostí pri purifikácii produktov hydrolýzy [4].

Amylázy tvoriace maltooligosacharidy sú typickou skupinou α-amyláz v rámci rodiny glykozidhydroláz. Väčšina enzýmov v tejto skupine, ktorá zahŕňa amylázu tvoriacu maltotriózu (G3-amyláza), amylázu tvoriacu maltotetrózu (G4-amyláza), amylázu tvoriacu maltopentózu (G5-amyláza) a amylázu tvoriacu maltohexózu (G6-amyláza) sú endoamylázy okrem niekoľkých G4-amyláz. Tieto amylázy hydrolyzujú škrob za vzniku zmesi maltooligosacharidov [5]. V literatúre sú popísané aj mikroorganizmy, ktoré produkujú iba jednu preferovanú amylázu, ako napr. *Pseudomonas stutzeri* – producent G4-amyláz [6]. Naša práca je zameraná na hľadanie bakteriálnych producentov G6-amyláz, nakoľko maltohexózy a ich deriváty majú svoje uplatnenie v potravinárskom, kozmetickom aj farmaceutickom priemysle. Sú využívané ako sladidlo, zložka krmív pre domáce zvieratá, do dekoratívnej kozmetiky, vo farmácii ako stabilizátor biologicky aktívnych látok, napr. hormónov, vakcín protilátok či antibiotík [7].

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sme sa zamerali na výber najvhodnejšieho kultivačného média pre jeden z testovaných zbierkových kmeňov druhu *Pseudomonas putida* na produkciu G6-amyláz. Keďže ide o extracelulárny enzým, po skončení kultivácie bola biomasa separovaná z média centrifugáciou a supernatant s aktívnym enzýmom bol vhodne zakoncentrovaný. Takýto preparát (HEP – hrubý enzýmový preparát) bol použitý na hydrolýzu maltodextrínu pri rôznych teplotách. Všetky reakcie prebiehali pri pH 8,0, ktoré sme zvolili na základe literárnych údajov [8]. Počas reakcií dochádzalo k tvorbe zmesi bohatej najmä na maltohexózu, čo bolo vyhodnotené vo vzorkách použitím HPLC.

Po optimalizácii zloženia kultivačného média sme pripravili štandardný preparát HEP, ktorý bol použitý do experimentov zameraných na porovnanie hydrolýzy maltodextrínov s rozdielnou ekvivalentnou hodnotou dextrózy (DE). Maltodextríny s nižším DE neboli počas hydrolýzy vôbec štiepené. Taktiež sme sa venovali otázke stability HEP. Zistili sme, že HEP uskladnený 10 dní v chladničke pri teplote 4°C a následne 4 dni v mrazničke (teplota -20°C) vykazoval rovnakú aktivitu ako čerstvý HEP.

Záver

Záverom je možné konštatovať, že príprava maltohexózy hydrolýzou maltodextrínu využitím G6-amylázy z vybraného kmeňa *Pseudomonas putida* G-6 je sľubný spôsob prípravy daného maltooligosacharidu, keďže proces prípravy HEP nie je náročný a v priebehu 14 dní uskladnenia preparátu neboli pozorované žiadne zmeny v jeho enzýmovej aktivite.

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*, vol. 35, no. 5, p. 619-632, 2017.
[2] WOO G.-J. – MCCORD J.D., Maltotetraose Production Using Pseudomonas Strutzeri Exo-α-Amylase in a Membrane Recycle Bioreactor. In *Journal of Food Science*, vol. 56 (4), 1991.
[3] KANAI R. et al., Biochemical and Crystallographic Analyses of Maltohexaose-Producing Amylase from Alkalophilic *Bacillus sp.* 707. In *Biochemistry*, vol. 43, p. 14047-14056, 2004
[4] HAYASHI T. et al., Properties of new alkaline maltohexaose-forming amylases. In *Applied Microbiology Biotechnology*, vol. 28, p.281 – 285, 1988.
[5] ZHANG Z. et al., Structure of maltotetraose-forming amylase from *Pseudomonas saccharophila* STB07 provides insights into its product specificity. In *International Journal of Biological Macromolecules*., vol. 154, p.1303-1313, 2020.
[6] MAALEJ H. et. al., Production and Biochemical Characterization of a High Maltotetraose (G4) Producing Amylase from *Pseudomonas stutzeri* AS22. In *BioMed Research International*, Article ID 156438, 11 pages, 2014.
[7] NAKANO M. et al., Maltohexaose and maltoheptaose forming amylase, and its preparation and uses. In *US Patent 6,242,224 B1*, 2001.
[8] MARUO S. et al., Enzymatic Synthesis of High Purity Maltotetraose Using Moranoline (1-Deoxynojirimycin). In *Biosci. Biotech. Biochem*., vol. 57 (3), p. 499 – 501, 1993.

VPLYV KONCENTRÁCIE KYSLÍKA NA RAST A PRODUKCIU LIMONÉN EPOXIDHYDROLÁZY U BAKTÉRIÍ *RHODOCOCCUS* SP.

Katarína Kaniaková, Dominika Šilhárová, Helena Hronská

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

xkaniakova@stuba.sk

Epoxidy sú cyklické étery bežne produkované a používané v priemysle, ale vznikajú aj *in vivo* pri biochemických transformáciách. Ich vysoká reaktivita spôsobuje, že ľahko reagujú s početnou skupinou biologických látok, vrátane proteínov a nukleových kyselín. Sú často cytotoxické, mutagénne a potenciálne karcinogénne. Aj preto je značný záujem o ich degradáciu, predovšetkým biodegradáciu. V baktériách vznikajú pri metabolizme alkénov a halohydrínov. Na ich odstránenie využívajú rôznorodé enzýmy, vrátane dehydrogenáz, lyáz, karboxyláz, glutatión-S-transferáz, izomeráz alebo hydroláz [1].

Epoxidhydrolázy (EH) sú enzýmy dôležité pri detoxikácii genotoxických zlúčenín, ako aj pri kontrole signálnych molekúl. Tieto kofaktor-nezávislé enzýmy katalyzujú hydrolýzu oxiránového kruhu adíciou molekuly vody za vzniku príslušného vicinálneho diolu. Vo väčšine prípadov sú príslušné dioly menej toxické a ľahšie vylúčiteľné z organizmu ako pôvodný substrát [2]. Samostatnú podskupinu EH, z hľadiska štruktúry a katalytického mechanizmu, tvoria limonén-1,2-epoxidhydrolázy (LEH) (EC 3.3.2.8). LEH je cytoplazmatický homodimérny enzým, ktorý je súčasťou degradačnej dráhy limonénu. Tento enzým katalyzuje primárne hydrolýzu limonén-1,2-epoxidu na limonén-1,2-diol [3].

Produkcia enzýmu ako aj rast producenta pri vsádzkovej fermentácii je ovplyvnený rôznymi podmienkami, ako napríklad zložením média, pH, koncentráciou rozpusteného kyslíka, induktorom, a pod. Kyslík je nevyhnutný pre každú aeróbnu fermentáciu. Je jedným z faktorov, ktoré výrazne ovplyvňujú rast väčšiny mikroorganizmov. Udržiavanie vhodnej koncentrácie rozpusteného kyslíka vo fermentácii sa môže stať kritickým faktorom pre produkciu špecifických metabolitov. Kyslík je potrebný pre rast aeróbnych mikroorganizmov, avšak pri vyšších koncentráciách môže negatívne ovplyvniť aktivity enzýmov [4, 5]. Pri fermentácii je preto potrebné optimalizovať množstvo prístupného kyslíka, aby sa dosiahol dostatočný rast produkčného organizmu s čo najvyššou aktivitou produkovaného enzýmu.

Cieľom experimentálnej časti bolo zistiť vplyv koncentrácie rozpusteného kyslíka v kultivačnom médiu na rast biomasy a aktivitu enzýmu LEH v takto pripravených bunkách. Experimenty prebiehali v 1-litrovom fermentore (BioFlo®/CelliGen® 115, New Brunswick™, USA) a testovaný kmeň baktérií *Rhodococcus* sp. pochádza zo zbierky mikroorganizmov na Ústave biotechnológie FChPT STU. Aktivita produkovanej LEH bola stanovená v hrubom enzýmovom preparáte po dezintegrácii biomasy na kontinuálnom vysokotlakovom homogenizátore (Constant Systems LTD, Anglicko).

Poďakovanie
Práca bola podporená finančnými prostriedkami VEGA 2/0130/20.

Literatúra

[1] van der Werf, M.; Overkamp, K.; de Bont, J. *J. Bacteriol.* **1998**, 180(19), 5052-5057.

[2] Arand, M.; Cronin, A.; Adamska, M.; Oeschm F. Epoxide Hydrolases: Structure, Function, Mechanism, and Assay. In *Phase II Conjugation Enzymes and Transport Systems*, Sies H.; Packer L., Ed., Academic Press, **2005**, 569-588.

[3] Ferrandi, E.; Sayer, C.; Isupov, M.; Annovazzi, C.; Marchesi, C.; Iacobone, G.; Bonch-Osmolovskaya, E.; Wohlgemuth, R.; Littlechild, J.; Monti, D. *FEBS J.* **2015**, 282(15), 2879-2894.

[4] Kamble, A.; Meena, V.; U. Banerjee, *Lett. Appl. Microbiol.* **2010**, 51(4), 413-420.

[5] Pashova, S.; Slokoska, L.; Dolashka-Angelova, P.; Vassilev, S.; Sheremetska P.; Angelova, M. *Z. Naturforsch., C: J. Biosci* **1999**, 54, 1049-1054.

REKOMBINANTNÉ ENZÝMY S POTENCIÁLNYM PRIEMYSELNÝM VYUŽITÍM

Katarína Kavčiaková, Dominika Gyuranová, Martin Rebroš

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

katarina.kavciakova@gmail.com, dominika.gyuranova@stuba.sk, martin.rebros@stuba.sk

Enzýmy sú ľudstvom využívané už niekoľko storočí. S rozmachom moderných technológií však ľudská činnosť začala mať negatívny dopad na životné prostredie. Z tohto dôvodu sa začal priemysel orientovať na šetrné procesy výroby. Veľký potenciál na zníženie environmentálnej záťaže ukázala práve biotechnológia, konkrétne odvetvie biokatalýzy. Biokatalýza, je veda, ktorá využíva enzýmy alebo mikrobiálne bunky na produkciu zaujímavých látok.[1] Pre veľkovýrobu je zaujímavá najmä rekombinantná produkcia enzýmov, pretože poskytuje mnoho výhod akými sú napríklad vysoké výťažky a stabilita enzýmov.

Jedným z mnohých enzýmov, ktorý má potenciálne priemyselné využitie je styrénmonooxygenáza (SMO). SMO je oxidačno-redukčný enzým patriaci do skupiny oxygenáz. Oxygenázy sú schopné začleniť do substrátu atóm molekulárneho kyslíka. SMO sa využíva na enantioselektívnu epoxidáciu styrénu.[2] Výsledkom katalýzy sú opticky čisté epoxidy, ktoré sú dôležitým intermediátom pre rôzne priemyselné odvetvia. Využívajú sa napríklad na prípravu liečiv alebo agrochemikálií.[3] Hlavnými faktormi, ktoré podmieňujú komerčnú aplikáciu enzýmu sú jeho stabilita a opakovaná využiteľnosť.

Experimentálna časť tejto práce bola zameraná na stabilitu rekombinantnej SMO počas dlhodobého uskladnenia v rôznych skladovacích podmienkach a jej stabilitu v opakovaných biotransformáciách styrénu. V práci bola sledovaná špecifická aktivita celých buniek *Escherichia coli* BL21(DE3) exprimujúcich SMO a hrubého enzýmového preparátu SMO, uskladnených pri teplotách -20 °C a -80 °C. Aj po niekoľkých mesiacoch skladovania boli obidve formy SMO stále aktívne. V porovnaní s hrubým enzýmovým preparátom SMO vo forme celých buniek už od začiatku skladovania vykazovala vyššiu špecifickú aktivitu. Výhodnejším spôsobom uskladnenia sa javí uskladnenie pri teplote -80 °C, pretože si SMO ponecháva väčší podiel pôvodnej aktivity.

V opakovaných biotransformáciách styrénu bola sledovaná špecifická aktivita celých buniek *Escherichia coli* BL21(DE3) exprimujúcich SMO a konverzia styrénu. Pri vyššej koncentrácii biokatalyzátora v reakčnej zmesi je možné zabezpečiť väčší počet opakovaných cyklov použitia SMO. Pri nižšej koncentrácii dochádza počas opakovaného použitia SMO k výraznému poklesu aktivity v porovnaní s pôvodnou.

Poďakovanie
Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-16-0314.

Literatúra

[1] Paul, P. E. V.; Sangreetha, V.; Deepika, R.G. Chapter 9 - Emerging Trends in the Industrial Production of Chemical Products by Microorganisms. **2019**, 107-125.
[2] Kantz, A.; Gassner, G. T. Nature of the Reaction Intermediates in the Flavin Adenine Dinucleotide-Dependent Epoxidation Mechanism of Styrene Monooxygenase. *Biochemistry.* **2011**, 50(4), 523-532.

[3] Toda, H.; Imae, R.; Itoh, N. Efficient biocatalysis for the production of enantiopure (S)-epoxides using a styrene monooxygenase (SMO) and Leifsonia alcoholdehydrogenase (LSADH) system. *Tetrahedron: Asymmetry*. **2012**, 23(22-23), 1542-1549.

VYUŽITIE ENVIRONMENTÁLNYCH ODPADOV NA PRODUKCIU REKOMBINANTNÝCH ENZÝMOV

Mário Kočenda, Vladimír Krasňan

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

mario.kocenda628@gmail.com

Úvod

Vzhľadom na neustále sa zhoršujúcu situáciu v oblasti životného prostredia, je vyvíjaná snaha produkovať významné chemikálie a produkty prijateľnejším spôsobom. Jedným zo spôsobov je využitie environmentálnych odpadov pri produkcii látok. Nielenže ide o trvalo udržateľný spôsob výroby, ale využitie bioodpadov sa môže pozitívne odzrkadliť aj na ekonomickosti daného procesu. Týmto spôsobom je možné dosiahnuť ekologickú produkciu rôznych typov finálnych produktov, od bežných chemikálií ako sú organické kyseliny až po látky s vysoko špecifickým účinkom ako sú terapeutické peptidy alebo enzýmy. Okrem často využívaných a bežných bioodpadov, ako sú lignocelulózové materiály, má veľký potenciál využitie odpadového glycerolu vznikajúceho pri produkcii bionafty.

Odpadový glycerol je nutné pre ďalšie priemyselné využitie purifikovať, čo predstavuje dodatočné finančné náklady. Na druhej strane predstavuje lacný a dostupný substrát pre rôznu mikrobiálnu produkciu a v tomto prípade je možné ho využiť aj v nepurifikovanej forme [1]. Z týchto dôvodov predstavuje konkurencieschopnú alternatívu oproti často používaným a drahším cukrom. Na druhej strane prítomnosť rôznych nečistôt vznikajúcich v procese výroby bionafty môže značne ovplyvniť priebeh samotnej kultivácie [2].

Experimentálna časť

Experimentálna časť predmetnej práce bola zameraná na optimalizáciu zložiek M9 živného média, v ktorom predstavuje zdroj uhlíka práve glycerol. Cieľom bolo skrátenie času prípravy inokula rekombinantnej baktérie *Escherichia coli* BL21(DE3). Médium bolo obohacované rôznymi koncentráciami kvasničného extraktu a tryptónu. Následne bol sledovaný vplyv jednotlivých prídavkov živín na parametre rastu počas kultivácie. Tieto hodnoty boli porovnávané s kultiváciou v kontrolnom M9 médiu bez obsahu pridaných živín. V prvej časti experimentu boli použité koncentrácie 5, 10 a 20 $g.dm^{-3}$ kvasničného extraktu alebo tryptónu. Porovnaním jednotlivých parametrov kultivácie bola v prvej fáze ako optimálna zvolená koncentrácia 5 $g.dm^{-3}$ kvasničného extraktu. Z dôvodu minimalizácie celkových nákladov spojených s kultiváciou boli ďalej testované koncentrácie v rozsahu 1 až 5 $g.dm^{-3}$ kvasničného extraktu.

Záver

Vyhodnotením nárastu optickej denzity, spotreby glycerolu a výťažku biomasy bol stanovený ako ideálny prídavok kvasničného extraktu 2 $g.dm^{-3}$. Pri danej kultivácii bol zaznamenaný najvyšší nárast výťažku biomasy spomedzi všetkých kultivácií, a to až 13-násobne oproti kontrolnej vzorke. Optická denzita dosiahla optimálnu hodnotu pre inokuláciu fermentorov – 1,87 po 5 hodinách kultivácie. Vo výsledku sa podarilo skrátiť čas kultivácie inokula až o 4 hodiny.

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

Literatúra
[1] Celik, E.; Ozbay, N.; Oktar, N.; Calik, P. Use of Biodiesel Byproduct Crude Glycerol as the Carbon Source for Fermentation Processes by Recombinant Pichia pastoris. Industrial & Engineering Chemistry. **2008**, 47, 2985-2990.
[2] Kumar, L. R.; Yellapu, S. K.; Tyagi, R. D.; Zhang, X. A review on variation in crude glycerol composition, bio-valorization of crude and purified glycerol as carbon source for lipid production. Bioresource Technolog. **2019**, 293, 122-155.

ŠTÚDIUM ŠPECIFICITY DIACYLGLYCEROL ACYLTRANSFERÁZY 1 KVASINKY *YARROWIA LIPOLYTICA*

Martina Vojtková, Jaroslav Hambalko, Peter Gajdoš, Milan Čertík

Ústav biotechnológie FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

martina.vojtkova79@gmail.com

Úvod

Yarrowia lipolytica je dimorfná, nepatogénna, askomycétna kvasinka. Často sa vyskytuje v prostredí hydrofóbnych substrátov, ako sú napríklad mliečne produkty a odpadové oleje. Má široké využitie v produkcii lipidov a lipidických zlúčenín, biodieselu alebo jedlých olejov [1]. Patrí medzi tukotvorné kvasinky a vďaka jej plne sekvenovanému genómu je často predmetom génových manipulácií a štúdia metabolických dráh. Sú pre ňu charakteristické veľké vnútrobunkové zásobné organely, lipidické partikuly (LP), ktorých hlavnou zložkou sú triacylglyceroly (TAG) a estery sterolov [2]. TAG sú tvorené jednou molekulou glycerolu esterifikovanou tromi mastnými kyselinami. Sú známe dve hlavné dráhy pre syntézu TAG *de novo*: glycerolfosfátová - Kennedyho dráha a dráha monoacylglycerolov. Obidve dráhy ako acylové donory využívajú acyl-CoA [3]. Konečným produktom týchto dráh sú diacylglyceroly (DAG), pričom acylácia DAG na TAG je katalyzovaná diacylglycerol acyltransferázami. V kvasinke *Y. lipolytica* rozoznávame štyri gény kódujúce acyltransferázy (*LRO1, DGA1, ARE1* a *DGA2*). Acyl-CoA-dependentnú reakciu esterifikácie DAG na TAG sú schopné katalyzovať dve z týchto acyltransferáz, diacylglycerol acyltransferáza 1 a 2, kódované génom *DGA2* patriacim do DGAT1 rodiny a génom *DGA1* patriaci do rodiny DGAT2 [4]. Diacylglycerol acyltransferáza 1 (DGA1), kódovaná génom *DGA1*, je v prípade *Y.lipolytica* hlavným enzýmom syntetizujúcim TAG. Avšak pri expresii obidvoch enzýmov v mutantnom kmeni Q4 (neobsahuje gény *DGA1, DGA2, LRO1* a *ARE1*) bola aktivita DGA2, väčšia. Naznačuje to, že v *Y. lipolytica* existuje mechanizmus regulujúci expresiu týchto dvoch génov [4]. DGA1 je integrálny membránový proteín endoplazmatického retikula, no pri stimulácií tvorby TAG je lokalizovaný aj na povrchu lipidických partikúl [5]. Expresia rozdielnych génov má vplyv aj na veľkosť a počet LP. V kmeni, kde bol exprimovaný iba gén *DGA1* vznikali malé a početné LP [6]. Substrátová špecificita tohto enzýmu nebola doposiaľ úplne objasnená a preto cieľom tejto práce bolo popísať substrátovú špecificitu diacylglycerol acyltransferázy 1.

Experimentálna časť

V práci sme sledovali schopnosť diacylglycerol acyltransferázy 1 inkorporovať extracelulárne nasýtené a mononenasýtené MK do triacylglycerolov. Predpokladali sme, že enzým je zodpovedný za inkorporáciu veľmi dlhých mastných kyselín do triacylglycerolov, napríklad kyseliny erukovej, ktorá sa v *Y.lipolytica* prirodzene nevyskytuje. Pre potreby týchto experimentov sme skonštruovali prototrofný (Leu+,Ura+) kmeň YL37 *(Q4Δmfe pTEF-DGA1-URA3ex*), ktorý obsahoval gén *DGA1* riadený silným konštitutívnym promótorom *TEF*. Východiskový kmeň bol auxotrofný (*Leu-,Ura-*) kmeň YL1915 (Q4Δmfe). Delécia génu *mfe* zablokovala druhý a tretí β-oxidačný krok. Kvasinky boli následne kultivované v médiu s prídavkom vždy iba jednej z testovaných mastných kyselín.

Výsledky a diskusia

Podarilo sa nám skonštruovať mutantný kmeň YL37, ktorý bol schopný pomocou DGA1 ako jedinej funkčnej diacylglycerol acyltransferázy inkorporovať mastné kyseliny do TAG. Následnými analýzami sme zistili, že najvhodnejším nenasýteným substrátom bola kyselina olejová (C18:1), ktorej pridanie spôsobilo jej nárast 5,7% v triacylglyceroloch oproti kontrolným bunkám, ktorým do média nebola pridaná žiadna mastná kyselina. Prídavok kyseliny erukovej (C22:1) spôsobil jej navýšenie 0,6%. DGA1 tak preukázala schopnosť inkorporovať do TAG aj mastné kyseliny, ktoré si *Y.lipolytica* nevie sama syntetizovať. Z nasýtených substrátov enzým preferoval najviac kyselinu stearovú (C18:0), ktorej pridanie spôsobilo navýšenie 1,2% v celkových lipidoch. Naopak najmenší nárast sme pozorovali pri pridaní kyseliny behenovej (C22:0), iba 0,1%. DGA1 mala voči veľmi dlhým (C20-22) mastným kyselinám menšiu afinitu ako voči MK s dlhým reťazcom (C16-18). Enzým preferoval nenasýtené substráty pred nasýtenými.

Záver

Táto práca potvrdila, že enzým DGA1 kvasinky *Yarrowia lipolytica* zohráva dôležitú úlohu v selektívnej akumulácii nezvyčajných mastných kyselín (napr. kyseliny erukovej) do TAG. Nadexpresia génu *DGA1* predstavuje nástroj využiteľný na produkciu nových lipidov s pridanou hodnotou, žiadaných pre rôzne priemyselné odvetvia ako sú produkcia biopalív alebo biologicky aktívnych lipofilných látok.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu APVV-17-0262.

Literatúra

[1] Ledesma-Amaro, R.; Nicaud, J.-M. Yarrowia Lipolytica as a Biotechnological Chassis to Produce Usual and Unusual Fatty Acids. *Prog. Lipid Res.* **2016**, *61*, 40–50.

[2] Abdel-Mawgoud, A. M.; Markham, K. A.; Palmer, C. M.; Liu, N.; Stephanopoulos, G.; Alper, H. S. Metabolic Engineering in the Host Yarrowia Lipolytica. *Metab. Eng.* **2018**, *50* (July), 192–208.

[3] Yen, C.-L. E.; Stone, S. J.; Koliwad, S.; Harris, C.; Farese, R. V. Thematic Review Series: Glycerolipids. DGAT Enzymes and Triacylglycerol Biosynthesis. *J. Lipid Res.* **2008**, *49* (11), 2283–2301.

[4] Beopoulos, A.; Haddouche, R.; Kabran, P.; Dulermo, T.; Chardot, T.; Nicaud, J.-M. 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. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2012**, *93* (4), 1523–1537.

[5] McFie, P. J.; Banman, S. L.; Stone, S. J. Diacylglycerol Acyltransferase-2 Contains a c-Terminal Sequence That Interacts with Lipid Droplets. *Biochim. Biophys. Acta - Mol. Cell Biol. Lipids* **2018**, *1863* (9), 1068–1081.

[6] Gajdoš, P.; Ledesma-Amaro, R.; Nicaud, J.-M.; Čertík, M.; Rossignol, T. Overexpression of Diacylglycerol Acyltransferase in Yarrowia Lipolytica Affects Lipid Body Size, Number and Distribution. *FEMS Yeast Res.* **2016**, *16* (6).

NEKONVENČNÉ KVASINKY NA PRÍPRAVU NEALKOHOLICKÝCH PÍV

Ivan Kadlečík, Peter Vaštík, Tatiana Klempová, Daniela Šmogrovičová

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

ikadlecikml@gmail.com

Úvod

V súčasnosti rastie dopyt po pive so zníženým obsahom alkoholu v snahe konzumentov zlepšiť svoj životný štýl, ale aj kvôli sociálnym, náboženských a zdravotným dôvodom. Obsah alkoholu v pive sa dá znížiť fyzikálnymi alebo biologickými metódami. Zatiaľ čo princípom fyzikálnych metód je separácia etanolu z hotového alkoholického piva, biologické metódy sú založené na limitovanej tvorbe etanolu počas fermentácie [1]. Dá sa to dosiahnuť aj pomocou nekonvenčných kvasiniek, ktoré majú obmedzenú schopnosť fermentovať cukry mladiny na etanol, avšak produkujú látky pozitívne ovplyvňujúce chuť a arómu piva. Sladká chuť neprekvasených sacharidov je prekrytá ich metabolitmi, čím sa senzorický profil nealkoholických pív viac priblíži k profilu alkoholického piva [2]. V práci sa skúmala schopnosť kvasiniek skvasovať najzastúpenejšie sacharidy mladiny, vplyv teploty na fermentáciu mladiny a na parametre produkovaných nealkoholických pív. Použilo sa 8 nesacharomycétnych kmeňov kvasiniek: *Pichia angusta* CBS 7073, *Lachancea cidri* CBS 4575, *Lachancea. fermentati* CBS 4506, *Zygotorulaspora florentina* NRRL Y-1560, *Kluyveromyces dobzahanskii* CBS 2104, *Schizosaccharomyces octosporus* NRRL Y-855, *Schizosaccharomyces pombe* NRRL Y-12796 a *Saccharomycodes ludwigii* CCY 34-1-2. Parametre produkovaných pív sa porovnávali s parametrami piva produkovaného kvasinkou spodného pivovarského kvasenia *Saccharomyces pastorianus* W96.

Experimentálna časť

Pomocou kvasných testov sacharidov popísaných v [3] sa určovala schopnosť skúmaných kmeňov kvasiniek skvasovať glukózu a maltózu. Testy prebiehali v sklenených skúmavkách obsahujúcich Durhamove plynovky. Médiom bol 2 % roztok skúmaného cukru s brómtymolovou modrou, ktorá slúžila ako indikátor zmeny pH. Po 7 dňoch statickej kultivácie pri 22 °C sa sledovala zmena farby média a tvorba plynu. Na skúmanie vplyvu teploty hlavného kvasenia na výsledné parametre produkovaných pív sa použila mladina so stupňovitosťou 10 %. Fermentácia prebiehala v Erlenmeyerových bankách s inokulom 10^6 buniek/ml. Hlavné kvasenie prebiehalo staticky 7 dní pri teplotách 10, 15 a 20 °C, dokvasovanie mladých pív 21 dní pri 4 °C. Pivá sa analyzovali prístrojom Anton Paar, Alcolyzer, stanovila sa koncentrácia etanolu, zdanlivý a skutočný extrakt, stupeň prekvasenia, farba a pH. V pivách pripravených fermentáciou 10 % mladiny pri 12 °C skúmanými kvasinkami sa pomocou vysokoúčinnej kvapalinovej chromatografie HPLC stanovila aj koncentrácia glycerolu, kyseliny citrónovej, jablčnej, jantárovej a mliečnej.

Výsledky a diskusia

Všetky testované kvasinky skvasovali glukózu. *L. fermentati*, *P. angusta* a *S. pastorianus* skvasovali aj maltózu. Obmedzenú schopnosť skvasovať maltózu prejavili *Z. florentina*, *K. dobzahanskii* a *Sch. pombe*. Kmene *L. cidri*, *Sch. octosporus* a *S. ludwigii* neskvasovali maltózu, čo by mohlo byť výhodnou vlastnosťou pre výrobu nealkoholických pív, pretože maltóza je najviac

zastúpeným sacharidom v mladine [4]. Pivo s obsahom alkoholu do 0,5 % obj., definované ako nealkoholické [5], sa podarilo pripraviť iba kvasinkami *Sch. octosporus* pri teplote 10, 15 a 20 °C a *Sch. pombe* pri teplote 10 a 15 °C. Nízkoalkoholické pivá obsahujúce najviac 1,2 % obj. [5] sa podarilo pripraviť kvasinkami *L. cidri* pri 10 a 20 °C, *L. fermentati* pri 10 °C, *P. angusta* a *S. ludwigii* pri teplotách 10, 15 a 20 °C. Fermentáciou 10 % mladiny pri 12 °C sa pripravili nealkoholické pivá kvasinkami *Sch. pombe* (0,36 % alkoholu), *P. angusta* (0,14 %) a *S. ludwigii* (0,46 %). V týchto troch pivách sa stanovovala okrem základných parametrov aj koncentrácia glycerolu a organických kyselín. Nealkoholické pivo s najvyššou koncentráciou glycerolu (0,79 g/l), kyseliny citrónovej (0,73 g/l) a jablčnej (0,67 g/l) produkovala *Sch. pombe*. Najvyššia koncentrácia kyseliny jantárovej (0,48 g/l) bola detegovaná v pive pripravenom kvasinkou *P. angusta*. Kyselina mliečna (0,29 g/l), ktorá pozitívne ovplyvňuje senzorické vlastnosti piva bola detegovaná iba v nealkoholickom pive produkovanom kvasinkou *S. ludwigii*.

Záver

Cieľom práce bola selekcia nesacharomycétnych kvasiniek ako potenciálnych kandidátov vhodných pre prípravu nealkoholických pív. Prvým charakteristickým znakom vhodného kandidáta je obmedzená schopnosť alebo neschopnosť skvasovať najzastúpenejší sacharid obsiahnutý v pivovarskej mladine – maltózu. Z výsledkov tejto práce vyplynulo, že aj kvasinky schopné skvasovať maltózu (*L. fermentati* a *P. angusta*) môžu byť vhodné na prípravu nealkoholických pív, ak ju skvasujú v obmedzenej miere. Ako sa dalo predpokladať, so zvyšujúcou sa teplotou fermentácie mladiny sa zvyšoval obsah alkoholu v pive, pretože na rozdiel od kvasiniek spodného kvasenia, ostatné pri nižších teplotách ako 15-12 °C fermentujú sacharidy obmedzene.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0063/18, Slovenskej agentúry pre výskum a vývoj APVV-15-0333 a s podporou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt 'Univerzitný vedecký park STU Bratislava, ITMS 26240220084.

Literatúra

[1] Galanakis Charis M. Trends in Non-Alcoholic Beverages. Academic Press, **2020,** 402 s. ISBN 978-0-12-816938-4

[2] Bellut Konstantin, Arendt Elke K. Chance and Challenge: Non-*Saccharomyces* Yeasts. In: Nonalcoholic and Low Alcohol Beer Brewing – A Review, Journal of the American Society of Brewing Chemists. **2019,** 77 (2), s. 77-91

[3] Kurtzman Cletus P., Fell Jack W., Boekhout Teun. The Yeasts, a Taxonomic Study. Elsevier Science. **2011**, 5. vyd. 2354 s. ISBN 978-0-444-52149-1

[4] Briggs D., Boulton C., Brookes P. Stevens R. Brewing – Science and practice. CRC Press. **2004,** 963 s. ISBN 0-8493-2547-1

[5] Vyhláška Ministerstva pôdohospodárstva a rozvoja vidieka Slovenskej republiky o požiadavkách na nápoje, č. 30/2014 Z. z. In: Zbierka zákonov SR, 01.04.2014

REKOMBINANTNÁ TAQ POLYMERÁZA A JEJ VYUŽITIE PRI DETEKCII COVID-19

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, martin.rebros@stuba.sk

Úvod

V decembri 2019 bolo v čínskej provincii Wuhan nahlásených niekoľko prípadov pacientov prijatých s pneumóniou a respiračným zlyhaním spôsobenými novým koronavírusom. Ochorenie bolo pomenované ako COVID-19 (Coronavirus Disease, 2019) [1]. Napriek prijatiu rozsiahlych preventívnych opatrení došlo k ďalšiemu rozšíreniu infekcie a vzniku globálnej pandémie [2]. Hospodárske škody spôsobené pandémiou koronavírusu COVID-19 budú mať vážne negatívne dopady na celosvetovú ekonomiku [3]. Nevyhnutným opatrením pri šírení nákazy je testovanie obyvateľstva [4].

Koronavírusy sú RNA vírusy s pozitívnou orientáciou vlákna patriace do radu *Nidovirales*. Na ich diagnostiku sa využívajú predovšetkým vysokocitlivé a špecifické RT-PCR testy, ktoré sú založené na amplifikácii nukleovej kyseliny. Medzi ďalšie typy diagnostických testov patria antigénové a protilátkové testy [5], prípadne alternatívne metódy detekcie pomocou CRISPR alebo počítačovej tomografie [6].

RT-PCR je metóda na analýzu RNA transkriptov. RT-PCR je štvorstupňový proces, ktorý zahŕňa izoláciu RNA, reverznú transkripciu, PCR reakciu a analýzu produktu. Izolovaná RNA sa použije ako templát pre reverznú transkripciu a vzniknutá cDNA slúži následne ako teplát pre PCR reakciu [5]. Výhodou RT-PCR je pomerne vysoká citlivosť v porovnaní s diagnostikou na báze antigénov. Zároveň postačuje relatívne malé množstvo vzorky RNA [8].

Esenciálnou zložkou kitu využívanom pri detekcii koronavírusu je Taq polymeráza. Cieľom projektu je príprava rekombinantnej Taq polymerázy, ktorá bude následne využitá pri príprave detekčných kitov na koronavírus. Hoci príprava Taq polymerázy je niekoľko desiatok rokov známa, aktuálny dopyt vyústil do obnovených optimalizácií jej produkcie a purifikácie [9].

Experimentálna časť

Na produkciu rekombinantnej Taq polymerázy boli použité bunky *E. coli* BL21 (DE3) s plazmidom pET28b s vklonovaným génom pre študovaný enzým. Získané bunky boli následne mechanicky disrupované. Cytosolický extrakt bol tepelne opracovaný za účelom denaturácie časti proteínov *E. coli*. Taq polymeráza bola purifikovaná afinitnou chromatografiou na matrici obsahujúcej nikelnaté ióny. Aktivita enzýmu bola detekovaná pomocou PCR.

Reakčná PCR zmes obsahovala master mix s navrhnutými primermi, nukleotidmi, pufrom, templátovou DNA a purifikovanú Taq polymerázu. Prítomnosť požadovaných PCR produktov bola analyzovaná pomocou gélovej elektroforézy na 2% (w/V) agarózovom géli. Analýza prebiehala 70 minút pri napätí 100V.

Výsledky a diskusia:

Cieľom práce je optimalizácia kultivácie, indukcie, purifikácie Taq polymerázy a podmienok PCR. Optimalizovala sa teplota a čas, ktorej bol vystavený cytosolický extrakt pred purifikáciou. Samotná purifikácia afinitnou chromatografiou bola optimalizovaná z hľadiska zloženia pufrov a metodiky. Čistota purifikovaných frakcií bola určená proteínovou PAGE elektroforézou. Aktivita enzýmu bola detekovaná pomocou PCR.

Následne boli optimalizované podmienky PCR, zloženie pufru a jeho vplyv na stabilitu pripraveného master mixu. Experimentom bola zistená optimálna koncentrácia horečnatých iónov, koncentrácia Taq polymerázy a templátu.

Poďakovanie:

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. PP-COVID-20-0056.

Literatúra

[1] J. Yang *et al.*, "Prevalence of comorbidities and its effects in coronavirus disease 2019 patients: A systematic review and meta-analysis," *Int. J. Infect. Dis.*, vol. 94, pp. 91–95, 2020, doi: 10.1016/j.ijid.2020.03.017.

[2] R. Ferrer, "COVID-19 Pandemic: the greatest challenge in the history of critical care," *Med. Intensiva (English Ed.*, vol. 44, no. 6, pp. 323–324, 2020, doi: 10.1016/j.medine.2020.04.005.

[3] E. Duffin (2020). Impact of the coronavirus pandemic on the global economy - Statistics & Facts [Online]. Available at: https://www.statista.com/topics/6139/covid-19-impact-on-the-global-economy/ (Accessed: 1. November 2020).

[4] Ministerstvo zdravotníctva Slovenskej republiky (2020). Všetky informácie o KORONAVÍRUSE COVID-19 [Online]. Available at: https://www.health.gov.sk/Clanok?Hlavna-sprava-COVID-19 (Accessed: 1. November 2020).

[5] E. Ortiz-Prado *et al.*, "Clinical, molecular, and epidemiological characterization of the SARS-CoV-2 virus and the Coronavirus Disease 2019 (COVID-19), a comprehensive literature review," *Diagn. Microbiol. Infect. Dis.*, vol. 98, no. 1, p. 115094, 2020, doi: 10.1016/j.diagmicrobio.2020.115094.

[6] Y. Pathak, P. K. Shukla, A. Tiwari, S. Stalin, and S. Singh, "Deep Transfer Learning Based Classification Model for COVID-19 Disease," *Irbm*, vol. 1, pp. 1–6, 2020, doi: 10.1016/j.irbm.2020.05.003.

[7] W. B. Coleman and G. J. Tsongalis, *Laboratory Approaches in Molecular Pathology—The Polymerase Chain Reaction*. Elsevier Inc., 2017.

[8] S. B. Kleiboeker, "Applications of competitor RNA in diagnostic reverse transcription-PCR," *J. Clin. Microbiol.*, vol. 41, no. 5, pp. 2055–2061, 2003, doi: 10.1128/JCM.41.5.2055-2061.2003.

[9] K. B. Mullis and F. A. Faloona, "Specific synthesis of DNA in vitro via a polymerase-catalyzed chain reaction," *Methods Enzymol.*, vol. 218, pp. 335–250, 1987.

Ekonomika a manažment

EKONOMICKÝ RAST A EKOLOGICKÉ PROBLÉMY

Viktória Koncserová

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

xkoncserova@stuba.sk

Desaťročia pomerne stabilného rastu v Európe zmenili spôsob nášho života. Vyrábame a spotrebovávame viac tovaru a služieb, viac cestujeme a žijeme dlhšie. Vplyvy našich hospodárskych aktivít doma i v zahraničí na životné prostredie sú však čoraz väčšie a viditeľnejšie. Ekonomický rast a vývoj technológií majú za následok aj problémy dnešnej doby, nie len na Slovensku, ale na celom svete. Medzi najväčšie celosvetové problémy, ktoré priniesol ekonomický rast a vývoj technológií, sú znečistenie ovzdušia, vody, pôdy, vyrúbanie lesov, biodiverzita a odpady- ich recyklácia, skládkovanie a ich vplyv na náš budúci život. Hlavnými cieľmi pri ochrane životného prostredia u nás aj v celej Európskej únii sú šetrenie prírodných zdrojov, minimalizovanie a triedenie odpadov a recyklácia.

Cieľom práce je označiť niektoré problémy ekonomického rastu v súvislosti s ekologickými problémami a pokúsiť sa načrtnúť smery ich riešenia.

Slovensko spolu s ostatnými členmi Európskej únie schválilo kľúčové ciele v oblasti nakladania s odpadmi. Hlavným cieľom EÚ v oblasti nakladania s odpadom je do roku 2035 zabezpečiť recykláciu a prípravu na opätovné použitie komunálneho odpadu na úroveň 65%. Pre SR bude platiť výnimka a to v podobe limitu 60%. Ďalším významným cieľom do roku 2035 je zníženie skládkovania komunálneho odpadu na maximálne 10%. Taktiež chcú cieľavedome budovať cirkulárnu ekonomiku.[4]

V minulosti triedenie odpadov nebolo veľmi populárne, ale štáty EÚ začali bojovať proti nadmernej produkcie odpadu, zvyšujú mieru recyklácie a začali skoncovať s čiernymi skládkami. Ministerstvo financií dňa 5.10.2020 predstavilo mieru recyklácie v uplynulých rokoch. Od roku 2005 sa recyklácia odpadu trojnásobila, čiže v roku 2019 bola miera recyklácie 39%. Toto percento plánuje Slovensko zvýšiť do roku 2024 na 50%. V roku 2030 by sa už malo recyklovať 60% komunálneho odpadu.[2]

Dominantná forma nakladania odpadov v SR je skládkovanie a to cca 53%. Táto hodnota je výrazne vyššia než Európsky priemer, ktorý je na úrovni 38%. Náklady na skládkovania odpadu boli doteraz na nízkej úrovni, ale problém odpadu sa pritom neriešil, vyrastali hory odpadkov a tento problém sa len prenáša na budúce generácie. Pozitívnou správou je, že Slovensko produkuje menej odpadov než ostatné krajiny v EÚ. Vyprodukovanie jedného eura HDP sprevádza tvorba 120 gramov, pričom priemer EÚ je 433 gramov.[1]

Vytýčené plány a ciele EÚ v tejto oblasti sú zaujímavé a pre životné prostredie určite prospešné, ale zavedenie nových opatrení nie je vôbec také jednoduché pre mestá a obce. Ako príklad som si zobrala malú obec na juhozápade Slovenska s počtom obyvateľov cca 1500, kde problematika nakladania s odpadom spôsobovala nemalé problémy. Obec v minulom roku produkovala oveľa väčšie množstvo odpadu, ako obyvatelia zaň zaplatili a preto od 1.1.2020 bola nútená upraviť poplatky za nakladanie s odpadom. Obec sa snaží motivovať svojich obyvateľov, aby čo najviac separovali odpad a čo najmenej sa dostávalo do komunálneho odpadu. Na území obce je zavedený množstevný zber zmesového komunálneho odpadu. Separovaný odpad môžu obyvatelia odovzdať na zbernom dvore. Každá domácnosť musí zaplatiť fixnú sadzbu za odvoz smetí, avšak je motivovaná separáciou odpadu, ďalšie poplatky závisia od toho, koľko objemových nádob smetí produkuje. Obec taktiež podporuje domácnosti, aby si vytvorili doma vlastnú kompostáreň, a takto znižovali množstvo komunálneho odpadu.[3]

Na záver si treba uvedomiť, že takéto zmeny potrebujú čas, aby si obyvatelia zvykli, akceptovali a dodržiavali zmeny a zásady. Dôsledná osveta, motivácia ľudí je nevyhnutná k tomu, aby sa čo najskôr dostavili očakávané výsledky v tejto problematike.

Som absolútne presvedčená v tom, že na vyriešenie tohto problému je potrebné vypracovanie programu zníženia výroby odpadov a nahradiť plasty rôznymi inertnými materiálmi ako sú papier, drevo a sklo. Ekonomický rast a ekologické problémy ovplyvňujú túto problematiku a preto treba hľadať medzi nimi rozumný kompromis.

Literatúra

[1] Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky- *Tri výzvy životného prostredia na Slovensku.* Dostupné na internete: https://www.minzp.sk/files/iep/01_2017_tri-vyzvy_zivotneho_prostredia.pdf

[2] Ministerstvo financií Slovenskej republiky- *Moderné a úspešné Slovensko.* Dostupné na internete: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwi2pKW5oMHsAhXNasAKHTV3BAIQFjABegQIAxAC&url=https%3A%2F%2Fwww.mfsr.sk%2Ffiles%2Farchiv%2F78%2FModerne_a_uspesne_Slovensko.pdf&usg=AOvVaw1wvxgh8bRIhEVJuSoR_fEs

[3] Obec Veľké Ludince- V *ZN 2/2019 o nakladaní s komunálnymi odpadmi a s drobnými stavebnými odpadmi na území obce VEĽKÉ LUDINCE* : http://www.velkeludince.sk/urad/zverejnovanie/vzn/

[4] OZV ENVI-PAK- https://envipak.sk/clanok/Slovensko-je-v-nakladani-s-odpadom-na-chvoste-EU

THE PROBLEM OF "BRAIN DRAIN"

Bazarkhanova Dinara Amangeldinovna

Slovak University of Technology, Radlinského 2101/9, 811 07 Bratislava, Slovakia

Dikosha8.00@gmail.com

The "brain drain" is defined as the migration of labour force from the country in search of the better standard of living and high quality of life in different places worldwide. This migration of professionals and students for better opportunities, both within countries and across international borders, is of growing global concern worldwide because of its impact on economic, cultural and social systems in developing countries. Why do talented people leave their countries and go abroad? What are the consequences of such migrations especially on the educational sector? What policies can be implemented to control and stop such movements from developing countries to developed countries? [1]

Brain drain is a global trend and not only Kazakhstan is experiencing it, but even a wide range of developing and developed countries are feeling an enormous pressure in this matter. In order to save intelligent security firstly it is necessary to identify reasons of intellectual migration and then find the solution of the problem.

In my project work I have focused on the brain drain problem of developing countries like Kazakhstan and compared it with the statistics of other developed countries (Slovakia, Czech Republic, Germany, USA) in order to identify who is winning from this issue: developing countries (the origin of brain drain) or developed ones (receiving countries) [2]

Moreover by using qualitative research like survey I have identified widespread reasons of migration which belongs not only to Kazakhstan, but the main weak side of most countries. It covers the sphere of living standard and salary level of countries' economy. [3]

After making research I obtained results about living condition of different countries and interrelations between them and level of brain drain problem. Furthermore by using data, I have found out solutions and suggestions to remove the issue about migration of elite professionals.

My research reflects seeks to raise questions, identify key issues and provide solutions which would enable immigrant health professionals to share their knowledge, skills and innovative capacities and thereby enhancing the economic development of their countries. [4]

Literature

[1] Cambridge Dictionary: https://dictionary.cambridge.org/us/dictionary/english/brain-drain
[2] The GlobalEconomy.com: https://www.theglobaleconomy.com/Kazakhstan/human_flight_brain_drain_index/
[3] The strategist: https://www.aspistrategist.org.au/the-reforms-kazakhstan-needs/
[4] Finprom: "Утечка мозгов" нарастает - Казахстан активно покидают технари, экономисты, педагоги. Retrieved from: http://finprom.kz/ru/article/utechka-mozgov-narastaet-kazahstan-aktivno-pokidayut-tehnari-ekonomisty-pedagogi-ottok-kvalificirovannyh-kadrov-za-poslednie-4-goda-uskorilsya-na-34-88

GLOBALIZÁCIA - POZITÍVA A PROBLÉMY

Branislav Daráš

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

xdaras@stuba.sk

Globalizácia je spoločensko-ekonomický, ktorý bez akýchkoľvek pochýb ovplyvňuje každú ľudskú bytosť. Je to fenomén, ktorý je už v súčasnosti nezvratný. Veľkým problémom je však fakt, že je často prezentovaná laickej spoločnosti ako ekonomicky, sociálne aj politicky absolútne prospešná. Samozrejme, že svojou existenciou prináša ľudstvu mnoho pozitívneho. Avšak nemusí to byť vo všetkých ohľadoch také skvelé ako sa na prvý pohľad môže zdať. Sprievodným javom globalizácie je sústredenie veľkej moci v rukách malého množstva nadnárodných spoločnosti, ktoré ich môže lákať k zneužitiu svojho dominantného postavenia na trhu. Cieľom práce je označiť niektoré problémy globalizácie a pokúsiť sa načrtnúť smery ich riešenia.

Úplné počiatky akejsi globalizácie môžeme nájsť až niekoľko tisícročí v minulosti, keď ľudské druhy začali migrovať z kontinentu na kontinent. Toto opisuje pojem univerzalizácia. Záleží od toho z akého uhľa pohľadu sa na to pozeráme, no nám predsa len o niečo bližšia globalizácia, globalizácia moderného sveta sa objavuje okolo 16. storočia, kedy sa stretávame s pojmami ako internacionalizácia či liberalizácia. Mnohé štúdie však hovoria že veľké objemy cezhraničného obchodu, medzinárodných investícií a permanentného pohybu ľudí spravili globalizované až neskoré 19., 20. a 21. storočie. Aj keď reštrikcie zahraničného obchodu, clá, imigračné kontroly narástli v prvej polovici 20. storočia, celková globálna prepojenosť stále rástla. Odkedy môžeme teda hovoriť o globalizácii nie je celkom jasné. Profilovanie pohľadu globalizácie smerom k dnešným predstavám začalo po roku 1945. Až v roku 1966 však satelitné snímky ukázali zem ako jedno miesto. Vtedy si ľudia začali uvedomovať, že sa nejedná len o teórie ale o skutočný jav.[1]

Dnešný svet sa vyvíja rýchlosťou, ktorá chvíľami berie človeku dych. Netýka sa to iba všadeprítomnej elektroniky, automobilov, rozsahu komunikácie prostredníctvom internetu, alebo priemyslu a ľudskej spoločnosti všeobecne. Svet sa zdanlivo zmenšil, cestujeme bežne tam, kam sa kedysi dostali iba veľmi bohatí ľudia, alebo dobrodruhovia. Čím sa stáva svet vzájomne prepojenejší a závislý, tým viac rastú odvetvia, nezávislé na tom, kde sa vyrába a kde potom predáva. Vznikli a vznikajú stále väčšie nadnárodné spoločnosti, produkujúce všetko, na čo človek pomyslí. Dostali sme sa do etapy vývoja ľudstva, charakteristickej globalizáciou takmer všetkého, od priemyslu, cez finančníctvo až po zábavu. Poľnohospodárstvo zažíva tiež výrazné premeny. Efektivita a produktivita práce, aj vďaka globálnemu trhu s biologickým materiálom, agrochemikáliami, či technológiami prináša vo vyspelom svete nadprodukciu a znižuje nároky na ľudskú prácu v odvetví na minimum. Hovoríme o tom, aké je to výhodné, aké nízke ceny a množstvo i kvalitu výrobkov to prináša. Je to však naozaj tak? Platia tieto výhody pre všetko a pre každého?[2]

Medzi pozitíva globalizácie určite patria prekonávanie ohraničení v čase a priestore, podpora mobility pracovnej sily, vytváranie podnikateľských zoskupení, realizácia nadnárodných projektov, globálne zhodnocovanie kapitálu, vytváranie globálneho konkurenčného prostredia, rozvoj technológií a genetiky, podpora regionálnej ekonomickej integrácie, nové postavenie medzinárodných inštitúcii a takisto spoznávanie iných kultúr a inšpirácia tvorivosti. Aj keď je globalizácia ešte stále nie veľmi prebádaná veličina, môžeme s určitosťou povedať, že svojou existenciou prináša ľudstvu okrem iného aj množstvo kladov. Svetový hrubý domáci produkt meraný v medzinárodných Geary-Khamisových dolároch sa medzi rokmi 1820 a 1960 zvýšil 7 740 335 jednotiek. Od roku 1960 do 2003 to už bol nárast o 32 478 558 jednotiek. Globalizácia prinútila obchodníkov byť konkurencieschopní v celosvetovom meradle, čo má za následok snahy o čo najefektívnejšie využívanie komparatívnych výhod. To dáva priestor trhu a jeho prirodzeným zákonom a poskytuje spotrebiteľom väčšie výhody. [1]

Globalizácia svetovej ekonomiky má okrem pozitívneho aj mnoho negatívnych javov. Keďže globalizácia sa do veľkej miery stala šíriteľom kapitalizmu, veľa negatív majú spoločných. Sem patria napríklad zväčšovanie nerovnomerného ekonomického a sociálneho rozvoja, sociálna polarizácia (nárast bohatých a chudobných vrstiev a úbytok strednej vrstvy), reštrukturalizácia trhu práce, nárast nezamestnaných, zvyšovanie medzinárodnej kriminality, terorizmu a násilia, zväčšovanie nespravodlivosti pri rozdeľovaní svetového bohatstva, globálne otepľovanie (skleníkový efekt) a poškodzovanie životného prostredia (vyrubovanie lesov, ničenie pôdy, znečisťovanie oceánov a morí, vyčerpávanie zásob nerastných surovín, vznik civilizačných chorôb) [1].

Okrem toho sa v budúcnosti sa nedajú vylúčiť napríklad ani veľké potravinové škandály, súvisiace s veľkovýrobou, globálnym obchodom a látkami, používanými pri výrobe potravín. Príklad s DDT, považovaným dlhé roky za úplne bezpečný prostriedok a dnes ho možno používať len veľmi opatrne a iba tam, kde je to nevyhnutné, je dostatočne varovný. Následné precitnutie spotrebiteľov, ktorí začnú požadovať vo väčšej miere kvalitné, lokálne produkty, môže prísť oveľa rýchlejšie, akoby sa zdalo. Možno preto očakávať stále silnejšie tendencie transformovať ekonomiku na lokálnu všade, kde je to výhodnejšie a kde globalizácia prináša viac problémov, ako výhod, čo je aj prípad poľnohospodárstva a potravinárstva. Bez ohľadu na dnešný globalizovaný svet, pre každý štát a zodpovedných politikov, bude životne dôležité hľadať pre tieto odvetvia vhodné stimuly a ďalej rozvíjať ich súčasnú úroveň. Pre našu budúcnosť to môže byť omnoho dôležitejšie, ako si myslíme dnes. [2]

Globalizácia popri značnom efekte zlacňovania výroby produktov prináša zo sebou riziko politického „vydierania“ producentov tovarov, celých štátov a spoločenských zoskupení. Popri globalizačných procesoch každý štát resp. zoskupenia štátov by mali zohľadňovať aj svoju bezpečnosť (potravinovú, ekologickú, vojenskú a i.).

Literatúra

[1] Radovan Kolibáš, BP-Globalizácia svetovej ekonomiky – základné problémy a ich kritické zhodnotenie. Máj, 2010. https://is.ambis.cz/th/na0mh/BP_Radovan_Kolibas.pdf

[2] Anton Peltzner- poľnoinfo.sk- Globalizácia nie je všeliek na problémy sveta. Október 2016. https://polnoinfo.sk/globalizacia-nie-je-vseliek-na-problemy-sveta/

EKONOMICKÁ KRÍZA 2020 – PANDÉMIA COVID-19

Matúš Krivošík

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

matus.krivosik@gmail.com

Cieľom práce je podotknutie na vážnosť situácie nie len na území Slovenskej republiky ale na celom svete. Taktiež upozornenie všetkých ľudí, že táto situácia môže viesť či už k oveľa väčšiemu kolapsu HDP, existuje nebezpečenstvo, že kríza povedie k vážnemu narušeniu jednotného trhu a vzniku pretrvávajúcich hospodárskych, finančných a sociálnych problémov.

Vedúci predstavitelia EÚ sa 21. júla dohodli na celkovom rozpočte vo výške 1,824 bilióna EUR na roky 2021 – 2027 [1]. Z balíka, v ktorom sa spája viacročný finančný rámec (VFR) a mimoriadne úsilie o obnovu „Next Generation EU“, sa poskytne pomoc EÚ pri obnove po pandémii COVID-19 a podporia sa investície do zelenej a digitálnej transformácie. Tieto prvky dopĺňajú tri bezpečnostné siete vo výške 540 miliárd EUR, ktoré EÚ zaviedla na podporu pracovníkov, podnikov a krajín [1].

Národná banka zverejnila 24. marca 2020 predikciu ekonomického vývoja na Slovensku, ktorá predpokladá, že výkonnosť ekonomiky sa v roku 2020 zníži o 4,5 % až 9,4 % [2].

Aká hlboká bude recesia (resp. či nenastane aj ekonomická depresia), závisí predovšetkým od toho, ako sa vyvinie situácia ohľadom koronavírusu nielen na Slovensku, ale aj vo svete.

Pandémia COVID-19 významne narušila spotrebiteľské výdavky, priemyselnú produkciu, investície, obchod, kapitálové toky a dodávateľský reťazec. Minimalizácia hospodárskych škôd a rýchle a stabilné zotavenie, ktoré prinesie udržateľný a inkluzívny rast ekonomiky, budú nevyhnutné, ak budú členské štáty a EÚ prijaté v reakcii na krízu a budú naďalej účinné.

Spôsob riešenia ekonomickej krízy spôsobenej pandémiou COVID-19 musí byť kompromisom medzi odborníkmi z oblasti zdravotníctva a ekonomiky. Zjavná je protichodnosť návrhov na riešenie problému zo strany zdravotníkov a ekonómov. Pričom výsledkom by mal byť rozumný kompromis podľa váhy jednotlivých argumentov.

Literatúra

[1] Rada Európskej únie: Pandémia ochorenia COVID-19 spôsobeného koronavírusom. Dostupné na internete: https://www.consilium.europa.eu/sk/policies/coronavirus/

[2] Národná Banka Slovenska. Dostupné na internete: https://www.nbs.sk/_img/Documents/_Publikacie/PREDIK/2020/protected/P1Q-2020.pdf

[3] Seneši, N.: Korona kríza: Ktoré firmy môžu na koronavírus najviac doplatiť? Dostupné na internete: https://www.podnikajte.sk/manazment-a-strategia/korona-kriza-firmy-mozu-doplatit

[4] Tášik, M.: Finančné krízy v minulosti a súčasnosti, príčiny a dôsledky. Dostupné na internete: https://is.ambis.cz/th/xdd4m/Financne_krizy_v_minulosti_a_sucasnosti__priciny_a_dosledky.pdf

[5] Laurová, M.: Dopady hospodárskej krízy na vývoj ekonomiky v SR. Dostupné na internete: http://www.slpk.sk/eldo/2012/zborniky/025-12/9.pdf

ANALÝZA POSTAVENIA MLIEKARENSKÉHO PODNIKU

Martina Holotňáková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU Bratislava

mata.holotnakova@gmail.com

Vo svojej práci sa chcem zamerať na analýzu mliekarenského podniku pomocou SWOT analýzy. Túto tému som si vybrala, pretože ma zaujalo fungovanie a postavenie potravinárskeho podniku na trhu a tejto téme sa chcem ďalej venovať aj vo svojej bakalárskej práci. SWOT analýzou budem analyzovať silné a slabé stránky podniku. Taktiež sa zameriam na hrozby a príležitosti, ktoré môžu ovplyvniť mliekarenský podnik na trhu pri súčasnej situácii s vírusovým ochorením COVID 19 a opatreniami, ktoré sú zavedené. Vyhodnotením mojej analýzy budú návrhy na zlepšenie slabých stránok podniku ako aj na zlepšenie samotného postavenia podniku na trhu.

Literatúra:

[1] ZATROCHOVÁ, M. a kol. 2018. Strategický marketing a manažment a ich inovácie. Bratislava: SPEKTRUM STU, 2018. 122 s. ISBN 978-80-227-4868-1

PRIESKUM TRHU AKO PODKLAD PRE ZAVEDENIE NOVÉHO VÝROBKU NA TRH

Bc. Alžbeta Lapšanská

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

lapsan.al@gmail.com

Úvod

Trendom súčasnosti je starostlivosť o svoje zdravie. Pravidelný pohyb, vyvážená strava, osobnostný rast. Médiá sú plné informácií o tom, ako cvičiť, čo, ako a kedy jesť, motivačné citáty k nám doliehajú z každej strany. V čoraz väčších množstvách nakupujeme produkty, ktoré by nám zabezpečili pevnejšiu pleť, či väčšie svaly. Častokrát siahame po výrobkoch zahraničnej produkcie, pričom lokálna výroba kvalitou určite nezaostáva. V našej práci sme sa preto zamerali na prieskum slovenského trhu ako podkladu pre zavedenie nového produktu – *KONOPNÝ PROTEÍN*.

Experimentálna časť

Čo je dobré, môže byť slovenské. Ako môže slovenský výrobok splniť očakávania lokálneho spotrebiteľa a uspieť na domácom trhu? V experimentálnej časti našej práce bolo snahou zistiť potreby potenciálneho zákazníka a navrhnúť možnosti odlíšenia sa od konkurencie prostredníctvom dotazníka a nástrojmi benchmarkingu. V dotazníku sme definovali faktory ovplyvňujúce motiváciu nákupu konopného proteínu (vplyv na zdravie, trend, ...), ktorým respondenti mali priradiť mieru vplyvu. Respondenti boli ľudia vo veku od 20 – 60 rokov. Vychádzali sme z predpokladu, že ľudia v tomto veku sú zárobkovo činné osoby, ktoré majú buď záujem o zdravý životný štýl komplexne alebo sa snažia vylepšiť svoju stravu o výhody, ktoré so sebou náš produkt z technickej konope prináša.

Výsledky

Vyhodnotenie získaných dát prinieslo pozitívne výsledky vzhľadom k dopytu po výrobku. Dozvedeli sme sa, že spotrebiteľa pri výbere produktu nezaujíma len produkt ako taký, ale aj pridané hodnoty v podobe vkusného obalu, zliav vo fitnescentre, a rôznych iných výhod

vyplývajúcich z ich nákupu. Dotazník vyplnilo 100 respondentov z Bratislavského, Košického a Prešovského kraja.

Záver

Rozširujúci sa trh so slovenskými produktami lokálnych výrobcov prináša okrem bohatého sortimentu pre spotrebiteľov aj potrebu podniku disponovať marketingovou stratégiou, ktorá by zabezpečila odlíšenie sa od konkurencie v čo najvyššej možnej miere. Poznať nákupné správanie zákazníka a svoje konkurenčné prostredie tak zohráva významnú úlohu ak má byť zavedenie nového produktu na trh úspešné.

Literatúra

[1] Knight, P. Vysoce efektiní marketingový plán. **2007**, 143, 978-80-247-1993-3.

Problém „odlivu mozgov“ zo Slovenska

Vanesa Madleňáková
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 2101/9, 812 37

vaneskamadlenakova@gmail.com

Vstupom Slovenskej republiky do Európskej únie vznikli možnosti vycestovať za štúdiom a prácou do zahraničia z rôznych dôvodov. Tými najhlavnejšími sú najmä lepšie platové a pracovné podmienky. Podľa údajov z Centrálneho registra poistencov zo Slovenska za posledných 15 rokov odišlo viac ako 300 000 občanov, medzi ktorými boli najmä zastúpení ľudia s vysokoškolským titulom a mladší ako 30 rokov. Najtalentovanejší študenti vysokých škôl a talentovaní pracovníci odchádzajú zo Slovenskej republiky aby našli svoje uplatnenie v zahraničí. Odliv mozgov má za dôsledok nedostatok kvalifikovanej pracovnej sily, významne obmedzuje schopnosť inovovať, spôsobuje zmeny na trhu práce, napríklad zníženie miezd, ako aj celkové zníženie hospodárskeho rastu a produktivity. Hlavným cieľom mojej práce je poukázať na dôsledky tohto konania.

Únik mozgov je definovaný ako situácia, keď z krajiny odchádza nadpriemerné množstvo vzdelaných ľudí. Údaje z roku 2015 o pohyboch obyvateľstva ukazujú, že viac ako polovica emigrantov v rokoch 2010-2015 bola mladších ako 30 rokov, emigrovalo okolo 14% čerstvých absolventov vysokých škôl. Špeciálnym prípadom odlivu mozgov je taktiež štúdium v zahraničí. Slovensko sa v tomto môže rovnať s rozvinutými krajinami, ročne vycestuje na vysoké školy v zahraničí spolu približne 34 000 mladých Slovákov, čo v roku 2017 predstavovalo 18% študentov vysokých škôl na Slovensku. Na Slovensko sa naspäť podľa odhadov vracia približne polovica.
Odchod mladých vzdelaných ľudí predstavuje pre štát priamu stratu, a to z niekoľkých dôvodov.
Ide hlavne o odliv investícií do vzdelania. Z prieskumu v roku 2018 sa ukázalo, že jeden rok vysokoškolského štúdia stál v roku 2017-2018 približne 3700€, pričom na vzdelanie maturanta (13 rokov štúdia) štát vynaloží 31 000€. Znamená to, že každý vysokoškolsky vzdelaný človek, žijúci v zahraničí reprezentuje stratu takmer 50 000€.
Štát taktiež nepriamo prichádza o odvody a dane. Podľa inštitútu INESS to bolo v roku 2017/2018 v hrubom 13 540€ na pracujúceho emigranta. Únik mozgov tak vytvára problém pre štátny rozpočet, takisto aj pre dôchodkový systém a zdravotníctvo.
To však nepredstavuje najväčší problém odlivu mozgov, ide hlavne o spomalenie ekonomického a politického rozvoja krajiny. Odchod vzdelaných ľudí do zahraničia spomaľuje rast HDP, znižuje objem investícií, a zhoršuje pomer medzi mladým a starým obyvateľstvom. Zvýšenie počtu Slovákov s maturitou v zahraničí o 1% by spôsobilo spomalenie rastu HDP na obyvateľa o viac ako 1 percentuálny bod ročne. Dopad odchodu vysokoškolsky vzdelaných ľudí je ešte negatívnejší, ekonomika by sa spomalila až o 3 percentuálne body. To znamená, že odliv mozgov zo Slovenska od roku 2000 znížil kumulatívny rast HDP na obyvateľa o 3,8 percentuálnych bodov, čo je spolu približne 308€ ročne na obyvateľa. Jedným z dôvodov tohto spomalenie je aj menej kvalifikovanej pracovnej sily, a tým aj nižšie investície.

A to nie sú všetky dopady. Ako vidíme, odliv mozgov na náš štát pôsobí veľmi nepriaznivo, preto by sme sa mali snažiť hľadať spôsoby, ako udržať mladých ľudí na Slovensku. Všetci vieme, že je to beh na dlhú trať, lenže už nestačia na to len drobné kozmetické úpravy ako doteraz.

ZDROJE: https://dennikn.sk/blog/318966/emigracia-mladych-preco-odchadzame-a-kedy-sa-vratime/
https://dennikn.sk/blog/318966/emigracia-mladych-preco-odchadzame-a-kedy-sa-vratime/
https://spap.leaf.sk/novinky/dosledky-uniku-mozgov-na-slovensko/
https://www.mfsr.sk/sk/media/komentare-ifp-uhp/odliv-mozgov-po-slovensky-januar-2017.html
https://vysokoskolacidopraxe.cvtisr.sk/files/1_4_odliv-mozgov-slovaci-studuju-pracuju-zahranici-zelenka_pavis.pdf

NAVRHNUTIE INTERNETOVÉHO OBCHODU PRE SPOLOČNOSŤ MIKROCHEM spol. s.r.o.

Bc. Blanka Zachariášová

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Radlinského 9, Bratislava, 912 37

blanka.zachariasova@gmail.com

Úvod

Spoločnosť Mikrochem spol. s.r.o. je chemicko-farmaceutická spoločnosť, ktorá sa špecializuje na výrobu aktívnych farmaceutických zložiek *(API – Active Pharmaceutical Ingredients)* – liečiv a prípravu liekov na humánne a veterinárne použitie podľa štandardov GMP *(Good manufacturing practices)*. Taktiež sa zaoberá výrobou čistých chemikálií a ako obchodná firma Mikrochem Trade sa špecializuje na dodávky spoľahlivého laboratórneho skla, vybavenia a nástrojov pre výrobné spoločnosti, prevádzkové a výskumné laboratóriá a vzdelávacie inštitúcie. Ďalej vyrába a dodáva chemické výrobky v rôznych kvalitách a obaloch pre priemyselnú, potravinársku a farmaceutickú výrobu. Medzi najväčších zákazníkov spoločnosti Mikrochem spol. s.r.o. patrí Cosmo Pharmaceuticals, hameln rds a.s., Imunoglukan s.r.o., Noventis i Slovenská technická univerzita a mnoho ďalších.

Celú škálu produktov spoločnosti Mikrochem spol. s.r.o. si môžeme prezrieť na ich internetovej stránke, objednávku urobiť telefonicky alebo prostredníctvom mailu a nakúpené produkty si môžeme nechať priviesť, prípadne si ich osobne vyzdvihnúť v ich centrálnom sklade v Pezinku. Avšak internetový obchod ako taký, kde by sme si sami vedeli zrealizovať objednávku, uskutočniť platbu, zvoliť adresu doručenia bez toho, aby sme niekam telefonovali alebo čakali na potvrdenie objednávky mailom, táto spoločnosť ešte nemá a touto cestou by chcela zefektívniť marketingový proces, zvýšiť prestíž a prilákať nových zákazníkov.

Experimentálna časť

Na základe online prieskumu, ktorý si spoločnosť Mastercard dala vykonať nezávislou spoločnosťou Fly research medzi 4. a 11. májom 2020 v pätnástich krajinách EÚ, môžem skonštatovať, že internetové nákupy prekonali v období karantény všetky ostatné spôsoby utrácania peňazí. Nadpolovičná väčšina európskych spotrebiteľov uviedla, že na internete nakupujú viac ako predtým. Prieskumu sa zúčastnilo 12 500 respondentov oboch pohlaví všetkých vekových kategórií nad 18 rokov.

Nakupovanie cez internet sa stalo bežnou súčasťou 21. storočia a internetový obchod sa v súčasnosti prezentuje ako rovnocenná alternatíva kamenného obchodu. Stáva sa miestom, kde sa uskutočňuje celý obchod, od výberu produktov a služieb až po ich platbu. Využívané marketingové rozhodnutia majú prinajmenšom rovnakú dôležitosť ako v klasickom obchodovaní. Avšak obrovskou výhodou internetu a samotného online nakupovania je jeho globálna dostupnosť, interaktivita, vysoká návštevnosť a nízke náklady. Pre zákazníkov predstavuje obrovskú príležitosť v podobe širokého sortimentu výrobkov, služieb a cien od rôznych obchodníkov.

Cieľom tejto práce je získať informácie o nákupnom správaní ľudí, v akej miere využívajú internetové obchody a či by si vedeli predstaviť online nákup produktov podporujúcich imunitu (imunoglukánov) i dezinfekčných prostriedkov. Teda konkrétne som skúmala záujem o internetový obchod pre produkty bežnej spotreby, ktoré vyrába spoločnosť Mikrochem spol. s.r.o. Mojím druhým cieľom práce je osloviť už existujúcich zákazníkov spoločnosti Mikrochem spol. s.r.o. a urobiť prieskum o záujem internetového obchodu i z ich strany.

Za účelom získania relevantných výsledkov bola vytvorená anketa, ktorej sa zúčastnilo 578 respondentov z celého Slovenska, pričom 65,8 % tvorili ženy a 34,2 % muži. Prevažnú časť opýtaných tvorili mladí ľudia vo veku 18-26 rokov (69,1 %), ďalej to boli ľudia vo veku 27-45 rokov (21,4 %) a ľudia vo veku 46 rokov a viac (9,5 %). Taktiež som v ankete zisťovala, v akej domácnosti respondenti žijú, čo taktiež ovplyvňuje ich nákupné správanie. 63,2 % opýtaných žije v domácnosti spolu s rodičmi, 19,3 % žije samostatne a 17,5 % žije v spoločnej domácnosti so svojou rodinou (manžel/ka, deti a pod.). Rovnako ako aj vyššie spomínaný prieskum pre spoločnosť Mastercard, tak aj z mojej ankety vyplynulo, že až 57,4 % opýtaných využíva internetové obchody v poslednom období viac, ako tomu bolo pred pandémiou.

Na otázku *Vedeli by ste si predstaviť nakúpiť produkty podporujúce imunitu (imunoglukány) a dezinfekčné prípravky cez internet?* odpovedalo pozitívne až 92,3 % opýtaných, pričom mladší respondenti uviedli, že na nákup takýchto produktov im úplne postačí popis produktu uvedený na stránke obchodu, avšak respondenti vo veku 27-45 rokov uviedli ako najčastejšiu odpoveď áno, ale iba overené produkty (prvý nákup potrebujem uskutočniť v obchode/lekárni a pod.).

A na otázku *Prečo by ste uprednostnili online nákup daných produktov pred bežným nákupom v obchode?* sa najviac respondentov priklonilo k možnosti pohodlia, nemusím nikam chodiť (71,8 %), na druhom mieste sa umiestnila možnosť prečítania si recenzií od predchádzajúcich zákazníkov (56,4 %) a tretie miesto obsadila možnosť ľahšieho porovnania s inými obchodmi - porovnanie cien, veľkosti balenia a pod. (53,8 %).

Taktiež som vo svojej ankete zisťovala, kde v súčasnosti ľudia najviac nakupujú uvedené produkty. 71,8 % opýtaných realizuje nákup v lekárni, 64,1 % v drogérii a iba 28,2 % v klasických obchodoch (potravinách). Internetové obchody v súčasnosti využíva len 7,7 % respondentov.

Pri otázke *Podľa čoho si v obchode/drogérii/lekárni vyberáte dezinfekčný prípravok?* 74,4 % respondentov uviedlo, že to je podľa ceny, 59 % opýtaných zaujíma aj zadná strana/popis produktu a 43,6 % opýtaných si produkt vyberá na základe veľkosti balenia. **pozn. pri posledných 3 otázkach mali respondenti možnosť označiť aj viac možností*

Okrem zisťovania záujmu o internetový obchod s imunoglukánmi a dezinfekčnými prípravkami prostredníctvom ankety som oslovila už aj existujúcich zákazníkov spoločnosti Mikrochem spol. s.r.o., konkrétne slovenskú spoločnosť Imunoglukan s.r.o. a českú spoločnosť Noventis. Obe spoločnosti hodnotia spoluprácu so spoločnosťou Mikrochem spol. s.r.o. veľmi pozitívne, s ponúkanými službami a možnosťou nákupu sú spokojní, avšak na návrh internetového obchodu zareagovali kladne a ako najväčšie pozitívum uviedli zrýchlenie procesu objednávky.

Záver

Veľa zákazníkov uprednostňuje online nákup pred klasickou kamennou predajňou. Ako v prípade každého obchodu, aj obchod cez internet je založený na úspešnom poznaní potrieb zákazníkov. Je potrebné si uvedomiť, že zákazník nakupujúci cez internet je odlišný od toho bežného. Taktiež i internetová konkurencia je bližšie než by sme si mohli predstaviť,

a preto orientácia na potreby zákazníka internetových obchodov zohráva významnú dôležitosť v úspešnosti. Trend predaja produktov a služieb cez internet má rastúci charakter a očakáva sa jeho ďalší nárast. Je to spôsobené zvyšovaním internetovej gramotnosti, znalosťou cudzích jazykov a neustálym dospievaním generácie mladých ľudí.

Internetový obchod predstavuje obrovskú príležitosť pre spoločnosť Mikrochem spol. s.r.o. ako si získať nových zákazníkov, expandovať na nové trhy so svojimi výrobkami, či lepšie konkurovať ostatným firmám. Na základe ankety vyplýva, že o produkty tejto spoločnosti v internetovom obchode by bol záujem. Predovšetkým je potrebné zrealizovať prehľadný zoznam ponúkaných produktov, kde by každý zákazník našiel presne to, čo potrebuje. Dôležitý je tiež podrobný popis produktov, ktorý bude postupne dopĺňaný o samotné recenzie, čo by ďalším potenciálnym zákazníkom umožnilo ľahšie rozhodovanie.

Pri vhodnom vytvorením porfólia ponúkaných produktov a nastavení cien v porovnaní s konkurentmi, by o online nákup výrobkov spoločnosti Mikrochem spol. s.r.o. bol záujem.

Poďakovanie

Chcela by som sa poďakovať vedúcej práce doc. Ing. Zatrochovej a tiež majiteľovi firmy Mikrochem spol. s.r.o. RNDr. Jurajovi Čechovi za ich odbornú pomoc a cenné rady.

Literatúra

[1] Internetová stránka spoločnosti Mikrochem spol. s.r.o.: https://www.mikrochem.com/
[2] Prieskum: Internetové nákupy prekonali počas karantény všetky ostatné spôsoby míňania peňazí [online] [cit. 2020-05-21] Dostupné na internete: https://www.webnoviny.sk/vo financiach/prieskum-internetove-nakupy-prekonali-pocas-karanteny-vsetky-ostatne-sposoby-minania-penazi/
[3] PRÁGER, R.: Návrh internetového obchodu pre predaj automobilových náhradných dielov. Diplomová práca. Brno, 2012
[4] BYSTRICKÁ K. a kol.: Internetový obchod, 2016. ISBN 978-80-8168-496-8

MOŽNOSTI INVESTIČNÉHO SPORENIA ZA ÚČELOM FINANČNEJ PRÍPRAVY NA DÔCHODOK

Bc. Aneta Grögerová

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

anetagrogerova@gmail.com

Táto práca je venovaná problematike, ktorá sa zaoberá vysvetlením, že ľudia sa nemôžu spoliehať len na vyplácanie dôchodku zo Sociálnej poisťovne (1. pilier) a musia si sami sporiť inými možnosťami. Jednou z možností je založenie starobného dôchodkového sporenia (2. piliera), ktorého výška na konci sporenia závisí od toho, do akého fondu investujete. Do 2. piliera môže vstúpiť okrem silových rezortov, ktoré majú svoj vlastný dôchodkový systém, každý zamestnanec, za ktorého zamestnávateľ odvádza odvody alebo osoba, ktorá sama za seba odvádza odvody na dôchodkové poistenie do Sociálnej poisťovne.

Cieľom príspevku je poskytnúť čitateľovi prehľad o možnostiach a rôznych nástrojoch dôchodkového sporenia. Vysvetliť ako funguje sociálna poisťovňa (1. pilier), a ako starobné dôchodkové sporenie (DSS). V práci bude uvedený model, pomocou ktorého vysvetlíme, čo je podstatou DSS, čiže 2. piliera, a prečo by si ho mal každý mladý človek do 35 rokov založiť. Taktiež sa pozrieme na výhody a nevýhody založenia 2. piliera a analyzujeme dostupné alternatívy k 2. pilieru.

Účasť na 1. pilieri vzniká povinne zo zákona, kde sa odvádzajú odvody vo výške 18%. Poistenec, ktorý je iba v tomto pilieri, bude mať financovaný dôchodok z odvodov pracujúcich ľudí, ktorí budú pracovať v čase poberania dôchodku daného poistenca. Výška dôchodku závisí od počtu odpracovaných rokov a príjmov poistenca počas života [1,2]. V súčasnosti podľa demografického vývoja pripadajú na jedného dôchodcu takmer štyria zamestnanci, no v roku 2050 na jedného dôchodcu nebudú pripadať ani dvaja zamestnanci [1]. Z toho nám vyplýva, že 1. pilier je ohrozený starnutím a štát nebude mať k dispozícii dostatok finančných prostriedkov. Preto výška dôchodku z 1. piliera nie je vôbec istá. Týmto sa dostávame k významu 2. piliera, ktorého cieľom je dopĺňať 1. pilier. V súčasnosti na Slovensku pôsobí 5 dôchodkových správcovských spoločností [3]. Odvod na starobné dôchodkové sporenie v rámci 2. piliera predstavuje 5% od januára 2020. Od roku 2017 sa každoročne zvyšuje zo 4% o 0,25% až na konečných 6% do roku 2024 [1]. 2. pilier je majetok sporiteľa, to znamená, že jeho odvody putujú na osobný dôchodkový účet do Dôchodkovej správcovskej spoločnosti (DSS), ktorá časom úspory zhodnocuje. 2. pilier je dedičný aj 7 rokov po začatí poberania dôchodku, poistenec ho môže brať ako životnú poistku, má prehľad o stave účtu, veľmi nízke poplatky, možnosť zhodnotenia vo fondoch, investuje z hrubého príjmu a bez dane a taktiež zisk nie je zdaňovaný [4,5]. Sporiteľ si môže vybrať medzi garantovanými a negarantovanými dôchodkovými fondami so špecifickými investičnými stratégiami [1]. Garantované investujú opatrnejšie a sú vhodnejšie pre starších ľudí. Naopak, pre mladších ľudí sú vhodnejšie negarantované dôchodkové fondy [6]. Nízka úroveň finančnej gramotnosti sporiteľov má za následok nižšie zhodnotenia ich majetku v 2. pilieri na účtoch [5].

Literatúra

[1] https://www.adss.sk/dochodkovy-system

[2] https://poistovne.sk/oplati-sa-sporit-si-na-penziu-v-1-alebo-2-pilieri/

[3] https://www.employment.gov.sk/sk/socialne-poistenie-dochodkovy-system/dochodkovy-system/ii-pilier-starobne-dochodkove-sporenie/
[4] https://financniodbornici.sk/2018/09/20/preco-sa-vola-starobne-dochodkove-sporenie-2-pilier/
[5] https://financievpohode.sk/vyhody-nevyhody-2-piliera/
[6] https://www.financnykompas.sk/dochodok-2-pilier

ŠTUDENT PODNIKATEĽOM ALEBO POROVNANIE ZÁUJMU VYSOKOŠKOLSKÝCH ŠTUDENTOV O PODNIKANIE NA SLOVENSKÝCH A EURÓPSKYCH ŠKOLÁCH

Bc. Lucia Hrnková

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

lucia.hrnkova2@gmail.com

Úvod

Projekt skúma záujem študentov vysokých škôl podnikať. Veľa mladých ľudí s vysokoškolským vzdelaním vstupuje do života s víziou dobrého uplatnenia na trhu práce. Častokrát dávajú prednosť jednoduchšej ceste – zamestnať sa. Dúfajú, že si nájdu výhodné pracovné pozície a zabezpečia si tak pohodlný život. Pritom si často neuvedomujú ďalšie možnosti, ktoré im spoločnosť ponúka. Najvýznamnejšou z nich je práve možnosť začať podnikať. Cieľom predkladaného projektu je zmapovať záujem o podnikanie študentov technickej univerzity, porovnať získané výsledky s výsledkami medzinárodného prieskumu GEM 2018 a poukázať na prekážky, ktoré VŠ študenti vnímajú v podnikaní mladých na Slovensku.

Experimentálna časť

Pri napĺňaní cieľa práce sme využili metódy primárneho aj sekundárneho výskumu. Ako zdroje sekundárneho výskumu nám slúžili publikované výsledky Globálneho monitoru podnikania GEM z minulých rokov ako aj iné materiály analyzujúce stav a prekážky podnikania mladých na Slovensku. Pre získanie primárnych údajov o skúmanej problematike sme realizovali prieskum, ktorého respondentami boli študenti FCHPT STU v Bratislave. Metódou výskumu bol dotazník distribuovaný v elektronickej forme. Na spracovanie získaných údajov boli využité logické metódy vedeckej práce ako analýza, syntéza, dedukcia, analógia, generalizovanie ako aj bežné metódy matematickej štatistiky.

Výsledky a diskusia

Na základe získaných údajov možno konštatovať, že študenti technickej univerzity v porovnaní so študentami iných univerzít, najmä ekonomického a manažérskeho zamerania, javia pomerne nízky záujem o podnikanie. Jednou z možných príčin tejto skutočnosti je práve nedostatok informácií. Svoje uplatnenie po skončení štúdia vidia najmä v zamestnaneckom pomere.

Záver

Cieľ predkladaného projektu bol naplnený. Porovnaním s výsledkami z iných univerzít možno konštatovať, že študenti FCHPT STU javia pomerne nízky záujem o podnikania ako počas štúdia, tak po jeho ukončení. Študenti významne vnímajú najmä prekážky v podnikaní a menej jeho prínosy. Často sa stáva, že ľudia možnosť podnikať ignorujú kvôli strachu z rizika a tak sami seba pripravujú o možnosť splniť si svoj sen a osamostatniť sa. V iných prípadoch sa k podnikaniu odhodlajú až po niekoľkých rokoch praxe v zamestnaní a čelia ťažkým začiatkom. Pritom je oveľa výhodnejšie rozbehnúť svoj podnikateľský plán ešte počas štúdia a získať tak cenné skúsenosti. Ďalším dôvodom, prečo s podnikaním začať čo najskôr, je množstvo výhod ponúkaných mladým začínajúcim

podnikateľom. Pomoc v tomto zámere sa dá tiež ľahko získať nie len od samotnej univerzity, ale aj priamo od štátu. Preto som sa v tejto práci zamerala aj na informovanie študentskej komunity o ich možnostiach v podnikateľskej sfére.

Poďakovanie

Na tomto mieste by som chcela poďakovať mojej vedúcej práce, Ing. Jane Plchovej, PhD. za pomoc pri získavaní zdrojov a informácií, jej vedenie pri tvorbe tejto práce a užitočné rady.

Literatúra

[1] Podnikanie na Slovensku: vysoká aktivita, nízka udržateľnosť (prof. Ing. Anna Pilková, PhD a kol.; 2017, ISBN 978-80-223-4501-9)
[2] Podnikanie na Slovensku: aktivita, prostredie a vybrané druhy podnikania (prof. Ing. Anna Pilková, PhD a kol.; 2019, ISBN 978-80-223-4746-4)
[3] Prieskum prekážok v podnikaní mladých na Slovensku (Správa z kvantitatívneho prieskumu Slovak Business Agency, 2019)

Vytvorenie projektu na skvalitnenie komunikácie medzi študentmi fakulty a praxou – ChemDay

Bc. Attila Múčka

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

attilamucka@gmail.com

Úvod

Za posledné roky možno sledovať čoraz väčší a hlbší rozdiel medzi teoretickými vedomosťami študentov a požiadavkami firiem na absolventov technických univerzít. Prax okrem chemicko-technologických aspektov vyžaduje od svojich budúcich zamestnancov aj rôzne soft skills, alebo jazykové znalosti, ktoré sú momentálne málo propagované počas štúdia. Táto situácia viedla študentov našej fakulty k nápadu zorganizovať stretnutie zástupcov podnikov a študentov na pôde fakulty.

Cieľ

Cieľom podujatia bolo vytvorenie priestoru pre študentov, ako aj vedenie fakulty, kde sa môžu stretnúť so zástupcami firiem chemického a potravinárskeho priemyslu. Toto stretnutie má poukázať na aktuálne požiadavky praxe a pomôcť študentom prispôsobiť sa im ešte počas štúdia. Študenti majú možnosť komunikovať s ľuďmi z praxe, dohodnúť sa na témach bakalárskych a diplomových prác, na absolvovaní odbornej praxe, alebo aj na budúcom zamestnaní.

Metódy

Organizáciu ChemDay predchádzal brainstorming, ktorého cieľom je zbierať nápady. Počas organizácie bola využitá tímová práca, každý člen tímu zodpovedal za inú oblasť (marketing a PR, technické zabezpečenie, komunikácia s podnikmi, vedením fakulty, zabezpečenie finančných záležitostí). Pri komunikácii so zastupiteľmi firiem a vedením fakulty sme mali možnosť využiť a zlepšiť svoje komunikačné zručnosti, pri technickom zabezpečení sme spolupracovali s externými dodávateľmi, riešili sme logistiku podujatia ako zabezpečenie prezentačných stánkov a ich vybavenie, obedy a občerstvenie, alebo nábor a riadenie dobrovoľníkov, čo umožnilo organizátorom vyskúšať si v praxi svoje manažérske zručnosti. Na zistenie názorov študentov a zúčastnených podnikov na priebeh akcie v snahe podujatie objektívne vyhodnotiť a zistiť nedostatky bola využitá dotazníková forma prieskumu. Prieskumu sa zúčastnilo približne 10 % študentov a všetky zúčastnené firmy.

Výsledky a diskusia

Doteraz sa na pôde FCHPT STU uskutočnili dva ročníky, tretí bol zrušený krátko pred konaním z dôvodu korona pandémie. Prvý ročník sa konal v novembri 2017 za účasti 17 firiem zo Slovenska a Českej republiky, druhého ročníka sa zúčastnilo 20 podnikov. Celá akcia bola organizačne na veľmi vysokej úrovni a organizačný tím dostal veľmi pozitívnu spätnú väzbu. Na základe vyhodnotenia dotazníkového prieskumu možno konštatovať, že študenti vnímajú takúto akciu ako veľmi cennú a využili príležitosť na komunikáciu s podnikmi. Dostali sme pozitívne ohlasy a tipy na ďalšie firmy do budúcich rokov. Zástupcovia podnikov boli dopytovaní na ich spokojnosť s organizáciou akcie, komunikáciou s organizačným tímom a

počtom zúčastnených študentov. Zastupitelia firiem boli veľmi spokojní s organizáciou, niektorí považovali podujatie za profesionálne zorganizované. Informácie z prieskumu boli a budú využité pri organizácii ďalších ročníkov. Aktuálne sa pracuje na organizácii štvrtého ročníka, ktorý bude vzhľadom na situáciu uskutočnený online.

Záver

Akcia splnila ciele stanovené pre študentov, viacerí z nich našli prax alebo zamestnanie priamo počas ChemDay. Získali cenné informácie ohľadne očakávaní podnikov od absolventov, na ktorých majú možnosť pracovať ešte počas štúdia. Vedenie fakulty akciu podporuje, napriek tomu len málo pedagógov vidí zmysel akcie. Do budúcna je potrebné zapracovať na tom, aby boli vyučujúci viac angažovaní.

Literatúra

[1] Tahal, R.: Marketingový výskum, Grada **2017**, ISBN 9788027102068
[2] Lattenberg, V.: Event aneb Úspěšná akce krok za krokem, CPRESS **2010**, ISBN 9788025123973

FINANČNÁ GRAMOTNOSŤ NA SLOVENSKU

Bc. Veronika Gašpieriková

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 2101/9, Bratislava

n.gaspierikova@gmail.com

Stagnácia v oblasti finančnej gramotnosti obyvateľstva Slovenskej republiky je zjavná a spôsobuje nemalé problémy či už konkrétnemu jednotlivcovi v jeho osobnom živote, či vo väčšom meradle z hľadiska prosperity ekonomiky a chodu štátu.

Finančná gramotnosť je znalosť a pochopenie finančných pojmov a rizík s cieľom efektívnejších rozhodnutí v rôznych situáciách týkajúcich sa financií, so zámerom zlepšiť finančnú situáciu jednotlivca i spoločnosti. [1] Dôležitým je porozumenie teoretickému obsahu v oblasti financií a jeho následná implementácia do praktického a každodenného života jednotlivca. Každý jedinec disponujúci určitým vlastným kapitálom by už mal vedieť, ako s finančnými prostriedkami zodpovedne narábať, hospodáriť, poprípade ako ich čo najvýhodnejšie investovať a zároveň, ako sa vyvarovať evidentným chybám, ktoré by občan s vedomosťami z finančnej gramotnosti nikdy nespravil.

Finančná negramotnosť znemožňuje robiť kvalifikované finančné rozhodnutia a zabezpečenie potrebného stabilného ekonomického zázemia. [2] Tieto chyby totiž v dospelosti vedú k problémom, z ktorých je omnoho náročnejšie nájsť cestu von. Osoby finančne negramotné sa taktiež častejšie môžu stať obeťami finančných podvodníkov, poprípade sa zamotať do siete vlastných nesplatiteľných úverov a pôžičiek. Prostredníctvom neuváženého investovania do, pre život nedôležitých, vecí v praxi ľudí často dovedie až do osobného finančného bankrotu. Prísť o peniaze je omnoho ľahšie, ako ich zarobiť.

Ako bolo uvedené, úroveň finančnej gramotnosti na Slovensku sa nepohybuje v priaznivých číslach, ako preukázal napríklad aj prieskum finančnej gramotnosti Slovenskej bankovej asociácie. Poukazoval na skutočnosti, že až 77,3% respondentov uviedlo, že "finančný jazyk" je pre nich komplikovaný a ich schopnosť spracovávať informácie a analýzy stroskotáva na nepochopení významu základných pojmov, výrazov a skratiek. Uvedené je nevýhodné taktiež pre banky a investorov, ktorým je vzdelané obyvateľstvo lepším a perspektívnejším klientom. [3]

V tejto práci sa venujem aktuálnemu stavu finančného vzdelania na Slovensku a takisto aj rôznym dôsledkom, ktoré finančná gramotnosť respektíve negramotnosť prináša. V práci uvádzam a porovnávam úroveň finančnej gramotnosti u rôznych skupín obyvateľstva, ako napríklad rozdiely medzi zamestnanými a nezamestnanými obyvateľmi, regionálne rozdiely, vekové rozdiely ale aj porovnanie tejto úrovne z hľadiska histórie.

V súčasnej dobe je potreba finančného dovzdelávania vyvolávaná nielen rýchlym tempom priemerného rastu zadlžovania domácností, cyklicky sa opakujúce hospodárske krízy ale aj rapídny a "agresívny" predaj nových finančných produktov, ktoré na trhu pred pár rokmi ani neexistovali.

Dôležité je vzdelávať najmä žiakov už od nižších ročníkov, aby už v mladosti dôsledne zvažovali svoje kroky a rozhodnutia.

Literatúra

[1] NÚCEM; PISA 2018; **2018**, 1,9

[2] VRAVEC J., Analýza úrovne finančnej gramotnosti a finančnej situácie obyvateľov východného Slovenska; Prešov; **2014**

[3] KOVALČÍKOVÁ Z. a kol.; Metagogicko-pedagogické centrum v Bratislave **2011**; 10, 13

Environmentálne inžinierstvo

VYUŽITIE CHEMICKEJ OXIDÁCIE PRI ODSTRAŇOVANÍ CLU Z KONTAMINOVANÝCH PODZEMNÝCH VÔD

Sindy Kurtinová[1,2], Juraj Macek[1], Hana Horváthová[3], Roman Tóth[1]

[1,2] Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, [1]Katedra geochémie, [2]Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava [3]Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50 Bratislava

kurtinova2@uniba.sk

Úvod

Na území Slovenskej republiky sú chlórované uhľovodíky (ClU) významným kontaminantom podzemných vôd. Chlórované uhľovodíky (ClU) sú toxické a nebezpečné látky, výlučne syntetického pôvodu a väčšina z nich sú preukázané karcinogény. Majú mnoho nežiadúcich vlastností, ako napr. toxicita, rezistentnosť a schopnosť akumulovať sa v neživých aj živých zložkách životného prostredia, vrátane človeka[1].

Pre účely experimentálneho odstránenia ClU z natívnych vzoriek kontaminovaných podzemných vôd (modelová lokalita opusteného priemyselného areálu) bola testovaná sanačná metóda – chemická oxidácia, a boli testované dve oxidačné činidlá, konkrétne manganistan draselný ($KMnO_4$) a persíran sodný ($Na_2O_8S_2$). Cieľom realizácie experimentov dekontaminácie natívnych vzoriek podzemnej vody v časových radoch bolo porovnať účinnosť oxidačných činidiel. Získané exaktné výsledky môžu byť aplikované pri praktickej realizácii sanácie modelovej lokality environmentálnej záťaže, kde hlavným kontaminantom sú ClU (tetrachlóretén (PCE), trichlóretén (TCE), dichlóretén (DCE) a vinylchlorid (VC)). Cieľom dekontaminácie vôd je znížiť koncentrácie rizikových látok tak, aby spĺňali limitné koncentrácie ClU v podzemných vodách (PCE - 10 µg/l, TCE - 10 µg/l), pričom súčet koncentrácii PCE a TCE nesmie prekročiť 10 µg/l, VC - 0,5 µg/l [2].

Experimentálna časť

Vzorky podzemnej vody boli odobraté z modelovej lokality podľa platných noriem STN EN ISO 5667 [3]. Jednotlivé experimenty boli vykonané v dvoch prevedeniach. Experiment č. 1 prebiehal v trvaní 168 h. Činidlá $KMnO_4$ (7%) a $Na_2O_8S_2$ (50%) boli aplikované do natívnych vzoriek s koncentráciami ClU 3450 µg/l (A) a 64000 µg/l (B) (pre každú koncentráciu bola pripravená aj slepá vzorka - bez pridania činidla). Experiment č. 2 prebiehal v trvaní 48 h. Činidlá $KMnO_4$ (3,5%; 1,75% a 0,70%) a $Na_2O_8S_2$ (25%; 12,5% a 5%) boli aplikované do natívnej vzorky s koncentráciou ClU 15900 µg/l. Experimenty prebiehali v 1 litrových sklenených fľašiach s teflónovým uzáverom, kde pomer natívna vzorka/činidlo bol 10:1. Vzorky boli počas celého experimentu uskladnené v chladničke. Vzorky z jednotlivých fliaš sme odoberali v časovom rade nasledovne: experiment č. 1 - po 0 h, 1 h, 3 h, 7 h, 24 h, 48 h a 168 h, experiment č. 2 - po 0 h, 24 h a 48 h. Samotné analytické práce boli realizované subdodávateľsky v akreditovaných laboratóriách ALS Czech Republic v Prahe, kde boli stanovované koncentrácie jednotlivých ClU.

Výsledky a diskusia

V slepej vzorke vo vzorke A aj B koncentrácia ClU po 168 h samovoľne klesla približne o 50%.

Tento pokles odôvodňujeme prirodzenou degradáciou[4] a prchavosťou[1] jednotlivých ClU. Po aplikácii $KMnO_4$ sme pozorovali pozitívne výsledky iba pri najnižšej sledovanej koncentrácii ClU (3450 µg/l). Pri vyšších koncentráciách ClU vznikalo po aplikácii $KMnO_4$ množstvo medziproduktov, ktoré $KMnO_4$ nie je schopný ďalej oxidovať[5]. Koncentrácia vznikajúcich medziproduktov sa zvyšovala priamoúmerne so znižujúcou sa koncentráciou pridaného $KMnO_4$.

$Na_2O_8S_2$ po aplikácii do vzorky A v experimente č. 1 preukázal najjednoznačnejšie výsledky, keď dokázal odstrániť všetky sledované ClU bez vzniku medziproduktov. Vo vzorke B sme taktiež pozorovali odstránenie všetkých hlavných sledovaných ClU pod limitné hodnoty. Napriek tomu sme pozorovali vznik medziproduktov, ale $Na_2O_8S_2$ je na rozdiel od $KMnO_4$ schopný väčšinu týchto medziproduktov ďalej oxidovať[5], preto považujeme $Na_2O_8S_2$ (50%) za vhodný na sanáciu. Ďalším cieľom bolo aplikovať $Na_2O_8S_2$ v nižších koncentráciách a otestovať či je možné pre sanáciu danej lokality použiť činidlá v nižších koncentráciách, čím výrazne znížiť ekonomické náklady na celkovú sanáciu . Po aplikácii $Na_2O_8S_2$ (25% a 12,5%) sme pozorovali degradačný rad hlavných sledovaných ClU, ktorý ale prebiehal výrazne pomalšie. Z daných výsledkov usudzujeme, že nižšie koncentrácie aplikovaného $Na_2O_8S_2$ nie sú postačujúce na odstránenie tak vysokého množstva ClU, aké obsahovali naše vzorky, ale mohli by byť postačujúce pre menej znečistené územia. Pri koncentrácii $Na_2O_8S_2$ (5%) sa koncentrácia hlavných sledovaných ClU ešte zvýšila a z toho dôvodu považujme danú koncentráciu za príliš nízku a nedostačujúcu.

Záver

Po vyhodnotení výsledkov z jednotlivých experimentov možno konštatovať, že pri aplikácii $KMnO_4$, do natívnych vzoriek vôd dochádza k úspešnému odstráneniu hlavných sledovaných ClU z roztoku, ale zároveň vzniká množstvo chlórovaných medziproduktov, ktoré už $KMnO_4$ nie je schopný ďalej degradovať a preto môžeme konštatovať, že $KMnO_4$ kontamináciu ClU neodstraňuje, ale iba transformuje na iné ClU. Za najúčinnejšie činidlo považujeme $Na_2O_8S_2$ (50%), ktorý aj napriek vysokým koncentráciám ClU dokázal degradovať hlavné sledované ClU a taktiež preukázal schopnosť degradovať väčšinu vznikajúcich medziproduktov, čo považujeme za nesmierne dôležité. Účinnosť $Na_2O_8S_2$ bola preukázateľná aj pri použití nižších koncentrácií (25% a 12,5%) a predpokladáme, že na kontaminovaných územiach s nižšími obsahmi ClU by mohli byť tieto koncentrácie postačujúce na sanáciu. $Na_2O_8S_2$ má výhodu aj v tom, že výrazne nezafarbuje podzemnú vodu ($KMnO_4$ zafarbuje podzemnú vodu na tmavofialovo) a je možné ho aktivovať viacerými metódami, čo následne zvyšuje jeho účinnosť pri degradácii ClU.

Poďakovanie
Uvedená štúdia bola spracovaná za finančnej podpory spoločností HES - COMGEO spol. s r.o. (Banská Bystrica) a Centrum environmentálnych služieb, s.r.o. (Bratislava).

Literatúra

[1] Frankovská, J. et al. Atlas Sanačných Metód Environmentálnych Záťaží. **2010**.
[2] Nariadenie vlády SR č. 496/2010 Z.z., ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.
[3] STN EN ISO 5667 Kvalita vody. Odber vzoriek. **2018**.
[4] Wisconsin Department of Natural Resources. Understanding Chlorinated Hydrocarbon Behavior in Groundwater: Guidance on the Investigation, Assessment and Limitations of Monitored Natural Attenuation. **2014**.
[5] Huling, S.; Pivetz, B. Engineering Issue Paper: In-Situ Chemical Oxidation. Engineering. **2006**, 1–60.

DOČISŤOVANIE ODPADOVÝCH VÔD POMOCOU SORPCIE

Dóra Varjúová*, Petra Szabová, Igor Bodík

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave,
Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva,
Oddelenie environmentálneho inžinierstva,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

**varjuovadora@gmail.com*

Úvod

Výskyt organických mikropolutantov (MP) v životnom prostredí (ŽP) je globálnym problémom vzhľadom na to, že sú potenciálnym ekologickým rizikom. MP zahŕňajú látky ako lieky, liečivá, drogy, výrobky osobnej starostlivosti, pesticídy a ďalšie iné. Tieto látky sú všeobecne prítomné v odpadových vodách v stopových koncentráciách v rozmedzí od niekoľkých ng/l do niekoľkých µg/l a práve preto sa začali monitorovať v odpadových vodách (OV). Ich nízke koncentrácie a diverzita nielen že komplikujú postupy detekcie a analýzy, ale sú výzvou pre procesy úpravy a čistenia vôd. Štúdie jasne preukázali, že väčšina MP je iba čiastočne odstránená v procesoch čistenia OV a sú následne uvoľňované do ŽP. Prítomnosť týchto MP na odtoku z čistiarne odpadových vôd je nežiadúca, preto bolo potrebné začať zaoberať sa s touto problematikou. Začali sa robiť prieskumy, výskumy a štúdie ako znížiť koncentrácie resp. eliminovať tieto látky. Hľadali sa a neustále sa hľadajú spôsoby, ktorými by bolo možné čistenie uskutočniť tak, aby voda bola zbavená látok, ktoré sú uvedené vyššie. Vhodnými spôsobmi na odstránenie sú napríklad adsorpcia (na aktívne uhlie alebo na iné adsorbenty), ozonizácia a pokročilé oxidačné procesy, membránové procesy a iné procesy. Táto štúdia skúmala práve proces adsorpcie sulfametoxazolu (SMX) na rôzne typy aktívneho uhlia (AC) [1].

Experimentálna časť

Na sorpčné testy boli použité štyri rôzne typy AC (GAC Envipur, GAC Norit 830W od spoločnosti Cabot, GAC Norit NRS Carbon od spoločnosti Cabot a práškové aktívne uhlie PAC SAE Super od spoločnosti Cabot). Adsorpčné testy sme realizovali tak, že do 50 ml odmerných baniek sme nariedili pôvodný roztok SMX a to tak, aby sme dostali koncentrácie 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15 a 10 mg/l. Do 100 ml kadičiek sme na analytických váhach navážili 0,1 g AC a zaliali sme 50 ml roztokom SMX. Kadičky sa umiestnili na trepačku, ktorá bola nastavená na 290 ot./min. Adsorpcia prebiehala 30 minút. Po uplynutí tejto doby sme obsah kadičiek ihneď prefiltrovali cez filtračný papier. Filtrát sme naliali do plastovej skúmavky a tie sme umiestnili do chladničky. Analýzy sa robili na vysokoúčinnom kvapalinovom chromatografe HPLC Prominence. Z výsledkov sorpčných testov sme vypočítali sorpčné kapacity jednotlivých AC a účinnosti odstraňovania SMX z vôd.

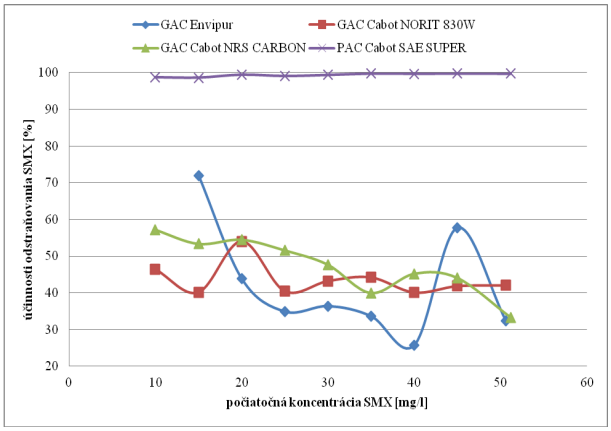
Výsledky a diskusia

Výsledky sorpčných testov nám slúžili na zistenie sorpčných kapacít jednotlivých typov AC. Na grafické znázornenie naadsrobovaného množstva SMX ako funkcie koncentrácie adsorbátu sme použili Langmuirovu izotermu. Z jej linearizovaného tvaru sme následne zistili hodnoty a_{max}, teda jednotlivé sorpčné kapacity použitých adsorbentov, ktoré sumarizuje ***Tab. 1.***

Tab. 1 *Vypočítané sorpčné kapacity jednotlivých adsorbentov v mg/g*

Typ adsorbenta	a_{max}	Typ adsorbenta	a_{max}
GAC Cabot Norit 830W	35,971	PAC Cabot SAE Super	8,278
GAC Cabot NRS Carbon	15,314	GAC Envipur	5,379

Z uskutočnených sorpčných testov bolo možné určiť aj percento odstránenia SMX z roztokov. ***Obr. 1*** graficky znázorňuje závislosť účinnosti odstraňovania SMX od počiatočnej koncentrácie SMX v roztoku v mg/l. Z grafickej závislosti jasne vyplýva, že v prípade GAC Envipur sa najviac SMXodstránilo z roztokov s počiatočnými koncentráciami SMX 15 a 45 mg/l. V prípade použitia GAC Norit 830W sa najvyššia účinnosť sorpcie dosiahla v prípade roztoku SMX s počiatočnou koncentráciou 20 mg/l. Najviac SMX sa naadsorbovalo na GAC NRS Carbon z roztoku s najnižšou koncentráciou (10 mg/l). V prípade použitia PAC SAE Super sa dosiahli hodnoty účinnosti odstraňovania SMX blízke 100%.



Obr. 1 *Závislosť účinnosti odstraňovania SMX od počiatočnej koncentrácie SMX v roztoku v mg/l*

Záver

Na základe vykonaných sorpčných testov najväčšiu sorpčnú kapacitu vykazuje GAC NORIT 830W od spoločnosti Cabot s hodnotou 35,971 mg na gram AC. Najnižšia sorpčná kapacita s hodnotou 5,379 mg/g bola nameraná pre GAC Envipur.

Účinnosti odstraňovania SMX z roztokov sú pre každý typ AC rôzne. V prípade použitia GAC Envipur sa percentuálne hodnoty odstraňovania kolíšu od hodnoty 15,31% po hodnotu 71,97%. Hodnoty účinností odstraňovania SMX adsorpciou na GAC Norit 830W sa pohybovali v rozmedzí od 40,10% po 53,99%. GAC NRS Carbon odstraňovala SMX s účinnosťou od 33,35% po 57,17%. SMX sa najúčinnejšie odstraňoval v prípade použitia PAC SAE Super. Účinnosti odstraňovania dosiahli hodnoty blízke 100%.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV-0119-17.

Literatúra

[1] LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, ISSN 0048-9697. **2014**, 473–474, 619-641.

VPLYV NAMÁČANIA KUKURIČNÉHO ODPADU NA PRODUKCIU BIOPLYNU

Barbora Jankovičová, Jana Barbušová, Miroslav Hutňan

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Oddelenie environmentálneho inžinierstva
Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

bora.jankovicova@gmail.com

Úvod

V súčasnosti je na Slovensku v prevádzke 111 bioplynových staníc využívajúcich ako hlavný substrát prevažne kukuričnú siláž, tá je však prioritne pestovaná a vyrábaná ako krmivo pre hospodárske zvieratá a z tohto dôvodu nie je trvale udržateľným substrátom pre výrobu bioplynu. Taktiež v najbližších rokoch končia dotované garantované výkupné ceny elektriny, preto je pre prevádzkovateľov bioplynových staníc dôležité hľadať lacnejšie substráty, ktorými by moli byť aj niektoré vhodné odpady. Práve z týchto dôvodov sa táto práca zaoberá skúmaním kukuričného odpadu ako substrátu pre produkciu bioplynu. Kukuričný odpad je jedným z najbežnejších materiálov produkovaných v poľnohospodárstve ale v dôsledku jeho štruktúry patrí medzi ťažšie rozložiteľné materiály, preto je potrebné skúmať aj metódy predúprav tohto materiálu pre zvýšenie jeho rozložiteľnosti a tým aj zvýšenie produkcie bioplynu. V tejto práci je skúmaná metóda predúpravy kukuričného odpadu namáčaním vo vode, čo by mohlo predstavovať veľmi jednoduchú a výhodnú metódu využívanú v praxi či už z ekonomického ale aj ekologického hľadiska.

Experimentálna časť

Pri teste nasiakavosti kukuričného odpadu bol pozorovaný vplyv vody na suchý KO (kukuričný odpad) po čase 1 hodiny a po čase 1 dňa v závislosti od rôznej hmotnosti materiálu (0,1 g až 10 g) namáčaného v 100 ml vody. Z hodnôt CHSK uvoľnenej do roztoku a CHSK pôvodného materiálu bol vypočítaný stupeň solubilizácie podľa nasledujúceho vzťahu [1].

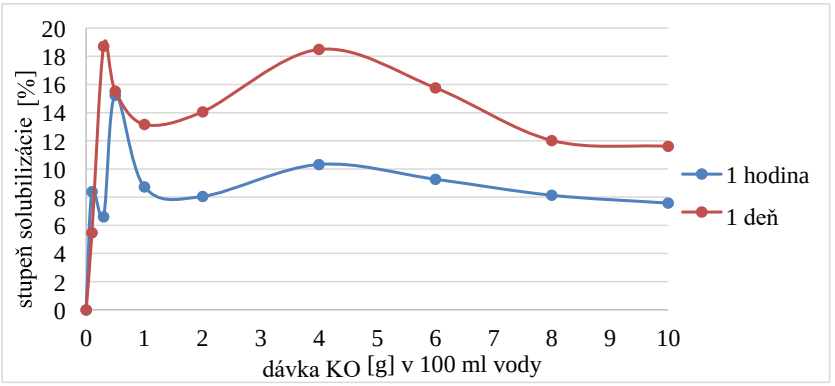
$$stupeň\ solubilizácie = \frac{CHSK_{uvoľnená\ do\ roztoku}}{CHSK_{pôvodný\ materiál}} . 100\%$$

Pri sledovaní dlhodobej prevádzky dvoch anaeróbnych reaktorov počas 4 fáz bol do jedného reaktora (R1) dávkovaný KO namáčaný vo vode po dobu 1 dňa a do druhého reaktora (R2) KO namočený do vody tesne pred dávkovaním a ako inokulum bol použitý anaeróbny kal z ČOV Devínska Nová Ves. V 1. a 2. fáze prevádzky bol dávkovaný mletý KO (2 mm frakcia), v 3. a 4. fáze strihaný KO (1-3 cm frakcia), pričom v 4. fáze bol do reaktora R1 dávkovaný len tuhý podiel namočeného KO. Pri prevádzke sa denne dávkoval substrát a zaznamenávala produkcia bioplynu. Raz týždenne sa odoberal kal, pričom z kalu boli stanovené parametre ako pH, celková sušina, SŽ a z kalovej vody parametre CHSK, N-NH_4^+, P-PO_4^{3-} a NMK.

Výsledky a diskusia

Výsledky testu nasiakavosti sú prezentované na grafe závislosti stupňa solubilizácie od dávky namáčaného KO (Obr.1). Pri namáčaní KO 1 hodinu sa hodnoty stupňa solubilizácie materiálu pohybovali od 6,6 % do 15,1 %. Pri čase namáčania 1 deň sa hodnoty stupňa solubilizácie materiálu pohybovali od 11,5 % do 18,6 %. Z grafu nie je viditeľný trend v priebehu závislosti rozkladu

materiálu vplyvom zvyšovania dávky KO, ale možno povedať, že od dávky 4 g v 100 ml vody je pozorovateľný mierny pokles stupňa solubilizácie pri zvyšovaní množstva namáčaného KO.



Obr. 1 Závislosť stupňa solubilizácie od pridávaného množstva KO (g)

Výsledky sledovania dlhodobej prevádzky reaktorov na spracovanie KO predupravovaného namáčaním vo vode, ako hodnoty kumulatívnej produkcie bioplynu, priemerné hodnoty dennej produkcie bioplynu, špecifickej produkcie bioplynu a obsahu metánu počas jednotlivých fáz prevádzky reaktorov, sú zobrazené v tabuľke č.1. Vyššie hodnoty týchto parametrov boli sledované pri reaktore R1, teda pri namáčaní KO vo vode po dobu 1 dňa. Pri sledovaní parametrov kalu a kalovej vody žiaden z parametrov nevykazoval hodnoty, ktoré by mohli pôsobiť inhibične na produkciu bioplynu.

Tab. 1 Výsledky dlhodobej prevádzky reaktorov R1 a R2

fáza	Trvanie fázy (d)	Bv (kg SŽ/m^3.d)		kumulatívna produkcia bioplynu (l)		denná produkcia bioplynu (l/d)		ŠPB (l/g SŽ)		obsah metánu (%)	
		R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
1	0.-31.	0,62	0,62	6,76	2,79	0,1660	0,0864	0,1924	0,1008	39,80	17,10
2	32.-80.	1,24	1,24	41,17	19,21	0,5969	0,3081	0,3347	0,1726	39,80	17,10
3	81.-145.	1,24	1,24	60,88	23,06	0,5154	0,2606	0,2962	0,1498	48,80	28,60
4	146.-189.	1,06	1,24	17,54	23,17	0,5032	0,3830	0,3404	0,2211	28,30	28,60

Záver

Pri teste nasiakavosti KO sa preukázalo, že namáčaním KO vo vode dlhšiu dobu sa materiál viac rozkladá, čo je vyjadrené vyšším stupňom solubilizácie. Od dávky 4 g KO v 100 ml vody bol sledovaný mierny pokles stupňa solubilizácie pri zvyšovaní množstva namáčaného KO.

Pri sledovaní dlhodobej prevádzky reaktorov sa dokázalo, že predúprava KO namáčaním 1 deň vo vode má pozitívny vplyv na tvorbu bioplynu v porovnaní s namáčaním KO do vody tesne pred dávkovaním. Najvyššia hodnota ŠPB 340,4 ml/g SŽ bola dosiahnutá pri spracovávaní len tuhého podielu substrátu namáčaného vo vode 1 deň.

Literatúra

[1] Penaud, V. a kol. Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass: influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradibility. Enzyme and Microbial Technology. **1999**, 25, 258-263.

PREKONCENTRAČNÍ METODA RIZIKOVÝCH KOVŮ ZA VYUŽITÍ AGARU

Jiří Sýkora, Renata Komendová

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno

xcsykoraj@fch.vut.cz

Tato práce se zabývá vývojem prekoncentrační metody pro stanovení arzenu, kadmia, mědi, niklu, olova, zinku a chromu. Tyto kovy se běžně vyskytují v půdách, kde jsou přirozenou součástí minerálů nebo rud. Vlivem antropogenní činnosti člověka narůstá jejich koncentrace nejen v půdách, ale i povrchových vodách, ovzduší a potravě [1].

Jelikož jsou koncentrace těchto rizikových kovů v životním prostředí poměrně nízké, pro jejich úspěšné stanovení je zapotřebí využít nějakou účinnou prekoncentrační techniku jakými mohou být: koprecipitace, cloud point extraction (CPE), solid phase extraction (SPE), či extrakce kapalinakapalina. Tyto metody jsou běžně používány ve stacionárních laboratořích. Tato práce pojednává o prekoncentračním postupu s využitím agaru jako prekoncetračního media s následnou detekcí rizikových kovů pomocí energiově disperzního rentgenofluorescenčního analyzátoru (ED-XRF). Součástí vývoje je i praktická aplikace této metody při zásahové činnosti chemických a radiologických laboratoří Hasičského záchranného sboru České republiky (HZS ČR) [1].

Z dosavadních výsledků plyne, že pH roztoku, který je smíchán s agarem hraje velkou roli na finálním prekoncentračním faktoru. Díky vhodné úpravě pH se například prekoncentrační faktor pro zinek zvýší 5-krát. Prekoncentrační faktory se, v závislosti na typu kovu, pohybují až okolo hodnoty 360. Díky tomu a přístrojové hodnotě meze detekce mobilního přístroje ED-XRF Delta X se dají předpokládat meze detekce vyvinuté prekoncentrační techniky těchto kovů na úrovni desítek $\mu g \cdot l^{-1}$, což v případě mědi dostatečně pokrývá české legislativní limity přípustné koncentrace mědi v pitné vodě [2]. Ze současných poznatků se tato metoda jeví zároveň použitelná i jako mobilní metoda při mimořádných událostech, se kterými se setkávají výjezdové skupiny chemických a radiologických laboratoří HZS ČR. Při časově náročných zásazích jsou příslušnici laboratoří schopni aplikovat tento prekoncetrační postup v plném rozsahu i v podmínkách mobilní laboratoře. Koncentraci rizikových kovů z odebraného (vodného) vzorku je možné zjistit již do 3 hodin od jeho odběru.

Poděkování
Tento příspěvek vnikl za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR ze specifického výzkumu č.: FCH-S-20-6446.

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. Školitel Mgr. Renata Komendová, PhD. **2019**, 50.
[2] Vyhláška č. 252/2004 Sb.: Vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. **2004**.

SELEKTÍVE STANOVENIE ^{107}Pd V RÁDIOAKTÍVNOM ODPADE

Veronika Durdyová[1,2], Silvia Dulanská[3]

[1]Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
[2]Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika [3]Univerzita Komenského, Lekárska fakulta, Ústav lekárskej fyziky, biofyziky, informatiky a telemediciny, Sasinkova 2, 813 72 Bratislava, Slovenská republika

veronikadurdyova@gmail.com; prif.ulg@uniba.sk

Úvod

Pri prevádzke jadrových elektrární nedochádza k uvoľňovaniu žiadnych skleníkových plynov, no činnosť jadrových elektrární má slabinu - vznik rádioaktívneho odpadu [1, 2]. Na základe rozhodnutia Úradu jadrového dozoru Slovenskej republiky je producent rádioaktívnych odpadov povinný deklarovať 19 kritických rádionuklidov, medzi ktoré patrí aj ^{107}Pd. Na pozorovanie spôsobov stanovenia ^{107}Pd sa testovala možnosť separácie pomocou sorbentu molekulárneho rozpoznávania AnaLig Pd – 02. Stanovenie ^{107}Pd je významné a potrebné pre zabezpečenie radiačnej bezpečnosti pri extrahovaní ^{107}Pd z vyhoretého jadrového paliva na recykláciu alebo likvidáciu [3].

Experimentálna časť

Pre stanovenie ^{107}Pd v reálnych vzorkách z jadrovej elektrárne Jaslovské Bohunice sa využili dve kvapalné vzorky. Pred odparením vzorky pri 190 °C sa pridalo 3,28 mg Pd^{2+}. Vzorka sa zmiešala s 10 ml 0,5 mol·l^{-1} HCl a naniesla sa na chromatografickú kolónu. Eluovalo sa 9 mol·l^{-1} HCl. Z každej eluovanej frakcie sa odobralo do jednej centrifugačnej skúmavky 200 µl pre stanovenie výťažku Pd.

Vzorky sa pre meranie na TriCarb 3100 TR pripavili spojením všetkých eluovaných frakcií a ich odparením pri 190 °C. Odparok sa zalial 5 ml 0,05 mol·l^{-1} HCl a doplnil sa scintilačným roztokom Ultima Gold AB do objemu 20 ml. Vzorky paládia sa merali 1 000 min na kvapalinovom scintilačnom spektrometri (PerkinElmer) v kalibrovanom ^{3}H okne, s detekčnou účinnosťou 43 %.

Výsledky a diskusia

Na stanovenie obsahu Pd^{2+} v reálnych vzorkách rádioaktívnych odpadov sa použili dve vzorky kvapalných odpadov z jadrovej elektrárne Jaslovské Bohunice. Výrobca sorbentu AnaLig Pd – 02 (OBC), použitého na separáciu Pd, deklaruje maximálnu kapacitu pre Pd do 31,9 mg·g^{-1}. Naše kontrolné (prietokové) experimenty sorpcie Pd v 0,5 mol·l^{-1} HCl potvrdili sorpčnú kapacitu až 65,4 mg·g^{-1}, teda vyššiu než uvádza výrobca.

Tab. 1 Výťažky Pd^{2+} v reálnych vzorkách rádioaktívnych odpadov.

Označenie skúmavky	R ± U [%]
1. vzorka	77,6 ± 3,7
2. vzorka	78,7 ± 3,8

Výsledky zo stanovenia výťažku Pd^{2+} po jeho prekoncentrácii a elúcii zo sorbentu sú zobrazené v **Tab.1.** V prípade vzorky č. 1 bol výťažok 77,6 % a pre vzorku č. 2 bol 78,7 %.

V oboch vzorkách boli stanovené aj hodnoty aktivity rádionuklidu ^{107}Pd. Pre vzorku č. 1 bola zistená hodnota $8{,}30 \cdot 10^{-4}$ $Bq \cdot ml^{-1}$ a $8{,}26 \cdot 10^{-4}$ $Bq \cdot ml^{-1}$ pre vzorku č. 2. Tieto hodnoty sú dostačujúce na uloženie odpadu do Republikového úložiska rádioaktívnych odpadov (RÚ RAO) v Mochovciach.

Záver

Stanové výťažky Pd^{2+} z reálnych vzoriek jadrového odpadu s využitím sorbentu na báze molekulárneho rozpoznávania AnaLig Pd – 02 naznačujú, že je možné tento sorbent využiť pre stanovenie ^{107}Pd v rádioaktívnych odpadoch.

Poďakovanie

Táto práca bola finančne podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0150.

Literatúra

[1] Atómová (jadrová) elektráreň [Citované: 26.07.2019] < https://www.seas.sk/atomova jadrovaelektraren>
[2] Tvorba RAO [Citované: 27.09.2019] <https://www.ujd.gov.sk/ujd/www1.nsf/$All/A76C2B9A1A5D4A74C1257B2C005C9C8C
[3] Horváthová, B., et. al. (2015) Študentská vedecká konferencia PriF UK 2005, Zborník recenzovaných príspevkov, Bratislava. **2015**, 967.

ODSTRAŇOVANIE A OPÄTOVNÉ ZÍSKAVANIE FOSFORU Z ODPADOVÝCH VÔD

Kožárová B., Imreová Z., Drtil M.

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

email: b.kozarova@gmail.com

Úvod

Nakladanie s fosforom (P) je z veľkej časti neefektívne, a to najmä v poľnohospodárstve, čo sa v rámci životného prostredia prejavuje problémami spojenými s eutrofizáciou. Za účelom zníženia koncentrácie P sa na ČOV už od 90-tych rokov postupne zavádza jeho odstraňovanie aplikáciou biologických i chemických procesov. Vzhľadom na aktuálne informácie o zmenšujúcich sa zásobách ľahko dostupného P je najnovšou výskumnou aktivitou jeho opätovné získavanie a využitie [1].

V súčasnosti sa fosfor získava najmä ťažbou fosfátov, ktorých rezervy sa sústreďujú v krajinách ako Čína, Irak či Maroko. Predísť úplnému vyčerpaniu prírodných zdrojov tohto nutrientu možno prostredníctvom rôznych spôsobov jeho recyklácie. Potreba recyklácie P súvisí s ekologickými, ekonomickými i geopolitickými aspektmi. Viac ako 90 % krajín EÚ je závislá od jeho dovozu (prevažne z afrických krajín, kde stabilita dovozu môže byť ohrozená). Okrem geopolitického hľadiska riziko predstavuje tiež kolísanie cien (r. 2008 vyskočili ceny P hornín až o 700 % vzhľadom na colné opatrenia a v r. 2011 znovu klesli). Analýza tokov P vo viacerých krajinách EÚ tiež ukázala, že 50 % z použitého P sa stráca (20 % v odpadových vodách, 10 % v potravinovom i biologickom odpade a 20 % eróziou, resp. vyplavovaním). Z metód znovuzískavania P sa okrem zvyčajnej aplikácie upravených čistiarenských kalov na polia spomína recyklácia P z odpadových vôd, resp. extrakcia P z popola čistiarenského kalu [1, 2].

Príspevok predstavuje laboratórne testy odstraňovania P z biologicky vyčistených odpadových vôd (BVV_1 až BVV_6) pochádzajúcich z reálnych ČOV. Experimenty boli realizované za účelom získania informácií nielen o odstránení P, ale aj o sprievodných efektoch zrážania (účinnosť odstránenia CHSK, NH_4-N i množstvo zrazenín na mg vyzrážaného P).

Experimentálna časť

Popis zrážacích testov

K odpadovej vode sa po analýze pH, CHSK, NH_4-N, PO_4-P pridalo zrážacie činidlo (40 % roztok Fe^{3+}, resp. Fe^{3+}/Al^{3+}). Dávky kov/PO_4-P boli v molárnych pomeroch $\beta = 2, 4, 6$. Pokračovalo 5 min rýchle miešanie. Následne sa upravilo pH na požadované hodnoty: pri Fe^{3+} a Fe^{3+}/Al^{3+} v rozsahu 6,1 – 7,2. Potom sa roztok miešal pomaly po dobu 15 minút (flokulácia zrazenín). Nasledovala 30 minútová sedimentácia (bez filtrácie). Na úpravu pH sa použil 1 M roztok NaOH. Odsedimentovaná vzorka sa použila na analýzu jednotlivých ukazovateľov za pomoci štandardných metód [3].

Výsledky a diskusia

Pri BVV_1 až BVV_6 boli zrážacie testy uskutočnené s koagulantami obsahujúcimi Fe^{3+} a Fe^{3+}/Al^{3+}. V rámci porovnávania všetkých šiestich biologicky vyčistených vôd možno konštatovať, že odtokové koncentrácie P-PO_4 dosahujú pri dávkach $\beta = 2$ až 6 veľmi nízke hodnoty, čo možno s ohľadom na

kvalitu vyčistenej vody a prípadnú recykláciu P považovať za pozitívne. O tom, že sprievodným javom zrážacích testov bola koagulácia zvyškovej CHSK svedčí pokles koncentrácií vo väčšine prípadov takmer na polovicu (napr. BVV_1: zo 46 mg/l na 20 – 25 mg/l; BVV_4: z 293 mg/l na 156 – 166 mg/l). Rozdiel medzi zrážaním s Fe^{3+} a zmesou Fe^{3+}/Al^{3+} nebol pozorovaný. V prípade znečistenejších vôd môže v praxi tento pokles pomôcť dosiahnuť nižšie hodnoty odtokovej CHSK, ktoré by tak mohli pomôcť eliminovať pokuty, resp. znížiť prípadné poplatky. Pri účinne vyčistených vodách (napr. BVV_3: z 34 mg/l na 19 – 22 mg/l) by mohol pokles
CHSK eliminovať tak pokuty, ako aj poplatky. Ak porovnáme koncentrácie NH_4-N pri testovaných vodách BVV_1, BVV_4, BVV_5 a BVV_6, pokles je zanedbateľný prevádzkovo aj analyticky. Avšak v prípade BVV_2 (z 1,2 mg/l na 1,1 mg/l pri Fe^{3+} a na 0,7 mg/l pri Fe^{3+}/Al^{3+}), resp. BVV_3 (z 1,5 mg/l na 1,1 mg/l pri Fe^{3+} a na 0,8 mg/l pri Fe^{3+}/Al^{3+}) môže byť úbytok koncentrácie zaujímavý, najmä ak sú na ČOV stanovené prísne limity na formy dusíka (rádovo v jednotkách mg/l). Zníženie koncentrácií NH_4-N by mohlo prispieť k neplateniu poplatkov za N. Predpokladáme, že NH_4-N sa sorbuje na vzniknuté zrazeniny. Vedľa snahy získať čo najlepšiu kvalitu BVV je rovnako veľký záujem získať čo najviac P v zakoncentrovanej forme vhodnej na jeho budúcu recykláciu. Z testov s BVV_1 a BVV_2 vyplynulo, že v terciárnom stupni sa pri zrážaní P vyprodukujú až gramy zrazenín na 1 mg odstráneného P (3,0 až 34,7 g/mg). To je extrémne vysoké číslo a v prípade potreby recyklácie P odporúčame nevyužívať simultánne zrážanie, kde sa podstatná časť P stratí z pohľadu opätovného využívania (P sa stane súčasťou prebytočného kalu).

Záver

- v experimentoch zrážania P v biologicky vyčistenej vode so zrážacími činidlami Fe^{3+} a Fe^{3+}/Al^3 sa potvrdilo, že P sa dá vyzrážať až pod 0,2 mg/l PO_4-P (s účinnosťou 91 % – 99 %)
- k sprievodným efektom patrí aj významná redukcia CHSK a čiastočná redukcia NH_4-N koaguláciou
- z hľadiska recyklácie P tieto výsledky nemusia byť výhodou, ak uvažujeme so zrazeninami na hnojenie (nasorbovaná CHSK môže zhoršovať kvalitu zrazenín)
- pri zrážaní s Fe^{3+}, Fe^{3+}/Al^{3+} je potrebné zvážiť aj to, či P nebude potrebné zmeniť na zlúčeniny s vyššou hnojivou hodnotou.

Poďakovanie
Príspevok vznikol s podporou projektu APVV-17-0119 a projektu Mladý výskumník: „Možnosti odstraňovania a opätovného získavania fosforu z odpadových vôd“.

Literatúra

[1] European Commission. Consultative Communication on the Sustainable Use of Phosphorus. Com 517 final. **2013**.
[2] Jasinski S. M. *U.S.* Geological Survey Phosphate. U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Reston, Virginia, USA. **2012**.
[3] Horáková M. a kol. Analytika vody. VŠCHT, Praha. **2015**.

VPLYV MIKROBIÁLNEJ TRANSFORMÁCIE OXIDOV MANGÁNU NA MOBILITU ARZÉNU PROSTREDNÍCTVOM METABOLICKEJ AKTIVITY MIKROSKOPICKEJ VLÁKNITEJ HUBY *ASPERGILLUS NIGER*

Bence Farkas

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká Fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská 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 [5].

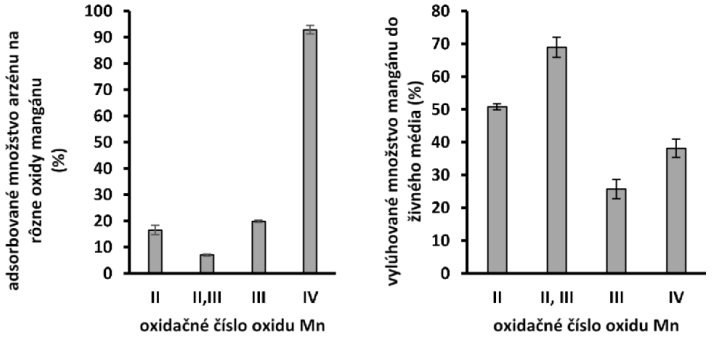
Experimentálna časť

Syntetické oxidy mangánu v rôznych oxidačných stupňoch, sme využili pri experimentoch ako substrát pre viazanie arzénu. Pri sorpčných experimentoch sme syntetické oxidy mangánu v navážke 0,1 g rozsuspendovali do destilovanej vody obohatenej o roztok As(V) s konečnou koncentráciou približne 9 $mg.L^{-1}$. Vzniknutú suspenziu sme nechali na rotačnej trepačke trepať 24 hodín pri 15 $ot.min^{-1}$ a následne sme analyzovali obsah As prostredníctvom metódy atómovej absorpčnej spektrometrie (Perkin-Elmer, model 1100).

Oxid Mn_3O_4 s navážkou 0,25 g sme rozsuspendovali do sterilného živného média podľa Sabourauda (HiMedia, India) s objemom 50 mL. Do suspenzie sme pridali roztok $Na_2HAsO_4.7H_2O$ (Merck, Nemecko) s konečnou koncentráciou As(V) v suspenzii 10 $mg.L^{-1}$, a nechali sme trepať 24 hodín pri 130 $ot.min^{-1}$. Suspenzie sme následne inokulovali spórami 14-dňovej kultúry *A. niger* v aseptických podmienkach. Získané inokulované suspenzie sme nechali staticky kultivovať 25 dní pri 25 ºC v tme.

Výsledky a diskusia

Obr. 1a znázorňuje mieru sorpcie As na vybrané syntetické oxidy mangánu. Rozpustený As(V) je mobilizovaný najúčinnejšie prostredníctvom MnO_2 až v miere 93 %. Ostatné oxidy v oxidačných stupňoch mobilizovali As(V) z roztoku menej efektívne v rozmedzí od 7 do 20 %. Výsledky znázorneného sorpčného experimentu (**Obr. 1a**) sme získali bez prítomnosti mikroorganizmu.



Obr. 1. (a) Obsah arzénu imobilizovaného na oxidoch mangánu bez prítomnosti mikroskopickej huby a (b) zmeny obsahu rozpusteného mangánu bioextrahovaného z rôznych oxidoch počas statickej kultivácie mikroskopickej vláknitej huby *A. niger*.

Vylučovanie kyslých a alkalických extracelulárnych metabolitov mikroskopickou vláknitou hubou má vplyv na stabilitu tuhých fáz oxidov mangánu. Kyslé a redukčné rozpúšťanie prostredníctvom aktivity mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* vedie k rozpusteniu vybraných syntetických oxidov mangánu [6]. Po 21 dňovej kultivácii sa ukázalo, že najstabilnejšou fázou z hľadiska rozpúšťania je Mn_2O_3 resp. MnO_2. Ostatné fázy (MnO, Mn_3O_4) podľahli rozpúšťaniu vo významnejšej miere (**Obr. 1b**).

Záver

Naše výsledky potvrdili, že metabolickou aktivitou mikroskopická vláknitá huba *A. niger* vyvoláva detekovateľné transformácie oxidov mangánu za vzniku nových minerálnych fáz. Zároveň má táto transformácia vplyv aj na migráciu arzénu, keďže v dôsledku vzniku nových minerálnych fáz sa významne zvyšuje podiel imobilizovaného arzénu v tuhých fázach.

Poďakovanie
Práca bola podporená Univerzitou Komenského v Bratislave grantom UK/360/2020 a UK/361/2020.

Literatúra

[1] Tebo, B. M.; Bargar, J. R.; Clement, B. G. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. **2004**, 32, 287-328.
[2] Goldberg, E. D. J. Geol. **1954**, 62, 249-265.
[3] Martinez-Finley, E. J.; Gavin, C. E.; Aschner, M. Free Radical Biol. Med. **2013**, 62, 65-75.
[4] Suda, A.; Makino, T. Geoderma. **2016**, 270, 68-75.
[5] Duborská, E.; Szabó, K.; Bujdoš, M.; Vojtková, H.; Littera, P.; Dobročka, E.; Kim, H.; Urík, M. Microorganisms. **2020**, 8, 1668-1679.
[6] Boriová, K.; Čerňanský, S.; Matúš, P.; Bujdoš, M.; Šimonovičová, A. Lett. Appl. Microbiol. **2014**, 59, 217-223.

Fyzikálna chémia a chemická fyzika

THE VISIBLE-LIGHT ACTIVE PHOTOINITIATORS IN PHOTOPOLYMERIZATION – AN EPR STUDY

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, SK-812 37 Bratislava, Slovak Republic

xczikhardtova@stuba.sk

In recent years, the photopolymerization has become one of the most developed chemical processes serving as an ecological alternative to the thermal processes. Due to its advantages the light-induced polymerization well-suited for biomedical science is applied in various medical sectors (*e.g.* dentistry, drug delivery systems, 3D-bioprinting). A schematic mechanism is shown in Figure 1, where the photoinduced chemical reactions of the initiators produce reactive species (*e.g.* radicals, anions and cations) initiating the polymerization of monomer.

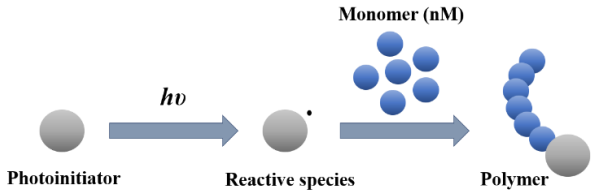


Figure 1. A schematic illustration of photoinitiated polymerization.

Majority of the photopolymerization processes wage upon UV light irradiation, which require high energy consumption and may cause the damage of the human cells and materials. The development of safer systems using longer wavelengths (UVA or visible(vis)-light irradiation), provide the solution to these issues. Other limitation also includes the inhibition effect of oxygen – the major issue of concern in the free radical polymerization (FRP). In contrast, photosensitizers (e.g. derivatives of chlorophyll, such as *chlorophyllin* or *pyropheophorbide-a*,) involved in photopolymerization process, have a promising utilization also in the photodynamic therapy (PDT) to produce reactive oxygen species (ROS), that may be involved in the destruction of cancer cells [1-3]. Our contribution is oriented on the indirect EPR technique (spin-trapping or spin-scavenging), which were successfully applied in the detection/identification of reactive paramagnetic species generated upon vis-light activation of reaction systems containing various photoinitiators/photosensitizers absorbing radiation in this region [4,5]. The visible-light exposure of photosensitizers in the organic solvents in the presence of molecular oxygen leads to the effective generation of ROS (e.g. superoxide radical anion) which correlates with their above mentioned role in PDT. The vis-light photoactivation of photosensitizers in the presence of iodonium salts or amines under inert atmosphere resulted in the effective formation of reactive carbon-centered radicals supporting so the proposed mechanism of the free-radical photopolymerization.

Acknowledgement
Vlasta Brezová is heartfully acknowledged for the fruit-full discussions. This work was supported by the Scientific Grant Agency of the Slovak Republic (VEGA Project 1/0026/18).

References

[1] Tomal, W.; Ortyl, J. Polymers **2020**, 12(5) 1073.
[2] Mokbel, H.; Anderson, D.; Plenderleith, R.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Dumur, F.; Gigmes D.; Fouassier, J.-P., Lalevée, J. Polym. Chem. **2017**, 8(36), 5580–5592.
[3] Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. Macromolecules **2010**, 43(15), 6245–6260.
[4] Breloy, L.; Ouarabi, C.A.; Brosseau, A.; Dubot, P.; Brezova, V.; Abbad Andaloussi, S.; Malval, J.-P., Versace, D.-L. ACS Sust. Chem. Engin. **2019**, 7(24), 19591–19604.
[5] Dvoranová, D.; Barbieriková, Z.; Brezová, V. Molecules **2014**, 19(11), 17279-17304.

FOTOKATALYZÁTORY MODIFIKOVANÉ OXIDOM GRAFÉNU

Zuzana Dyrčíková, Dana Dvoranová

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

dyrcikova.zuzana@gmail.com

Nezastaviteľnou rýchlosťou narastá industrializácia, s ktorou je spojené vylučovanie nadmerného množstva emisií. V posledných rokoch je jednou z hlavných environmentálnych záťaží uvoľňovanie oxidov dusíka (NO_x) do atmosféry, ktorých negatívny vplyv na životné prostredie, kvalitu života a zdravie človeka je enormný. Práve z týchto dôvodov sa v posledných rokoch vyvíjajú a študujú rôzne metódy na ich odstraňovanie z atmosféry. Sľubnou technikou sa javí fotokatalytická oxidácia využitím slnečného žiarenia. Problematické je nájsť katalyzátor, ktorý by bol dostatočne aktívny v tejto oblasti žiarenia. V súčasnosti sa pozornosť obracia na oxidy kovov a ich kompozity na báze grafénu. Vďaka unikátnym vlastnostiam grafénových materiálov sa zlepšuje mobilita fotogenerovaných elektrónov a obmedzujú sa nežiaduce spätné rekombinácie fotogenerovaných nosičov náboja [1-3]. K takýmto materiálom patria napríklad kompozity oxidu titaničitého s grafénom (GR) alebo oxidom grafénu (GO). Oxid titaničitý vďaka svojim vlastnostiam (nízke náklady na prípravu, zvýšená stabilita, biologická a chemická inertnosť, fotokatalytická aktivita) sa javí ako optimálny materiál na tvorbu kompozitov. V prípade kompozitov TiO_2/GR alebo TiO_2/GO sa fotogenerované elektróny prenášajú z TiO_2 na grafén/oxid grafénu a inhibujú rekombináciu fotogenerovaných nosičov náboja (elektrón a diera). Prenos medzifázového náboja tak zvyšuje dobu života párov elektrón/diera a dochádza ku zvýšenej tvorbe reaktívnych foriem kyslíka v porovnaní s nedopovaným oxidom titaničitým. Veľkou výhodou je, že tento kompozit využíva žiarenie nielen v ultrafialovej, ale aj vo viditeľnej oblasti [3-5].

V rámci výskumu sme sa orientovali na štúdium fotokatalytickej aktivity kompozitných fotokatalyzátorov oxidu titaničitého s rôznym hmotnostným pomerom oxidu grafénu pomocou elektrónovej paramagnetickej rezonančnej (EPR) spektroskopie [6]. Nepriamymi technikami EPR spektroskopie – technikou spinových lapačov a oxidáciou stéricky chránených amínov – sme sa zamerali na detekciu/identifikáciu reaktívnych paramagnetických častíc generovaných vplyvom UVA žiarenia (LED@365 nm) vo vodných suspenziách fotokatalyzátorov. Po ožiarení vodných suspenzií fotokatalyzátorov v prítomnosti spinového lapača 5,5-dimetyl-1-pyrolín N-oxid (DMPO) a molekulového kyslíka dochádza k tvorbe charakteristického štvorčiarového signálu, spinovému aduktu $^{\bullet}$DMPO-OH (Obr. 1a). Spinový adukt sa môže tvoriť priamou adíciou hydroxylového radikálu na molekulu DMPO, ktorý vzniká oxidáciou H_2O/HO^- na fotogenerovaných dierach, ktorá je v daných reakčných systémoch dominantným procesom. Pri oxidácii diamagnetického stéricky chráneného amínu 4-oxo-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu (TMPO) v prítomnosti fotokatalyzátora a molekulového kyslíka počas LED@365 nm expozície dochádza k tvorbe trojčiarového EPR signálu, ktorý zodpovedá stabilnému nitroxidovému radikálu 4-oxo-2,2,6,6-tetrametylpiperidín N-oxylu (Tempón, Obr. 1b).

Obrázok 1. Experimentálne a simulované EPR spektrá získané počas kontinuálneho LED@365 nm ožarovania aeróbnej vodnej suspenzie TiO_2/GO (1,0 hm. %) v prítomnosti *(a)* spinového lapača DMPO (*SW* = 8,0 mT); *(b)* stericky chráneného amínu TMPO (*SW* = 6,0 mT). Počiatočné koncentrácie: c_0(fotokat.) = 0,2 mg mL^{-1}, c_0(DMPO) = 42 mM a c_0(TMPO) = 50 mM.

Vo všetkých študovaných systémoch sme potvrdili efektívnu tvorbu reaktívnych paramagnetických medziproduktov, najmä reaktívnych foriem kyslíka, pričom sa ukazuje, že prítomnosť oxidu grafénu zlepšuje fotokatalytické vlastnosti.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou grantovej agentúry VEGA MŠ SR (projekt VEGA 1/0026/18).

Literatúra

[1] Nikokavoura, A.; Trapalis, C. Appl. Surf. Sci. **2018**, 430, 18–52.

[2] Wang, H.; Yuan, X.; Wu, Y.; Huang, H.; Peng, X.; Zeng, G;, Zhong, H.; Liang, J.; Ren, M. Advan. Coll. Interface Sci. **2013**, 195-196, 19–40.

[3] Li, X.; Yu, J.; Wagen, S.; Al-Ghamdi, A. A.; Xie, J. Small **2016**, 12, 6640–6696.

[4] Yang, Y.; Li, Y.; Wang, J.; Wu, J.; He, D.; An, Q. G. J. Alloys Comp. **2017**, 699, 47–56.

[5] Trapalis, A.; Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Boukos, N.; Speliotis,T.; Dimotikali,D.; Yu J. Appl. Catal. B. Environ. **2016**, 180, 637–647.

[6] Dvoranová, D.; Barbieriková, Z.; Brezová, V. Molecules **2014**, 19(11), 17279-17304.

POUŽITÍ SOFTWAROVĚ DEFINOVANÉHO RÁDIA PRO VYHODNOCOVÁNÍ ODEZVY SENZOROVÉ SÍTĚ TVOŘENÉ QCM SENZORY

Bc. Jan Kejzlar

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 16628 Praha 6-Dejvice

kejzlarj@vscht.cz

Signál chemických senzorů na bázi křemenné krystalové mikrováhy neboli QCM z anglického Quartz Crystal Microbalance, je obvykle vyhodnocován za pomoci čítače ve spojení s oscilátorem, či pomocí impedančního analyzátoru.

Cílem této práce bylo posoudit možnost použití softwarově definovaného rádia (SDR) a širokospektrálního zdroje šumu jako levné alternativy pro vyhodnocení signálů ze sítě QCM senzorů. Tato alternativa nabízí možnost zpracování několika signálů z QCM senzorů najednou, čímž řeší problematiku časové náročnosti impedanční analýzy.

Pro měření byly použity senzory s rezonanční frekvencí od 10 MHz do 18 MHz a dva různé generátory širokospektrálního šumu. Další zkoumanou proměnnou byla velikost napájecího napětí zdroje šumu, která se pohybovala od 4 V do 12 V, a jeho vliv na rozlišení a úroveň signálu. Použitým softwarem pro zaznamenávání signálů byl RSP spectrum analyser a SDRuno.

V místě rezonance byl odstup signálu od šumu 6-8 dB. Použitím senzoru s nanesenou vrstvou PMMA citlivém na páry etanolu došlo při expozici k posunu rezonanční frekvence o 2,72 kHz. Výsledky byly ověřeny měřením pomocí impedančního analyzátoru Agilent 4294. Provedené měření potvrdilo, že SRD ve spojení se širokospektrálním zdrojem šumu je vhodnou a levnou alternativou pro vyhodnocování signálů ze sítě QCM senzorů.

MOŽNOSŤ LASEROVÉHO CHLADENIA VYBRANÝCH MOLEKÚL

Andrej Hurajt, Lukáš Félix Pašteka

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

hurajt3@uniba.sk

Úvod

Skúmanie javov presahujúcich fyziku „štandardného modelu“ (máme na mysli najmä javy ako elektrický dipólový moment elektrónu[1], anapólové momenty jadier, zmeny v hodnotách fundamentálnych konštánt) sa nezaobíde bez využitia možností ultra-presnej spektroskopie za použitia vysokého vákua a teplôt blízkych absolútnej nule. Jednu z možností ako dosiahnuť takéto teploty predstavuje technika laserového ochladzovania. Pod týmto pojmom všeobecne rozumieme viacero techník, pričom asi najznámejšou technikou je tzv. Dopplerovo ochladzovanie.

Pri Dopplerovom ochladzovaní je frekvencia lasera naladená mierne nižšie ako je frekvencia zodpovedajúca vibronickému prechodu, čo vďaka Dopplerovmu efektu spôsobí pohltenie väčšieho množstva fotónov, ak sa molekula pohybuje smerom ku zdroju elektromagnetického žiarenia v podobe lasera. Absorpcia fotónov spôsobí excitáciu molekuly a zároveň i zmenu hybnosti molekuly, pričom táto zmena hybnosti je smerovo cielená. Následne okamžite dochádza k deexcitácii molekuly, ktorá je sprevádzaná vyžiarením fotónov, avšak zmena hybnosti je v tomto prípade už smerovo náhodná. Rýchlym striedaním takýchto excitácii a deexcitácii dochádza k znižovaniu hybnosti molekuly, kinetickej energie a štatisticky previazanej termodynamickej teploty.

Molekuly, ktoré sú vhodné pre použitie techniky laserového chladenia je možné identifikovať na základe kvantovo-chemických výpočtov, pričom každá dvojatómová molekula musí spĺňať 3 základné kritériá a to vyhovujúce hodnoty Franckových – Condonových faktorov, krátku dobu života excitovaného stavu a neprítomnosť elektrónového excitovaného stavu, ktorý by narúšal cyklus excitácii a deexcitácii.

Použité metódy

Výpočet potenciálových kriviek sme realizovali programom DIRAC19, relativistickou metódou EOM-CC s použitím relativistického dvojkomponentného X2C-mmf hamiltoniánu a odporúčanými Dyallovými bázami. Hodnoty Franckových – Condonových faktorov sme získali programom LEVEL16, výpočet prechodových dipólových momentov bol realizovaný relativistickou metódou multireferenčnej konfiguračnej interakcie (MRCI)[2]. Jednotlivé spektroskopické charakteristiky potrebné pre kontrolu správnosti zvolenej metodiky v porovnaní s experimentom sme získali použitím Dunhamovho rozvoja.

Výsledky a diskusia

Hodnoty spektroskopických konštánt v nasledujúcej tabuľke potvrdzujú vhodnosť nami použitej metodológie výpočtu, dosahujeme dobrú zhodu s experimentálnymi hodnotami ako i hodnotami konštánt získanými na základe iných kvantovo-chemických metód.

Tabuľka 1 - *Spektroskopické konštanty základného a excitovaných stavov molekuly TlF*

TlF	r_e [Å]	B_e [cm^{-1}]	ω_e [cm^{-1}]	$\omega_e\chi_e$ [cm^{-1}]	$10^2\,\alpha_e$ [cm^{-1}]	$10^7\,D_e$ [cm^{-1}]	*Referencia*
$X^1\Sigma^+$	**2,0814**	**0,2238**	**478,89**	**2,52**	**0,156**	**1,9564**	**EOM-CC**
	2,0844	0,2232	477,30	2,30	0,150	1,9480	exp.[3]
	2,0795	0,2243	493,62	2,14			MRCI[4]
$a^3\Pi_{0+}$	**2,0313**	**0,2350**	**469,97**	**5,47**	**0,241**	**2,3513**	**EOM-CC**
	2,0490	0,2309	436,30	7,10	0,270	2,8100	exp.[3]
	2,0334	0,2348	477,60	21,70			MRCI[4]
$a^3\Pi_1$	**2,0494**	**0,2309**	**422,79**	**8,82**	**0,319**	**2,7547**	**EOM-CC**
	2,0760	0,2249	366,60	10,20	0,300	3,9200	exp.[3]
	2,0552	0,2306	391,50	34,60			MRCI[4]
$a^3\Pi_2$	**2,0208**	**0,2375**	**477,22**	**6,37**	**0,246**	**2,3526**	**EOM-CC**
	2,0246	0,2368	447,50	12,60			MRCI[4]
	2,0410	0,2330	450,00	0,90			MRCI[5]

Pre molekulu TlF, ktorá je typickým príkladom relativistického systému sú pre laserové ochladzovanie potenciálne zaujímavé spinovo zakázané prechody $a^3\Pi_{0+}\leftarrow X^1\Sigma_0$ a $a^3\Pi_1\leftarrow X^1\Sigma_0$ čo potvrdzujú i nenulové hodnoty prechodových dipólových momentov v bode minima základného stavu (0.213224 a.u. resp. 0.414751 a.u.) získaných metódou MRCI. Na základe hodnôt Franckových – Condonových faktorov sme vypočítali i doby života vhodných excitovaných stavov a síce 253 ns pre stav $a^3\Pi_{0+}$ a 57 ns pre stav $a^3\Pi_1$, pričom výhodne krátka doba života stavu $a^3\Pi_1$ favorizuje prechod $a^3\Pi_1\leftarrow X^1\Sigma_0$ ako vhodný pre vytvorenie chladiaceho cyklu excitácii a deexcitácii.

Záver

Molekula TlF predstavuje vhodného kandidáta pre použitie techniky laserového chladenia, ako vhodný sa javí spinovo zakázaný prechod $a^3\Pi_1\leftarrow X^1\Sigma_0$ s dobou života stavu $a^3\Pi_1$ 57 ns, pričom okrem dostatočne krátkej doby života excitovaného stavu sme získali i vyhovujúce hodnoty Franckových – Condonových faktorov. Hodnoty spektroskopických konštánt potvrdzujú pri porovnaní s experimentom vhodnosť zvolenej výpočtovej metodológie.

Literatúra

[1] Pospelov, M.; Ritz, A. Electric Dipole Moments as Probes of New Physics. *Ann. Phys.*, **2005**, *318* (1), 119–169. https://doi.org/10.1016/j.aop.2005.04.002.

[2] Knecht, S.; Jensen, H. J. Aa.; Fleig, T. Large-Scale Parallel Configuration Interaction. I. Nonrelativistic and Scalar-Relativistic General Active Space Implementation with Application to (Rb–Ba)+. *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128* (1), 014108. https://doi.org/10.1063/1.2805369.

[3] Huber, K. P.; Herzberg, G. Constants of Diatomic Molecules. In *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*; Huber, K. P., Herzberg, G., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1979; pp 8–689. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2_2.

[4] Liu, Y.; Yuan, X.; Xiao, L.; Xu, H.; Yan, B. Electronic Structure and Spectroscopy of the Low-Lying Electronic States of Thallium Fluoride: MRCI + Q Study Including Spin-Orbit Coupling. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **2020**, *243*, 106817. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.106817.

[5] Zou, W.; Liu, W. Comprehensive Ab Initio Calculation and Simulation on the Low-Lying Electronic States of TlX (X = F, Cl, Br, I, and At). *J. Comput. Chem.*, **2009**, *30* (4), 524–539. https://doi.org/10.1002/jcc.21080.

REDOX A FOTO-CHEMICKÁ CHARAKTERIZÁCIA Ru-TETRAPYRAZOLOVÉHO KOMPLEXU S NO LIGANDOM

Samuel Lahký, Michal Zalibera

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

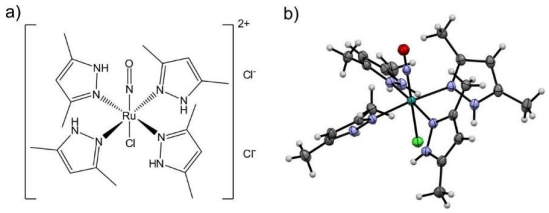
samuel.lahky@gmail.com

Úvod

Posledné desaťročie významne prispelo k pochopeniu biologických účinkov NO a jeho súvisu so vznikom a liečbou onkologických ochorení [1]. Zistilo sa, že nízke koncentrácie NO pôsobia proliferatívne, avšak v dávke vyššej ako 500 nM, NO vyvoláva apoptózu nádorových buniek [2]. Ruténium nitrozylové komplexy patria medzi nádejných kandidátov na vývoj novej generácie protirakovinových liekov založených na foto-indukovanom uvoľňovaní NO a následnom spúšťaní apoptózy nádorových buniek [3].

Experimentálna časť

V predkladanej práci sme v rámci spolupráce s Univerzitou vo Viedni (UNI Wien) detailne preštudovali oktaédrický *trans*-ruténium nitrozylový komplex s 3,5-dimetyl-1H-pyrazolovými (3,5-diMe-1H-pz) ligandami v ekvatoriálnej rovine pomocou voltampérometrických techník, EPR spektroskopie a fotochemických metód.



Obrázok 1: a) Štruktúrny vzorec $[RuCl(3,5\text{-diMe-1H-pz})_4NO]Cl_2$ komplexu a b) štruktúra komplexného katiónu získaná röntgenovou kryštalografickou analýzou, ORTEP zobrazenie C(šedá), H(biela), N(modrá), O(červená), Cl(zelená), Ru(tmavo-zelená).

Výsledky a diskusia

Zistili sme, že chlorido tetrapyrazolový komplex $[RuCl(3,5\text{-diMe-1H-pz})_4NO]Cl_2$, podlieha v prvom kroku elektrochemicky reverzibilnej jedno-elektrónovej redukcii. Prenos druhého elektrónu je elektrochemicky ireverzibilný a nadväzuje naň rýchla chemická reakcia. Oba redukčné deje prebiehajú prevažne na nitrozylovom ligande a predstavujú tak redukciu koordinovanej NO^+ skupiny na $NO^{\bullet}$ a následne na NO^-.

EPR komplexu $[RuCl(3,5\text{-diMe-}1H\text{-pz})_4NO]^+$ pripraveného chemickou redukciou pomocou dekametyl-ferocénu, potvrdila paramagnetický charakter tohto oxidačného stavu s očakávaným $\{Ru(NO)\}^7$ elektrónovým stavom. Využitím dvoch mikrovlnných pásmiem, X- (9.4 GHz) a Q-(34 GHz), sme odhalili, že skúmané EPR spektrum sa skladá z viacerých zložiek. Tieto pravdepodobne predstavujú signály konformačných izomérov z rôznou orientáciou NO ligandu vzhľadom na ekvatoriálne pyrazoly.

Najvýznamnejším výsledkom práce, vzhľadom na potenciálne biologické aplikácie vo fototerapii je zistenie, že komplexný dikatión $[RuCl(3,5\text{- diMe- }1H\text{- pz})_4NO]^{2+}$ uvoľňuje $NO^{\bullet}$ po ožiarení viditeľným zeleným svetlom, za súčasnej koordinácie molekuly rozpúšťadlá. Kľúčový dôkaz nám poskytla EPR spektroskopia v kombinácii so špecifickou reakciou $NO^{\bullet}$ s nitronyl nitroxidom ($NN^{\bullet}$). Vznik sprievodného Ru^{III}(rozp.) komplexu sme následne identifikovali aj v elektrochemických a časovo rozlíšených UV-vis záznamoch, získaných pri *in situ* ožarovaní.

Záver

Predbežné výsledky naznačujú, že aj keď $[RuCl(3,5\text{- diMe-}1H\text{-pz})_4NO]Cl_2$ dokáže uvoľňovať NO po ožiarení, efektivita foto-tvorby pri Vis excitácii bude limitovaná a proces nie je príliš efektívny. Komplex trpí nedostatkom primerane silnej absorpcie v medicínsky atraktívnej nízkoenergetickej Vis a NIR oblasti spektra elektromagnetického žiarenia. Ďalší vývoj tetraazol-Ru-nitrozylov by sa tak mal zamerať na posun absorbčných limitov k dlhším vlnovým dĺžkam. Tento cieľ možno potenciálne dosiahnuť modifikáciou pz ligandov, prípadne využitím konjugovaných π-systémov. Ako alternatíva sa ponúka kombinácia Vis fotoaktívnych Ru-NO komplexov s nanočasticami, ktoré menia NIR žiarenie na viditeľné svetlo cez viac-fotónové excitácie [4], [5]. Tak bude možné využiť hlbšiu penetráciu NIR žiarenia do živého tkaniva.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: VEGA 1/0466/18, a APVV-15-0053.

Literatúra

[1] S. Mocellin, V. Bronte, and D. Nitti, "Nitric oxide, a double edged sword in cancer biology: Searching for therapeutic opportunities," *Med. Res. Rev.*, vol. 27, no. 3, pp. 317–352, 2007.

[2] A. Kamm *et al.*, "Nitric oxide and its derivatives in the cancer battlefield," *Nitric Oxide - Biol. Chem.*, vol. 93, no. April, pp. 102–114, 2019.

[3] L. P. Franco *et al.*, "Photoreactivity of a quantum dot-ruthenium nitrosyl conjugate," *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 51, pp. 12184–12191, 2014.

[4] Y. H. Li, M. Guo, S. W. Shi, Q. L. Zhang, S. P. Yang, and J. G. Liu, "A ruthenium-nitrosyl-functionalized nanoplatform for the targeting of liver cancer cells and NIR-light-controlled delivery of nitric oxide combined with photothermal therapy," *J. Mater. Chem. B*, vol. 5, no. 38, pp. 7831–7838, 2017.

[5] M. Guo *et al.*, "Ruthenium nitrosyl functionalized graphene quantum dots as an efficient nanoplatform for NIR-light-controlled and mitochondria-targeted delivery of nitric oxide combined with photothermal therapy," *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 22, pp. 3253–3256, 2017.

VYUŽITIE UMELEJ INTELIGENCIE PRI ŠTÚDIU KVANTOVO-CHEMICKÝCH SYSTÉMOV

Peter Fraško, Peter Poliak

Oddelenie chemickej fyziky, Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
peter.frasko@gmail.com

Úvod

Výpočtová chémia sa za posledné roky stala neoddeliteľnou súčasťou mnohých pracovísk, pričom ponúka možnosť získať informácie o systémoch bez použitia drahej meracej techniky, či nebezpečných alebo časovo nestabilných vzoriek. Kvantovo-chemické metódy sú aj napriek pokrokom vo výpočtovej technike stále časovo náročné, alebo v prípade rýchlejších metód nepresné.

Práve neurónové siete predstavujú potenciálne efektívny nástroj. Za predpokladu, že máme k dispozícií dostatočne veľa geometrií molekúl a ich zodpovedajúcich energií, neurónová sieť by mala mať schopnosť sa tieto vzťahy medzi geometriou molekuly a jej energiou naučiť. Takáto sieť sa potom dá použiť na rýchlu a zároveň presnú predikciu energii, čo sa dá následne výhodne zúžitkovať napríklad v molekulovej dynamike pri sledovaní reakcií, čo molekulová dynamika založená na metódach silového poľa nedokáže. Táto práca sa venuje testovaniu softvérového balíka Schnet a jeho využitiu pri aplikácií na modely aminokyselín.

Experimentálna časť

Ako dataset sme si vybrali 20 základných proteinogénnych aminokyselín. Jedným z dôvodov je ich príbuznosť s dátami použitými v datasetoch QM9 a MD17[1].Zo štruktúrneho hľadiska majú tieto aminokyseliny o niekoľko atómov viac než molekuly v zmienených datasetoch no stále by mali byť zvládnuteľne zvoleným prístupom.

Prvým krokom k vytvoreniu vlastnej databázy bolo modelovanie všetkých 20 aminokyselín pomocou programu ArgusLab. Výstupné údaje sme dostali vo forme zápisu jednotlivých atómov a ich karteziánskych súradníc. Molekuly sme modelovali v zwitteriónovom stave z dôvodu neskoršieho možného zahrnutia vplyvu vodného prostredia a vyššej relevantnosti pre biologické systémy. Získané súradnice sme následne upravovali pomocou programu OpenBabel na formát vhodný pre program XTB.

Databáza pre model aminokyselín bola vytvorená molekulovou dynamikou v programe XTB 6.2.2. Do databázy boli použité všetky konformácie zo simulačnej trajektórie. Celkový čas simulácie bol 550 ps s krokom 1 fs, čím sme získali 550000 konformácií pre každú molekulu. Teplota bola nastavená na 500 K pre získanie rýchlejšieho vzorkovania konformačného priestoru molekuly. Zo získaných molekulovo-dynamických trajektórií sme vytvorili 4 databázy, pričom tri z nich obsahujú vybrané samostatné aminokyseliny a štvrtá zahŕňa všetkých 20 aminokyselín.

Na trénovanie modelov na samostatných molekulách sme si vybrali tri modelové aminokyseliny: alanín, histidín a kyselinu asparagovú z dôvodu troch rôznych stupňov komplexnosti molekuly.

Výsledky a diskusia

Samotné trénovanie bolo rýchle a prinieslo modely s veľmi nízkou mierou chyby na úrovni 0,0014 eV pre alanín, 0,0013 eV pre kyselinu asparágovú a len 0,0011 eV pre histidín. Celkový čas potrebný na tréning jednotlivých molekúl bol približne 600–900 s. Z malej variability medzi chybami jednotlivých modelov možno predpokladať úspešné použitie tohto prístupu aj na ostatné aminokyseliny a molekuly s podobnou molekulovou štruktúrou.

Modely trénované na 20 aminokyselinách sú označené ako 20AK(I) až 20AK(III). Parametre učenia modelu 20AK(I) boli nastavené rovnako ako pre modely jednotlivých aminokyselín. Trénovanie na databáze všetkých 20 aminokyselín sme vykonávali na GPU. To nám umožnilo trénovať model približne o 80% rýchlejšie v porovnaní s trénovaním na CPU. Toto zrýchlenie nám zároveň umožnilo otestovať väčšiu škálu nastavení trénovania. Optimalizáciou parametrov sa nám podarilo výrazne znížiť chybu našich modelov. V tejto práci uvádzame len najúspešnejšie nastavenia, ktoré sú označené ako 20AK(II) s chybou 0,025 eV a 20AK(III) s chybou 0,013 eV.

Pri pohľade na nízke výstupné chyby modelov ale treba poznamenať, že tieto nezohľadňujú chybu QM prístupu použitého na vytvorenie databázy. V prípade metódy GFN2-xTB, ktorá bola v programe XTB použitá, sa stredná absolútna chyba pohybuje približne do 0,13 eV[2].

Záver

Táto práca mala za cieľ oboznámiť sa so základmi a funkciou neurónových sietí ako aj preskúmať možnosti ich použitia na kvantovo-chemické výpočty. Pre účely predikcie kvantovo-chemických vlastností sme preskúmali možnosti programového balíka SchNet. Ukázalo sa, že tento program je veľmi robustný a dokáže efektívne spracovať databázy rôznorodých chemických systémov. Priebeh učenia je relatívne rýchly, no hlavne stabilný. Natrénovaním modelu na databáze QM9 sme nedosiahli takú presnosť, ako je deklarovaná v dokumentácií[1], no v našom prípade sme na učenie nepoužili gradienty energie. Modely natrénované na samostatné molekuly dosiahli vysokú presnosť prekonávajúcu úroveň chemickej presnosti. Dá sa predpokladať, že tieto modely by sa dali úspešne použiť spolu s molekulovou dynamikou na rýchle získavanie pomerne presných kvantovo-chemických informácií a sledovanie ich vývoja v čase.

Optimálnu stratégiu predstavujú modely naučené na databáze 20 aminokyselín. Tie by mali dostatočne presne opisovať dynamiku samostatných aminokyselín. Takýto model však pravdepodobne nedostatočne mapuje interakciu medzi aminokyselinami. Na použitie pre proteíny by preto bolo potrebné rozšíriť databázu o diméry aminokyselín. Tie sa už ale skladajú z viac ako 20 atómov, čo si vyžaduje výrazne vyšší čas učenia. Ďalším logickým krokom by bolo skúmanie dopadu gradientov energie ako ďalšieho vstupného údaju na tréning modelu. Tie by nám mali znížiť chybu modelu až o 50%, na druhej strane sa môže zvýšiť tréningový čas potrebný na dosiahnutie minimálnej chyby.

Literatúra

[1] SCHÜTT,K.,T., KINDERMANS,P.,J., SAUCEDA,H.,E., CHMIELA,S., TKATCHENKO,A., MÜLLER,K.,R., SchNet: *A continuous-filter convolutionalneuralnetworkfor modeling quantuminteractions*.
[2] BANNWARTH,C., EHLERT, S., GRIMME, S., *GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions*,J. Chem. TheoryComput. 2019, 15, 3, 1652–1671

FIXÁCIA DUSÍKA NA BIOMIMETICKÝCH KOMPLEXOCH ŽELEZA: TEORETICKÉ ŠTÚDIUM

Andrej Hlinčík, Michal Malček

Ústav Fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

hlincik8000@gmail.com

Klimatická kríza je slovné spojenie, ktoré sa v posledných rokoch používa stále častejšie. Vplyv ľudskej aktivity na prírodu nie je zanedbateľný. Medzi aktivity, ktoré prispievajú ku klimatickej kríze patrí aj Haberova-Boschova syntéza amoniaku. Pri výrobe amoniaku touto syntézou sa celosvetovo spotrebuje 1% energie a vyprodukujú 3% z celosvetovej tvorby skleníkových plynov. Alternatívu predstavujú biomimetické komplexy železa, ktoré simulujú aktívne miesto enzýmu nitrogenáza, schopného viazať atmosférický dusík v rastlinách. V predkladanej práci sme sa zamerali na štúdium schopnosti takýchto komplexov viazať plynný dusík a produkt jeho redukcie amoniak využitím metód počítačovej chémie. [1][2]

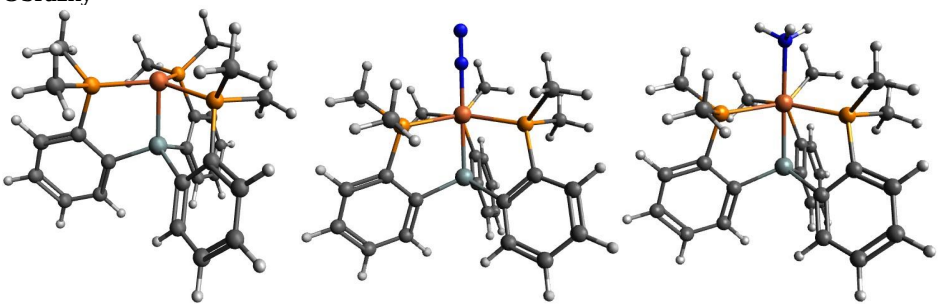
Študované boli komplexy železa (ozn. XPPP, kde X = B, C, Si), ktoré sa skladajú zo stredového atómu železa, ktorý je obklopený tromi atómami fosforu s dvoma metylovými skupinami a fenylovým kruhom (Obrázky 1a-SiPPP; 1b-SiPPP_N_2; 1c-SiPPP_NH_3) [3]. Aktívnym miestom, miestom fixácie dusíka je atóm železa. Prítomnosť fenylových skupín zabezpečuje stabilitu aktívneho miesta a zároveň tieni samotný atóm železa, čo zabezpečuje, že k naviazaniu dusíka dochádza len z jednej strany. Na výpočty sme použili programové balíky Gaussian16 [4] a AIMALL. Pri optimalizácii štruktúr sme využívali bázy funkcií atómových orbitálov 6-31g* [5][6] a 6-311g* [5][6][7] a DFT funkcionál B3LYP[8][9][10][11]. Taktiež sme použili Counterpoise schému [12] na výpočet interakčných energií a QTAIM analýzu. [13]

Sledovaním vzdialenosti medzi atómom železa a naviazaným dusíkom sme zistili, že väzba Fe-N je najsilnejšia v komplexe CPPP, d_{Fe-N}=1,783 Å. V komplexe SiPPP je táto väzba o trochu dlhšia, a to 1,789 Å. Obe uvedené hodnoty platia pre metódu B3LYP/6-31g*. Pri metóde B3LYP/6-311g* bola dĺžka väzby Fe-N pre komplexy SiPPP a CPPP rovnaká a to 1,805 Å. Molekula plynného dusíka sa pri naviazaní na študované komplexy v dôsledku interakcie so železom predĺži (teda oslabí) o cca 0,02 Å. Ďalším parametrom, ktorý poskytuje informácie o schopnosti komplexov viazať didusík je interakčná energia (čím zápornejšia interakčná energia tým je reakcia energeticky výhodnejšia). Z tohto hľadiska vyšiel najlepšie komplex SiPPP s interakčnou energiou –138,70 kJ/mol. Nasleduje komplex CPPP s hodnotou –131,42 kJ/mol a komplex BPPP s hodnotou –115,90 kJ/mol (metóda B3LYP/6-31g*). Posledný spôsob, ktorým sme porovnali študované komplexy, predstavujú parametre delokalizačný index (DI) a hustota náboja v kritickom bode väzby (ρ_{BCP}) z QTAIM analýzy. Analýzu sme vykonali pre zoptimalizované komplexy metódou B3LYP/6-31g*. Väzba Fe-N je opäť najsilnejšia v komplexe SiPPP (ρ_{BCP} =0,1305 $bohr^{-3}$), a zároveň väzba N-N je pri komplexe SiPPP najslabšia spomedzi študovaných komplexov (ρ_{BCP} =0,6083 $bohr^{-3}$), čo hovorí o oslabení interakcie medzi dvoma atómami dusíka. Premena naviazaného dusíka pokračuje jeho redukciou (hydrogenáciou) na hydrazín, a následným odštiepením amoniaku po ďalšej redukcii. Preto sme v ďalšom kroku študovali interakciu medzi komplexami CPPP a SiPPP s hydrazínom a amoniakom, pričom sme sledovali, ktorý komplex má lepšiu schopnosť uvoľniť amoniak. Všetky prezentované výsledky sú pre metódu B3LYP/6-311g*, pričom sme vykonali optimalizáciu a následne QTAIM analýzu. Z hľadiska dĺžky väzby je väzba Fe-N silnejšia v komplexe CPPP, d_{Fe-N}=2.099 Å, ako v SiPPP, d_{Fe-N}=2,108 Å. Vzdialenosť N-N je pre oba komplexy rovnaká (d_{N-N}=1,450 Å). Parameter ρ_{BCP}

hovorí o lepšom viazaní hydrazínu v SiPPP (0,0647 $bohr^{-3}$), pričom väzba N-N je opäť rovnako silná pre oba komplexy (0,2906 $bohr^{-3}$). V prípade komplexov s naviazaným amoniakom sme sledovali už len väzbu Fe-N. Čím slabšia je táto väzba, tým ľahšie dôjde k uvoľneniu amoniaku. Dĺžka väzby Fe-N je približne rovnaká pre oba komplexy a to 2,120 Å. To neplatí pri ρ_{BCP} a DI. Pri ρ_{BCP} je slabšia interakcia s komplexom CPPP (0,0573 $bohr^{-3}$), avšak DI parameter určuje slabšiu interakciu s komplexom SiPPP (0,4575).

Štúdiom komplexov interagujúcich s plynným dusíkom, hydrazínom a amoniakom sme prišli k nasledujúcim záverom: Z hľadiska dĺžky väzby nám vychádza ako najlepšia možnosť na fixáciu dusíka komplex CPPP. Avšak, výpočet interakčnej energie a QTAIM analýza, mierne favorizujú komplex SiPPP. Najslabšiu schopnosť viazať dusík má jednoznačne komplex BPPP. Rovnaké metódy sme aplikovali aj na komplexy CPPP a SiPPP s hydrazínom a amoniakom. Interakcia týchto komplexov s hydrazínom ako aj s amoniakom bola veľmi podobná.

Obrázky



Obr. 1a Obr. 1b Obr. 1c

Literatúra

[1] Benedek, Z.; Papp, M.; Oláh, J.; Szilvási, T. *Inorg. Chem*. 2018, 57, s. 8499-8508.
[2] Benedek, Z.; Papp, M.; Oláh, J.; Szilvási, T. *Inorg. Chem*. 2019, 58, s. 7969−7977
[3] Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. *Journal of Cheminformatics* 2012, 4:17.
[4] Gaussian 16 , Revision B.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
[5] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J Chem Phys*. 1980;72(1):650-654
[6] McLean, A.D.; Chandler, G.S. *J Chem Phys*. 1980;72(10):5639-5648
[7] Wachters, A. J. H. *J Chem Phys*. 1970;52:1033-1036
[8] Becke, A. D. *Phys Rev A*. 1988;38(6):3098-3100
[9] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys Rev B*. 1988;37(2):785-789
[10] Becke, A. D. *J Chem Phys*. 1993;98:5648. doi:10.1063/1.464913
[11] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can J Phys*. 1980;58:1200-1211. doi:10.1139/p80-159
[12] Boys, F.; Bernarsi, F. *Mol. Phys*. 19. 1970, s. 553–566.
[13] Bader, R. F. W. *Oxford University Press*. 1990

POŠKODENIE MIECHY POTKANA SLEDOVANÉ POMOCOU MR ZOBRAZOVANIA TENZORA DIFÚZIE

Zuzana Kodadová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Radlinského 2102/9, 812 37 Bratislava, Slovensko

kodadova.zuzka@gmail.com

Úvod

Poranenie miechy spôsobuje vážne neurologické poruchy ako dočasné alebo permanentné ochrnutie. Je preto dôležité charakterizovať rozsah poškodenia a zvoliť správnu terapiu. Zobrazovanie tenzora difúzie pomocou magnetickej rezonancie (DTI) je metóda, ktorá umožňuje skúmať vláknité štruktúry a je často využívaná pri charakterizácii poškodenia bielej hmoty v centrálnej nervovej sústave [1]. Cieľom tejto štúdie bolo zhodnotiť vplyv terapie na báze aktívneho alginátu na modely kontúzneho poškodenia miechy *ex vivo*.

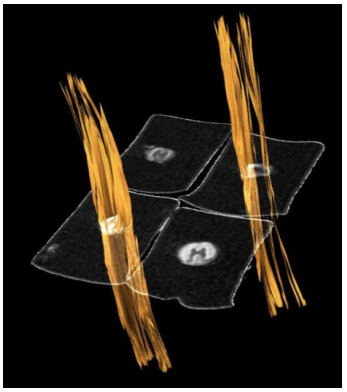
Experimentálna časť

Na DTI analýzu boli použité izolované miechy z dvoch skupín zvierat po kontúznom poškodení a následnou aplikovanou liečbou (N=7), alebo aplikáciou fyziologického roztoku (N=6) a izolované miechy zo skupiny *sham* operovaných zvierat (N=6). MR dáta z difúzne vážených obrazov boli spracované v programe DSI Studio [2], kde bol vypočítaný tenzor difúzie a na zobrazenie traktov bol použitý deterministický *fiber tracking* algoritmus [3].

Poškodenie miechy sme kvantifikovali pomocou štyroch základných parametrov difúzie: frakčná anizotropia (FA), axiálna difúzivita (AD), radiálna difúzivita (RD) a priemerná difúzivita (MD). Parametre sme vyhodnocovali na úrovni celej miechy, na úrovni rezu a na úrovni regiónu v oblasti dorzálneho traktu.

Výsledky a diskusia

Rozdiel medzi liečenou a neliečenou skupinou bol pri vyhodnocovaní na úrovni celej miechy aj v jej jednotlivých rezoch výrazný pri hodnotách FA. Pri parametroch AD a MD sme pozorovali vplyv aplikovanej terapie taktiež na úrovni rezu. Výsledky z oblasti dorzálneho miechového traktu korelovali s kvantifikáciou na úrovni rezu.



Obr. 1 3D vizualizácia vlákien v bielej hmote kontrolnej miechy (vľavo) a miechy po kontúznom poškodení s výrazne menším počtom nájdených vlákien (vpravo).

Záver

Metódu DTI sme použili pri štúdii kontúzneho poškodenia miechy potkana. Sledovali sme vplyv liečiva na stav poškodenia. Použili sme 3 prístupy kvantifikácie poškodenia. Konkrétne kvantifikáciu na úrovni celej miechy, na úrovni rezu a kvantifikáciu v rezoch z oblasti dorzálneho traktu. Vo všetkých 3 prípadoch bol signifikantný rozdiel medzi zdravou a poškodenou miechou vo všetkých sledovaných parametroch. Rozdiel medzi liečenou a neliečenou skupinou bol významný najmä pri parametri FA.

Metóda DTI je nápomocná pri charakterizácia poškodenia ako aj pri sledovaní progresu počas liečby. Je teda nepochybne dôležitá pri hodnotení účinnosti zvolenej terapie.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou APVV15-0613 a ERANET-AxonRepair.

Literatúra

[1] Jirjis, M. B.; Vedantam, A.; Budde, M. D.; Kalinosky, B.; Kurpad, S. N.; Schmit, B. D. Severity of Spinal Cord Injury Influences Diffusion Tensor Imaging of the Brain. *J. Magn. Reson. Imaging* **2016**, *43* (1). https://doi.org/10.1002/jmri.24964.

[2] http://dsi-studio.labsolver.org

[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). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0080713.

KOORDINAČNÉ ZLÚČENINY S PROTIRAKOVINOVÝM A ANTIBAKTERIÁLNYM EFEKTOM A ŠTÚDIUM ICH MECHANIZMU ÚČINKU CEZ TVORBU ROS

Renáta Raptová, Zuzana Barbieriková

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

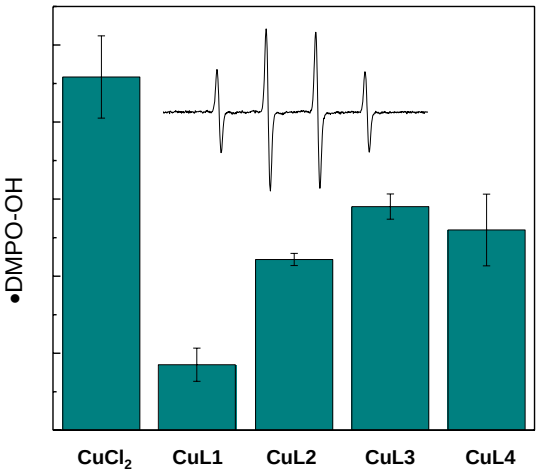
renata.raptova@gmail.com

Vývoj nových liekov na liečbu rakoviny predstavuje komplexnú problematiku od druhej polovice 20. storočia až po súčasnosť. Súčasná liečba za pomoci techník ako sú napríklad rádioterapia a chemoterapia môže byť síce účinná, no nešpecifické pôsobenie týchto metód môže viesť k rozsiahlym vedľajším účinkom. Preto látky ako tiosemikarbazóny, ktoré vykazujú špecifickú protirakovinovú a antibakteriálnu aktivitu, sú novodobým cieľom záujmu vedeckého výskumu. Zatiaľ čo biologická aktivita tejto skupiny N, S-donorov je známa od roku 1940, mechanizmus ich pôsobenia na rakovinové bunky je stále predmetom diskusie. Ďalšie výzvy vo vývoji a potenciálnej aplikácie vyplývajú z nízkej rozpustnosti vo vode, ktorú možno prekonať naviazaním špecifických funkčných skupín na TSC bez zníženia ich biologickej aktivity [1,2].

Optimálna kombinácia rozpustnosti vo vode a vysokej cytotoxicity bola tiež motiváciou syntézy študovanej série novo pripravených morfolín-pyridín-2-karboxaldehyd tiosemikarbazónov (**L1**– **4**) a ich štyroch zodpovedajúcich meďnatých komplexov (**CuL1**–**4**), ktoré boli študované dvomi experimentálnymi spektroskopickými technikami. TSC Cu(II) komplexy vykazujú množstvo biologických aktivít, sú schopné pripraviť bunky o ich esenciálne kovové ióny (napr. ióny železa), spôsobiť inhibíciu pôsobenia ribonukleotidovej reduktázy (RR) alebo sa môžu podieľať na reakciách podobných Fentonovej reakcii, ktorá vedie k produkcii významného množstva reaktívnych foriem kyslíka (ROS), ktoré potom zasahujú do základných bunkových štruktúr [3-5]. Schopnosť študovaných komplexov zúčastňovať sa na Fentonových reakciách s generáciou ROS v prítomnosti peroxidu vodíka bola sledovaná nepriamou metódou EPR spektroskopie použitím techniky spinových lapačov. Experimentálne EPR spektrá boli spracované a analyzované softvérom Bruker WinEPR a spektrá boli simulované pomocou simulačného softvéru WinSim2002. Merania sa uskutočňovali v deionizovanej vode, dimetylsulfoxide alebo v zmesnom rozpúšťadle DMSO:voda (1:4; v:v) použitím 5,5-dimetyl-1-pyrolínu N-oxidu (DMPO) alebo 5-terc-butoxykarbonyl-5-metyl-l-pyrolín-N-oxidu (BMPO, Enzo, 99%) ako spinových lapačov. Roztok spinového lapača (0,02 M) a chloridu meďnatého (referenčná látka) alebo študovaných komplexov CuL1–4 (0,2 mM) sa zmiešal s peroxidom vodíka (0,01 M), aby sa iniciovala Fentonova reakcia. EPR spektrá sa merali vždy 2 minúty po pridaní H_2O_2 do roztoku.

Napriek očakávanému efektu prítomnosti morfolínovej skupiny v štruktúre proligandov na rozpustnosť vo vode vykazovali študované zlúčeniny len obmedzenú rozpustnosť vo vodnom prostredí. Napriek tomu bolo možné pripraviť roztoky proligandov **L3** a **L4** a Cu(II) komplexov **CuL1–4** vo vode s nízkymi koncentráciami 40 a 60 μM. Proligandy aj komplexy boli dobre rozpustné v DMSO aj v zmesnom rozpúšťadle DMSO:voda (1:4; v:v). Namerané elektrónové absorpčné spektrá boli v súlade s literatúrou a nebol pozorovaný žiadny výrazný vplyv polohy morfolínovej skupiny na pyridínovom kruhu tiosemikarbazénového ligandu na pozíciu absorpčných maxím vo všetkých použitých rozpúšťadlách. EPR experimenty potvrdili, že všetky komplexy zo skúmanej série sú schopné aj pri nízkej koncentrácii (32 μM) iniciovať tvorbu reaktívnych

radikálových medziproduktov, reflektovanú prítomnosťou zodpovedajúcich spinových aduktov (•DMPO-OH).



Obr. 1 Koncentrácia • DMPO-OH spinového aduktu sledovaná vo vodnom roztoku obsahujúceho buď $CuCl_2$ (Ref), alebo študované komplexy v prítomnosti peroxidom vodíka a spinového lapača DMPO. Počiatočné koncentrácie: c($CuCl_2$) = c(**CuL1-4**) = 32 μM; c(DMPO) = 0.02 M; c(H_2O_2) = 0.01 M. Vsuvka obrázku predstavuje EPR spektrum namerané pre systém **CuL3**/DMPO/H_2O_2/H_2O/vzduch (SW = 8 mT).

Aj keď sa komplexy odlišujú iba v polohe substituentu metylmorfolínu na pyridínovej časti tiosemikarbazónového ligandu, výsledné koncentrácie spinového aduktu neboli rovnaké. Väčšina komplexov vykazovala porovnateľné výsledky s najvyššou hodnotou pre **CuL3**, iba koncentrácia •DMPO-OH v prípade **CuL1** je pod 2 μM. Tieto výsledky ukazujú, že účinná tvorba hydroxylových radikálov vo vodných roztokoch študovaných komplexov v prítomnosti peroxidu vodíka je ovplyvnená ich štruktúrou.

Literatúra

[1] Kalinowski, D.S.; Quach, P.; Richardson, D.R. Thiosemicarbazones: The new wave in cancer treatment. In Future Medicinal Chemistry. **2009**, vol. 1, 1143-1151.

[2] Park, K.C.; Fouani, L.; Jansson, P.J. et al. Copper and conquer: Copper complexes of di-2-pyridylketone thiosemicarbazones as novel anti-cancer therapeutics. In Metallomics. **2016**, vol. 8, 874-886.

[3] Ohui, K.; Afanasenko, E.; Bacher, F. et al. New Water - Soluble Copper(II) Complexes with Morpholine-Thiosemicarbazone Hybrids: Insights into the Anticancer and Antibacterial Mode of Action. In Journal of Medicinal Chemistry. **2019**, vol. 62, 512-530.

[4] Salgado, P.; Melin, V.; Contreras, D.; Moreno, Y.; Mansilla, H.D. Fenton reaction driven by iron ligands. In Journal of the Chilean Chemical Society. **2013**, vol. 58, 2096-2101.

[5] Hricovíni, M.; Mazúr, M.; Sirbu, A.; Palamarciuc, O.; Arion, V.B. – Brezová, V. Copper(II) thiosemicarbazone complexes and their proligands upon UVA irradiation: An EPR and spectrophotometric steady-state study. In Molecules. **2018**, vol. 23.

Chemické a biochemické inžinierstvo

ANALÝZA MOŽNOSTÍ PROTIKORÓZNEJ OCHRANY KOTLA PRI SPAĽOVANÍ TDP V ELEKTRÁRNI VOJANY

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

Elektráreň Vojany sa nachádza na východnom Slovensku v okrese Michalovce. Svojho času bola najväčšou tepelnou elektrárňou v bývalom Československu. V súčasnosti poskytuje podporné služby pre elektrizačnú sústavu, ktoré sú potrebné na udržanie kvalitatívnych ukazovateľov prenosovej sústavy [1]. Vysoké poplatky za emisie a cena uhlia, z ktorej až dve tretiny tvorí doprava, vedú k tomu, že výroba elektrickej energie v tomto podniku už viac nie je rentabilná. Vzhľadom na nízky nárast ceny elektrickej energie a predpoklad ďalšieho sprísňovania európskej legislatívy v oblasti emisných limitov, je predpoklad postupného ukončenia prevádzky tepelných elektrární. Preto sa analyzovali rôzne scenáre a dostupné možnosti na zníženie výrobných nákladov.

V priebehu apríla a prvej polovice septembra 2020 sa v Elektrárni Vojany vykonali skúšky spoluspaľovania tzv. certifikovaného tuhého druhotného paliva - TDP, ktoré má porovnateľné vlastnosti ako čierne uhlie a spĺňa všetky environmentálne a legislatívne požiadavky podľa vyhlášky č.228/2014 Z.z.. TDP je produkované z nerecyklovateľných, prevažne umelohmotných odpadových materiálov s prímesou biomasy a rôznych kartónov. V zahraničnej literatúre je pre tento typ paliva zaužívaný názov RDF ako refused-derived fuel. Toto peletované palivo s homogénnou veľkosťou peletiek je výrazne lacnejšie a má výhrevnosť porovnateľnú s uhlím. Rovnako bolo preukázané, že pri jeho spaľovaní sa znižujú emisie CO_2 až o 50% [2]. Ide o veľmi ekologické a perspektívne riešenie, prospešné aj pre Slovensko, nakoľko cieľom do budúcna je maximalizovať zhodnocovanie nerecyklovateľných materiálov z komunálneho odpadu.

Obr. 1: Ukážka peletiek TDP – tuhého druhotného paliva

Pri prvých skúšobných testoch sa v apríli spaľovalo palivo, kde bol preukázaný obsah chlóru organického a anorganického pôvodu. Množstvo chlóru v TDP sa líšilo v závislosti od dodávateľa paliva. Pri spaľovaní vo fluidnom kotli, prítomnosť chlóru podnecuje vznik kyseliny chlorovodíkovej. To má následok vznik koróznych javov na vonkajšej strane rúrok kotla, ktoré sú

v priamom styku s horúcimi spalinami. V prítomnosti vysokých koncentrácií korozívneho elementu a zároveň dlhého času vystavenia sa podnecuje tvorba tzv. vysoko teplotnej korózie. Korozívny element môžu tvoriť okrem skvapalnených solí chloridov aj niektoré prítomné molekuly zlúčenín síry, čo spôsobuje sulfitáciu - zabudovanie sulfidových iónov do materiálu.

Pri spaľovaní TDP dochádza k chemickej reakcií, čierny, kovovo lesklý vonkajší povrch rúrok sa mení na hnedočervenú oxidickú vrstvu za vzniku chloridu železnatého. Ten sa v prítomnosti kyslíka ľahko oxiduje na hnedočervený chlorid železitý. Reaktivita iónov chlóru pri teplotách 800°C je vysoká, preniknú cez pôvodnú ochrannú oxidickú vrstvu a vyvolajú korózne poškodenie materiálu rúrok. Výrazné poškodenie materiálu sa kvôli krátkej dobe prevádzkovania kotla zatiaľ neidentifikovalo, ale pri dlhodobej prevádzke s TDP môže rozsah poškodenia rúrok narásť. Do budúcna je preto potrebné mieru korózie minimalizovať, nakoľko hrozí zmenšovanie hrúbky rúrok, čo môže potenciálne spôsobiť stratu integrity materiálu a hrozí odstavenie kotla.

Aby sa znížila miera korózie, je potrebné zachytiť čo najviac chloridov z paliva do popola a minimalizovať tak obsah HCl v spalinách. Jeden zo spôsobov ako to dosiahnuť je kontinuálne dávkovanie $CaCO_3$ do kotla. Niekoľko štúdií preukázalo, že kľúčové je sledovať mólový parameter Ca/(S+0,5Cl), ktorý sa obvykle sa pohybuje v rozmedzí 2-10. Parameter sa určí zo zloženia TDP. Je dôležité podotknúť, že vyhodnotiť treba aj mieru uniformity vzorky. Môže sa totiž stať, že vybraná časť vzorky odoslaná na laboratórne analýzy neprezentuje celý objem paliva.

V publikácií [3] sa pri rovnakých teplotách spaľovania ako vo fluidnom kotli vykonala analýza miery zachytávania chloridov z RDF do popola pridávaním vápenca. Následne sa určila optimálna hodnota parametra Ca/(S+0,5Cl) vzhľadom na účinnosť zachytávania chloridov a ekonomiky a dopočítalo optimálne množstvo vápenca, ktoré je potrebného dávkovať do kotla s 20% rezervou.

Počas aprílovej skúšky sa do kotla nedávkoval kontinuálne vápenec, ktorý by pomáhal znížiť mieru korózie. Preto sa do septembrových skúšok na základe výpočtov pripravil grafický výstup pre operátora, ktorý ho už kontinuálne dávkoval podľa podielu jednotlivých druhov palív a ich hmotnostného prietoku. Po ukončení septembrovej skúšky už neboli na vonkajšej strane rúrok pozorované farebné oxidické vrstvy chloridov. Pre kontinuálne monitorovanie situácie bolo navrhnuté implementovať korózne sondy. Ďalšie opatrenia na zníženie koróznych javov je potrebné posúdiť a vyhodnotiť. Existujú ešte možnosti ako pridávanie aditív do TDP už počas peletovania, dávkovať do kotla korózne inhibítory, vytvoriť HVAF (high velocity air fuel) ochrannú vrstvu na rúrkach [4]. V ďalšej spolupráci so spoločnosťou Slovenské Elektrárne, a.s. sa overí materiálová bilancia chlóru v procese a vyhodnotí účinnosť zachytávania chloridov do popola.

Poďakovanie

Práca bola vypracovaná s podporou grantu Agentúry na podporu výskumu a vývoja, grant č. APVV-19-0170.

Literatúra

[1] Slovenské Elektrárne. https://www.seas.sk/elektrarne-vojany (accessed Oct 18, 2020).

[2] Hospordárske noviny Online. https://finweb.hnonline.sk/ekonomika/2182054-spalovanie-uhlia-sa-stalo-pridrahym (accessed Oct 18, 2020).

[3] Gui-Quing, Liu; Yoshitori, I.; Ryohei Y.; Shigekatsu M.; Masataka Y,; Motohiro Y. Fundamental study of the behavior of chlorine during the combustion of single RDF, Waste Management, 2001, vol. 21, 427-473.

[4] Reza J.; Esmaeil S. High-temperature corrosion performance of HVAF-sprayed NiCr, NiAl, and NiCrAlY coatings with alkali sulfate/chloride exposed to ambient air, Corrosion Science, 2019, vol. 160

EFEKT POVRCHOVÉ MODIFIKACE ŠKROBOVÝCH PLNIV POMOCÍ POLYDIMETHYLSILOXANU NA PROCES PLNĚNÍ TVRDÝCH ŽELATINOVÝCH TOBOLEK

Bc. Petra Havelková

Ústav organické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, Česká republika

havelkoc@vscht.cz

Úvod

Jedním z klíčových faktorů, které ovlivňují proces plnění tvrdých želatinových tobolek, jsou sypné vlastnosti plněného prášku. Sypné vlastnosti se odráží nejen v požadovaných atributech kvality finálního produktu jako je např. plněná hmotnost nebo hmotnostní proměnlivost, ale také v efektivnosti a bezproblémovém provedení samotné jednotkové operace. Jelikož sypné vlastnosti jsou dány jak charakterem použitého materiálu, ale také procesními podmínkami, je nutné věnovat studiu sypných vlastností značnou pozornost a při jejich optimalizaci brát v úvahu oba tyto aspekty.

Cílem práce bylo studium a optimalizace třísložkové směsi (kukuřičný škrob, aktivní farmaceutická substance (API), dimetikon), která je průmyslovým partnerem používána pro plnění tvrdých želatinových tobolek pomocí plnícího disku. Na základě provedených měření byla stanovena závislost sypných vlastností směsí na zvolené formulační strategii (postupu přípravy) a charakteru použitého škrobu. Za tímto účelem byly v rámci provedené studie hodnoceny dva nativní (Merizet 141, Uni-Pure FL) a dva předželovované škroby (Lycatab C, Starcap 3001), které se lišily svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi.

Experimentální část

Hodnocená směs se vyznačuje třístupňovým postupem přípravy. Nejprve je připraven premix obsahující škrob a dimetikon a následně aktivní směs složená z API a dalšího množství škrobu. V závěru přípravy se premix s aktivní směsí smíchají se zbývajícím množstvím škrobu za vzniku finální směsi. Kromě formulace připravené originálním způsobem byly z použitých škrobů připraveny další dvě směsi označené jako modifikované. Modifikované směsi se lišily postupem přípravy premixu a poměry přidávaných složek v jednotlivých krocích přípravy směsi, avšak za podmínky zachování celkového zastoupení složek shodného s originální směsí.

Pro charakterizaci sypných vlastností byl nejprve aplikován výpočet Carrova kompresibilitního indexu (CI) jako tradiční lékopisné metody využívané pro charakterizaci tokovosti práškových materiálů. Za účelem rozšíření a zpřesnění získaných výsledků se následně využilo měření na práškovém reometru Freeman FT4. Pro doplnění získaných výsledků byla pro vybrané směsi provedena i obrazová analýza pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) s využitím detektoru sekundárních elektronů (SE).

Výsledky a diskuze

Z výsledků provedených testů bylo zjištěno, že na sypné vlastnosti směsí má největší vliv charakter použitého škrobu. Směsi připravené z částečně předželovaných škrobů vykazovaly obecně lepší tokovost než směsi připravené ze škrobů nativních. Nativní škroby jsou dle provedených měření na rozdíl od předželovaných škrobů klasifikovány jako kohezní a mají tedy

tendenci k soudržnosti vlivem přítomnosti nevazebných interakcí mezi částicemi. To má obecně za následek jejich horší sypné vlastnosti.

Dále bylo patrné, že jednotlivé typy škrobů reagují na modifikace odlišným způsobem. To je především způsobeno charakterem částic škrobu. Částice použitých předželovaných škrobů jsou velké, členité a mají nerovnoměrný povrch. Dimetikon tak není distribuován na povrchu, nýbrž se dostává do nerovností. V důsledku toho nevykazovaly modifikace originálního postupu přípravy v případě předželovaných škrobů výrazný efekt. Naopak v případě nativních škrobů, kdy jsou částice méně členité a mají hladký povrch, zůstává dimetikon přítomen na jejich povrchu a vytváří kapalinové můstky mezi částicemi škrobu. Dochází tak ke vzniku aglomerátů. Použitý způsob modifikace má následně dopad na distribuci dimetikonu a charakter vzniklých aglomerátů odrážející se ve výsledné sypné vlastnosti finální směsi. Ke vzniku aglomerátů pravděpodobně přispívá i vlhkost ve vzorcích. Ta byla patrná u nativního škrobu Merizet.

Závěr

Z celkového hodnocení provedených měření bylo zjištěno, že klíčovou roli v chování studované formulace má charakter použitého škrobu. Ten se odrážel nejen v počátečním chování směsi, ale také v následném efektu aplikace zvolených postupů modifikace přípravy.

Dále bylo prokázáno, že pro nejefektivnější plnění tvrdých želatinových tobolek pomocí dávkovacího disku je u studované formulace vhodné použít směsi obsahující předželovaný škrob Lycatab. To bylo také potvrzeno při porovnání výsledků s doporučenými hodnotami Carrova kompresibilitního indexu dostupných v literatuře[3, 4].

Literatura

[1] Leturia, M.; Benali, M.; Lagarde, S., et al. Powder Technol. **2014**, *253*, 406.

[2] Cordts, E.; Steckel, H. Eur. J. Pharm. Biopharm. **2012**, *82*, 417.

[3] Podczeck, F.; Newton, M. Int. J. Pharm. **1999**, *185*, 237–254.

[4] Heda, P. K.; Muteba, K.; Augsburger, L. L. AAPS PharmSci **2002**, *4*, 45–60.

ADSORPČNÁ SEPARÁCIA TYROZOL β–D–FRUKTOFURANOZIDU

Kristína Kazánová, Veronika Hollá, Monika Antošová

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Oddelenie chemického a biochemického inžinierstva, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

kristinakazanova5@gmail.com

Tyrozol β–D–fruktofuranozid (TF) je glykozid tyrozolu (Tyr) a štruktúrny analóg salidrozidu (tyrozol β–D–glukopyranozidu), ktorý sa prirodzene vyskytuje v niektorých rastlinách. Salidrozid sa vyznačuje viacerými bioaktívnymi vlastnosťami, napr. antioxidačné, kardioprotektívne, protirakovinové a protizápalové. Nahradenie glukopyranozidového jadra v štruktúre salidrozidu poskytuje možnosti na vývoj nových zlúčenín, ktoré sa môžu využívať vo farmaceutickom priemysle. TF sa pripravuje enzýmovou syntézou zo sacharózy a tyrozolu, ktorá je katalyzovaná β–fruktofuranozidázou. Okrem hlavnej reakcie, v reakčnom systéme prebieha viacero paralelných a následných reakcií, pri ktorých vzniká trisacharid kestóza a hydrolytickými reakciami dochádza k rozkladu sacharózy a TF na monosacharidy a tyrozol. Konečná reakčná zmes obsahuje okrem TF aj veľké množstvo tyrozolu a rôznych sacharidov.

Separácia TF z reakčnej zmesi je opísaná vo viacerých prácach, ale nie je publikovaná žiadna štúdia na optimalizáciu separácie. V niektorých prácach sa ako prvý separačný krok využíva adsorpcia na nepolárne živice. Karnišová Potocká a kol. [1] použili adsorbent Diaion HP20 a Núñez-López a kol. adsorbent Purolite PAD910 [2]. Naším cieľom je podrobnejšie študovať adsorpčnú separáciu TF a nájsť vhodný adsorbent. Pre tento účel sme vybrali tri druhy nepolárnych adsorbentov, na ktoré sme adsorbovali buď čistý tyrozol (jednozložková adsorpcia) alebo tyrozol a TF z reakčnej zmesi (viaczložková adsorpcia).

V práci sme použili nepolárne adsorbenty PuroSorb PAD 550, Macronet MN 270 (oba Purolite, USA) a Diaion HP20 (Mitsubishi Chemical, Japonsko). Všetky adsorpčné experimenty prebiehali vsádzkovo. V prípade jednozložkovej adsorpcie bol kvapalnou fázou vodný roztok tyrozolu (5 – 50 g/L), v prípade viaczložkovej reakcie to bola reakčná zmes. Reakčnú zmes sme pripravili transfruktozyláciou tyrozolu pomocou kvasničnej invertázy. Zmes obsahovala sacharidy sacharózu, glukózu, fruktózu a 6-kestózu, 32,3 g/L Tyr a 9,2 g/L TF. Po adsorpcii sme častice oddelili filtráciou. Koncentrácia tyrozolu v roztokoch pri jednozložkovej adsorpcii sa stanovila spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke 275 nm. Koncentrácia jednotlivých zložiek kvapalnej fázy pri viaczložkovej adsorpcii sa stanovila na HPLC Agilent 1200 (kolóna Zorbax Eclipse XDB C18, mobilná fáza 20 % MeOH, prietok 1mL/min, 30 ºC, detekcia UV pri 275 nm).
Adsorbované množstvo q (mg/g) sme vypočítali z materiálovej bilancie (1)

$$q = V(c_0 - c)/m_{ADS} \qquad (1)$$

kde V je objem (ml), c_0 začiatočná koncentrácia, c rovnovážna koncentrácia (g/L) a m_{ADS} je množstvo adsorbenta (g).

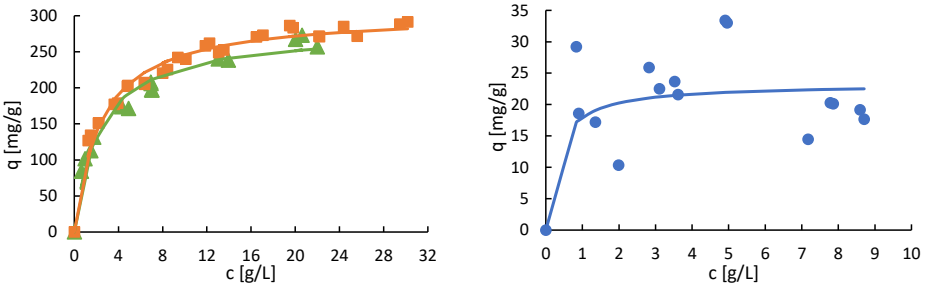
Vzorové adsorpčné izotermy pre adsorbent MN270 sú znázornené na Obr. 1. Parametre Langmuirovej izotermy (rovnica 2), maximálne naadsorbované množstvo látky q_{max} a adsorpčná konštanta K sú uvedené v Tabuľke 1.

$$q = \frac{q_{max} K c}{1 + Kc} \qquad (2)$$

Tabuľka 1: Parametre adsorpčnej izotermy pre jednotlivé adsorbenty

adsorbent	zložka	typ adsorpcie	q_{max} (mg/g)	K (L/g)	R^2
PuroSorb PAD550	Tyr	viaczložková	182,3±21,7*	0,19±0,06*	0,972
	TF	viaczložková	19,9±3,5	5,15±7,48	0,730
	Tyr	jednozložková	182,1±18,0	0,14±0,05	0,955
Macronet MN270	Tyr	viaczložková	280,1±19,8	0,44±0,12	0,970
	TF	viaczložková	23,3±6,8	3,34±10,2	0,479
	Tyr	jednozložková	304,2±9,3	0,42±0,06	0,977
Diaion HP20	Tyr	viaczložková	n	n	n
	TF	viaczložková	n	n	n
	Tyr	jednozložková	162,9±16,2	0,08±0,02	0,979

*Hladina spoľahlivosti α = 0,95; n – parametre nebolo možné vyhodnotiť.



Obr 1: Adsorpčné izotermy TF a Tyr na adsorbente MN270. ■ Tyr (jednozložková adsorpcia), ▲ Tyr a ● TF (viaczložková adsorpcia), plné čiary sú vypočítané z rovnice Langmuirovej izotermy

Z Tabuľky 1 vyplýva, že adsorpčná kapacita Tyr vo viaczložkovej kompetitívnej adsorpcii je približne 10-krát vyššia ako TF. Najvyššiu maximálnu kapacitu pre adsorpciu Tyr a TF poskytuje adsorbent MN270. Z porovnania výsledkov jednozložkovej a viaczložkovej adsorpcie vyplýva, že vplyv kompetície TF na adsorpciu tyrozolu je malý pre PAD550 aj MN270. TF má zároveň väčšiu afinitu voči obom adsorbentom v porovnaní s Tyr. Najmenšiu adsorpčnú kapacitu a zároveň najmenšiu afinitu voči Tyr poskytuje adsorbent Diaion HP20. Z výsledkov vsádzkových experimentov vyplýva, že adsorbenty MN270 a PAD550 majú lepší potenciál na použitie pre separáciu TF z reakčnej zmesi než Diaion HP20. Náš ďalší výskum bude zameraný na optimalizáciu separácie TF v náplňovom adsorbéri.

Poďakovanie

Táto práca je podporená projektom APVV 18-0188.

Literatúra

[1] Karnišová Potocká, E., et al. Biocatalysis and Biotransformation, 2019, 37(1), p. 18-24.
[2] Núñez-López, G., et al. Enzyme and Microbial Technology, 2019, 122, p.19-25.

Verifikácia matematického modelu výrobne vodíka parným reformingom zemného plynu

D. Hoppej, M. Variny

Oddelenie chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

dominik.hoppej@gmail.com

Medzi najvýznamnejšie priemyselné uplatnenia vodíka patrí syntéza amoniaku, produkcia metanolu katalytickou hydrogenáciou oxidu uhoľnatého a jeho využitie v rafinérskom a petrochemickom priemysle. Výroba vodíka parným reformingom je priemyselne najvyužívanejším spôsobom výroby vodíka. Znázornenie tohto procesu je na Schéme 1.

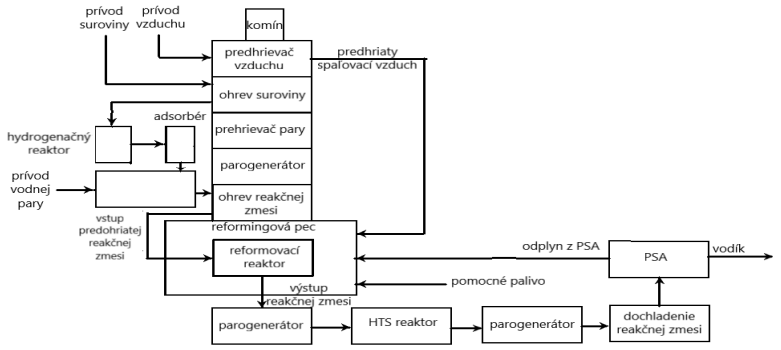
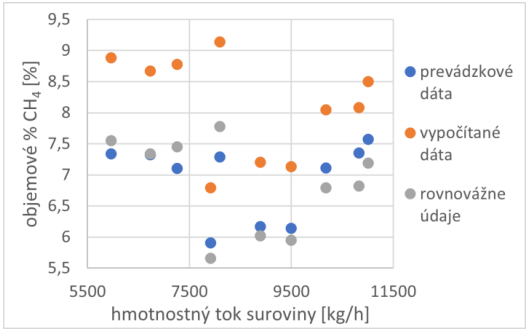


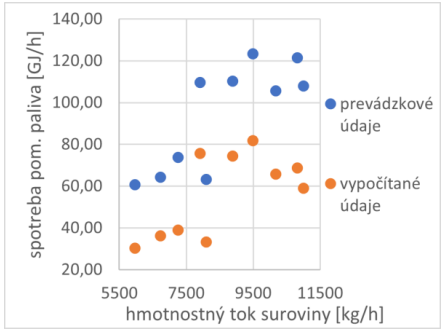
Schéma 1 Výroba vodíka parným reformingom

V rámci plánu Európskej únie na znižovanie uhlíkových emisií existuje zámer obohatiť zemný plyn vodíkom vyrobeným elektrolýzou vody. Elektrická energia má pochádzať z obnoviteľných zdrojov energie [1]. Zámerom je zvýšiť obsah vodíka na 10 objemových % do roku 2030, nakoľko sa predpokladá, že takýto obsah vodíka by bolo možné dosiahnuť pri nízkych investíciách do infraštruktúry [2]. Zmena zloženia zemného plynu má priamy dopad na produkciu vodíka parným reformingom, je však vhodné zistiť, aký by mohla mať táto zmena v zložení suroviny dopad nielen na produkciu vodíka, ale aj na iné procesné parametre. Zostrojením matematického modelu podávajúceho výsledky s minimálnym odklonom od reality je umožnené skúmať dopady použitia zemného plynu so zvýšeným obsahom vodíka na proces. Cieľom je zostrojiť model schopný simulovať nielen materiálové a energetické bilancie, ale aj prestup tepla v reformovacom reaktore.

Nakoľko je táto práca rozšírením bakalárskej práce [3], jej cieľom je rozšíriť existujúci matematický model, ktorý bol použitý pre výpočet výsledkov do bakalárskej práce a súčasne odstrániť niektoré zjednodušenia. Postup zostrojenia matematického modelu potrebného k naplneniu cieľov sú detailne opísané v spomínanej bakalárskej práci. Rozšírenia tohto modelu sa týkali výpočtu teploty horenia a výpočtu teploty spalín odchádzajúcich z radiačnej sekcie pece z dostupných prevádzkových údajov. Úlohou práce je bližšie overiť spoľahlivosť tohto modelu vzhľadom na zistené odchýlky výsledkov vypočítaných modelom od dát nameraných v prevádzke. Odklon od reality sa prejavoval najmä v obsahu CH_4 v reakčnej zmesi a spotrebe paliva, od ktorej sa odvíjalo množstvo vyrobenej vodnej pary v konvekčnej sekcie pece reformovacieho reaktora. Hoci bola týmto odchýlkam venovaná pozornosť aj v bakalárskej práci, ich zdôvodnenie nebolo uspokojivé. Grafické znázornenie odchýlok, ktoré bolo použité v bakalárskej práci, sa nachádza v Grafe 1 a Grafe 2.

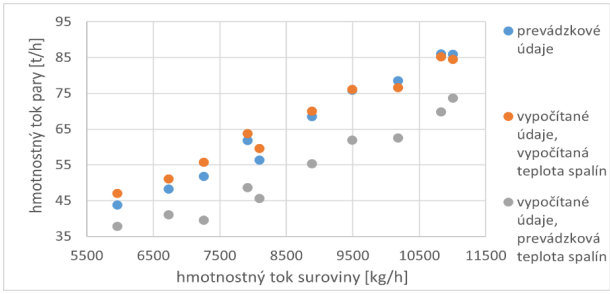


Graf 2 Porovnanie rovnovážneho, nameraného a vypočítaného obsahu metánu v suchej reakčnej zmesi



Graf 3 Porovnanie nameranej a vypočítanej spotreby pomocného paliva v peci reformovacieho reaktora

Zároveň bolo nevyhnutné dôkladne preveriť spoľahlivosť nameraných údajov, pričom sa bral dôraz najmä na namerané teploty, nakoľko tie boli kľúčové pre výpočet konverzie metánu v reakčnej zmesi, ako aj pre spotrebu paliva s ohľadom na teplotu spalín vystupujúcich z konvekčnej sekcie pece reformovacieho reaktora. Teploty spalín opúšťajúcich priestor radiačnej sekcie pece reformovacieho reaktora boli vypočítané z prevádzkových údajov o hmotnosti suroviny a pomocného paliva, ako aj prietoku spaľovacieho vzduchu. Použitím týchto teplôt bolo možné získať údaje o hmotnosti vyrobenej pary, ktoré boli bližšie prevádzkovým dátam v porovnaní s údajmi o výrobe pary vypočítaných z teplôt spalín opúšťajúcich pec reformovacieho reaktora meraných na prevádzke, ako je možné vidieť v Grafe 3. Tieto výsledky potvrdzujú opodstatnenosť tejto analýzy, nakoľko v niektorých prípadoch sa rozdiely nameraných a vypočítaných teplôt spalín pohybujú v hodnotách takmer 200°C. Vypočítané hodnoty teploty spalín na výstupe z radiačnej sekcie aj vyše 1100 °C sú zároveň prekročením projektovanej teploty.



Graf 1 Porovnanie výroby pary výpočtom z prevádzkových a vypočítaných hodnôt teploty spalín

Poďakovanie

Práca bola vypracovaná s podporou grantu Agentúry na podporu výskumu a vývoja, grant č. APVV-19-0170.

Literatúra

[1] HYDROGEN EUROPE, Vision on the Role of Hydrogen and Gas Infrastructure on the Road Toward a Climate Neutral Economy, 2019. In [online]. [cit. 20-05-2020] <https://ec.europa.eu/info/sites/info/files/hydrogen_europe_-_vision_on_the_role_of_hydrogen_and_gas_infrastructure.pdf>

[2] TROUVÉ, M.T. et al. Technical and economic conditions for injecting hydrogen into natural gas networks, 2019. In [online]. [cit. 19-05-2020] <https://www.grtgaz.com/fileadmin/plaquettes/en/2019/Technical-economic-conditions-for-injecting-hydrogen-into-natural-gas-networks-report2019.pdf>

[3] Hoppej, D., Integrácia zdroja vodíka parným reformingom zemného plynu do energetického hospodárstva rafinérie, 2020, Bakalárska práca, FCHPT, STU BA

NÁVRH VIACČLENNEJ ODPARKY NA VÝROBU SUŠENÉHO MLIEKA V PROSTREDÍ MATLAB

Juraj Myšiak, Ján Janošovský

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

jurajmysiak93@gmail.com

Úvod

Výroba sušeného mlieka je bežne prevádzkovaný proces v mliekarni. Proces má 2 fázy. V prvej sa mlieko zahustí na 45-50 %hm. a v druhej sa pomocou sušiarne dosiahne finálne zahustenie (95-98 %hm.).

V tejto práci som sa rozhodol navrhnúť viacčlennú súprudnú vákuovú filmovú odparku v prostredí Matlab®. Cieľom bolo, aby program dokázal určiť zloženia vystupujúcich prúdov, množstvo ohrevnej pary a teplovýmennú plochu odpariek na základe vstupných informácií o mlieku, ohrevnej pare, počte stupňov odparky a požadovanom hmotnostnom zlomku sušiny v získanom koncentráte. Pre jednotlivé stupne odparky platila podmienka, že ich teplovýmenné plochy majú byť rovnaké.

Experimentálna časť

Proces vytvorenia programu pozostával z niekoľkých krokov: Model postavený na základe materiálových a energetických bilancií pri konštantnom tlakovom spáde, Rozšírenie prvotného modelu o termokompresor a Model postavený na materiálových, energetických bilanciách a rýchlostnej rovnici prestupu tepla. Posledný krok už pracoval so zmenou tlakového spádu tak, aby boli rovnaké teplovýmenné plochy odpariek.

Skladovacia teplota mlieka a teplota mlieka vstupujúceho do odparky nie je rovnaká. Z tohto dôvodu je pred odparku zaradený výmenník tepla.

Termokompresor slúži na vytvorenie pary požadovaného stredného tlaku zmiešaním štiavnej pary z prvého stupňa odparky a ostrej pary z kotolne.

Výsledky a diskusia

Ako základ výpočtu som určil 1 t/h čerstvého mlieka, tlak na vstupe do prvého stupňa odparky 70 kPa a tlak na výstupe z posledného stupňa 12 kPa, tlak ostrej pary 700 kPa . Mlieko som zahusťoval z 9 %hm. na 48 %hm. sušiny. Ostrá para bola nasýtená. Vzhľadom na obsah termolabilných látok v mlieku je celý proces prevádzkovaný pri zníženom tlaku [1]. Kvôli obsahu týchto látok nie je vhodné použiť ohrevnú paru s parametrami ostrej pary ale treba ju upraviť na nižší tlak a tým aj teplotu, preto mala ohrevná para pre prvý odparovač tlak 70 kPa. Štiavne pary som považoval za čistú nasýtenú vodnú paru. ebulioskopický efekt sušiny predstavoval nárast teploty maximálne o 1,2% [2]. Z tohto dôvodu som vo výpočte nárast teploty varu zanedbal.

Hlavné parametre, podľa ktorých som porovnával prevádzkové podmienky odpariek boli index hospodárnosti, celková teplovýmenná plocha a spotreba ostrej pary.

Ako prvé som porovnal prevádzkovanie odpariek s termokompresorom a bez neho. Prevádzkou termokompresora klesá spotreba ostrej pary a recykluje sa teplo štiavnych pár. Pre prevádzku bez termokompresora by sa musel stav ostrej pary upraviť na požadované parametre. Zistil som, že index hospodárnosti pre odparky s termokompresorom je o 30 – 50 % vyšší ako bez neho. Spotreba ostrej

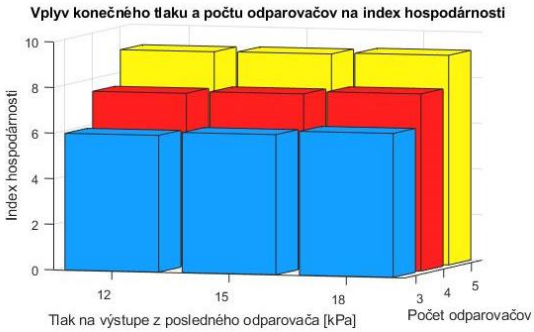
pary mala podobný trend ako index hospodárnosti, teda jej množstvo pri termokompresore bolo nižšie. Avšak celková teplovýmenná plocha odparky pri termokompresora bola mierne vyššia ako bez neho. To je spôsobené vyšším tlakovým spádom na prvej odparke, ktorý je rozhodujúci pri výpočte teplovýmenných plôch.

Ďalším skúmaným parametrom bol počet stupňov odparky. S rastúcim počtom odparovačov sa zvyšovala celková teplovýmenná plocha, ale plocha jednotlivých odparovačov klesala. Zároveň aj index hospodárnosti mal vyššie hodnoty pri vyššom počte odparovačov. Zlepšenie indexu hospodárnosti je spôsobené lepším rozložením zahustenia roztoku. Je to najmä preto, lebo v prvom stupni je potrebné odpariť menej vody na dosiahnutie konečnej koncentrácie.

Do termokompresora môže byť použitá ostrá para aj pri inom tlaku než som použil ako základ výpočtu. Vplyv tlaku nasýtenej ostrej pary má však veľmi mierny až zanedbateľný vplyv na sledované parametre. Je to spôsobené potrebou výraznejšej expanzie ostrej pary ako kompresiou štiavnych pár.

Následne som skúmal vplyv tlaku na výstupe z posledného odparovača. Tento tlak je limitovaný možnosťami ejektora [3]. Pri vyššom výstupnom tlaku sa mierne zvýšil index hospodárnosti, ale aj teplovýmenná plocha.

Na Obr. 1 vidíme, že vplyv tlaku na výstupe z posledného odparovača sa so zvyšujúcim počtom odparovačov znižuje. Je to spôsobené potrebou odpariť menej vody z mlieka, pretože je toto zahusťovanie rozložené do viac stupňov. S menším množstvom odparenej vody klesá aj množstvo ohrevnej pary a teda aj ostrej pary. Vplyv počtu stupňov je rovnaký ako som uviedol vyššie.



Obr. 1 Graf vplyvu počtu odparovačov a tlaku na výstupe z posledného odparovača na index hospodárnosti

Nakoniec som sa zameral na rýchlosť výpočtu. Na výpočet som využíval vstavanú funkciu *fsolve* a rovnice som zadával v tvare $0 = Ľ - P$, kde Ľ predstavovalo ľavú stranu rovnice a P pravú. Prvý problém nastal už pri energetickej bilancii, pretože bola rádovo väčšia ako materiálové bilancie. Z tohto dôvodu bolo potrebné rovnicu umelo zmenšiť (podeliť 100 až 1000-krát). Výpočet trval od desiatky minút po niekoľko hodín. Na zovšeobecnenie programu a rovníc som upravil rovnice do tvaru $0 = 1 - \frac{Ľ}{P}$ a tým odstránil problém energetickej bilancie, resp. aj problém materiálových bilancií pre iné množstvá mlieka. Čas výpočtu pri tomto tvare rovníc bol od niekoľko minút do približne 20 minút.

Záver

Za najvhodnejšiu možnosť pokladám 5-stupňovú odparku s čo najnižším tlakom na výstupe z posledného stupňa. Druhou najlepšou možnosťou je 4-stupňová odparka s čo najnižším tlakom na výstupe z posledného odparovača. Pre oba varianty je výhodné zapojenie termokompresora, pretože znižuje prevádzkové náklady. Výber medzi prvou a druhou možnosťou už závisí na investičných možnostiach a prevádzkových nákladoch na vodnú paru.

Literatúra

[1] P. Tetra, "Dairy processing handbook," *Lund, Tetra Pak Process. Syst. AB*, p. 452, 2003.
[2] J. Myšiak, *Návrh viacčlennej odparky a sušiarne na výrobu sušeného mlieka*. 2019.
[3] V. Westergaard, "Milk Powder Technology," *Milk Powder Technol. Evaporation Spray Dry.*, pp. 123–170, 2011.

VPLYV ZANÁŠANIA CHLADIČA A REAKČNÉHO OKRUHU NA PREVÁDZKOVÉ PARAMETRE VÝROBNE POLYMÉRU

Simona Podhradská, Gejza Katona, Miroslav Variny

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

simcap@centrum.sk

Úvod

Výrobná jednotka polypropylénu v spoločnosti SLOVNAFT a.s. sa skladá z dvoch reakčných systémov. Oba reakčné systémy pozostávajú zo štyroch primárnych procesových zariadení: reaktor s fluidizovaným lôžkom, systém odberu produktu, kompresor cirkulačného plynu s turbínou a chladič cirkulačného plynu. Hlavným problémom tejto výrobnej jednotky je časté zanášanie fluidného reaktora a výmenníka tepla v druhom reakčnom systéme, pričom minimálne 3-krát ročne je potrebné kompletné čistenie zariadení, čo je ekonomicky náročné [1].

V reakčnom systéme 1 sú reakčné zložky (propylén, vodík, etylén), katalyzátor, kokatalyzátor a elektrónový donor kontinuálne nastrekované do reaktora, kde vo fluidizovanom lôžku polymérnych častíc prebieha polymerizačná exotermická reakcia. Fluidizačným médiom je cirkulačný plyn, ktorý zabezpečuje dobré premiešavanie reakčných zložiek v lôžku, rýchlo a uniformne distribuuje katalyzátor a odvádza teplo vzniknuté reakciou z reaktora do chladiča [1,2].

Produkt z prvého systému je s aktívnym katalyzátorom matricou v druhom reakčnom systéme, kde s prídavkom čerstvých monomérov polymerizuje kopolymérna fáza. Samotný prášok v reaktore 2 je zložený z dvoch fáz: homopolymérnej vyrobenej v reaktore 1 a kopolymérnej vyrobenej v reaktore 2. Množstvo kopolymérnej fázy je priamo úmerné lepkavosti samotného materiálu. Čím je vyšší podiel etylénu v materiáli, tým rýchlejšie sa zanášajú steny reaktora, distribučný rošt, i cirkulačný chladič. Vplýva na to aj vyrábaný typ a zloženie reakčných produktov [1,2].

Analýza dát

Bol urobený výpočet priemernej distribúcie veľkosti častíc jednotlivých typov za roky 2019 a 2020 na základe nameraných výsledkov z laboratória a sitovania prášku. Veľkosť polymérnych častíc vo fluidizovanom lôžku reaktora sa mení v závislosti od reakčných parametrov, v prvom rade od koncentrácie vodíka, tj. indexu toku taveniny (ITT) finálneho prášku. ITT udáva hmotnosť taveniny v gramoch, ktorá pretečie za 10 minút kapilárou špecifického priemeru a dĺžky pri predpísaných podmienkach merania (teplote a tlaku) [3].

Pri výrobe typov s vysokým ITT je v reaktore vysoká koncentrácia vodíka, v následku čoho je distribúcia častíc posunutá v prospech menších častíc. Taktiež je výrazná koncentrácia prachových častíc. V dôsledku toho dochádza vo väčšej miere k úletom, pričom tieto prachové častice sa zachytávajú na chladiči a vytvárajú usadeniny zhoršujúce prestup tepla a tým pádom aj prevádzkovanie samotného reaktora.

Na základe procesných dát z predošlých rokov boli graficky analyzované prvé chody po čistení reaktora 2, kde je zanášanie cirkulačného chladiča najmarkantnejšie a porovnaním procesných parametrov sa podarilo zistiť podmienky, pri ktorých je zanášanie cirkulačného chladiča pomalšie. Bola porovnávaná závislosť rýchlosti cirkulačného plynu, ktorá sa reguluje natáčaním lopatiek

kompresora, a tlakovej straty na chladiči cirkulačného plynu. Prvý chod z júna 2020 sa dá považovať za etalón, s ktorým boli porovnávané ostatné chody, resp. boli porovnávané rozdiely v procesných parametroch a ich vplyv na tlakovú diferenciu, ktorá je výsledkom zanášania.

Počas výroby typov s relatívne nízkym ITT je tlaková diferencia na chladiči stála, následne počas výroby typov s vysokým ITT, teda s vyšším podielom menších častíc, táto diferencia narastá. Následne počas výroby typov s vysokým obsahom kopolymérnej fázy sa rast diferencie zastavuje v dôsledku zvýšenia priemernej veľkosti častíc v reaktore.

S etalónom boli porovnávané dva extrémne prípady prvých chodov z júna 2018 a septembra 2018 (*Tab. 1*). Hodnota rýchlosti cirkulačného plynu r_{CP} je regulovaná otvorením lopatiek kompresora. Jednotlivé intervaly predstavujú moment pred výrobou typov s vysokým ITT (štart) a po výrobe týchto typov (stop). Zbytočne vysoké rýchlosti hneď zo začiatku prvého chodu z júna 2018 zapríčinili omnoho rýchlejšie zanesenie chladiča. Prvý chod zo septembra 2018 je dobrým príkladom výrazného zanesenia chladiča po výrobe typov s vysokým ITT. Po zmene vyrábaného typu je treba regulovať rýchlosť konzervatívnejšie, lebo distribúcia častíc je ešte stále posunutá v prospech prachových častíc.

Tab. 1. Výsledky z analýz procesných dát

	Jún 2020		**September 2018**		**Jún 2018**	
	štart	stop	štart	stop	štart	stop
r_{CP} [m/s]	0,525	0,507	0,526	0,503	0,577	0,544
Otvorenie lopatiek [%]	22	22	22	28	22	36
ΔP [kPa]	21,7	36,7	25,7	53,7	36,6	45,0

Záver

Cieľom tejto práce bola analýza procesných dát z posledných troch rokov a optimalizácia rýchlosti cirkulačného plynu v závislosti od vyrábaného typu polyméru. Bolo treba nájsť koreláciu medzi rýchlosťou cirkulačného plynu a rýchlosťou zanášania chladiča cirkulačného plynu a nájsť vhodný kompromis medzi dobrou fluidizáciou a minimalizáciou zanášania reakčného okruhu.

Počas nábehu a výroby typov s vyšším ITT sa odporúča nižšia rýchlosť cirkulačného plynu pre minimalizáciu úletov. Po prechode z typov s vysokým ITT treba preto počkať so zvyšovaním rýchlosti cirkulačného plynu, kým sa v lôžku neobmení distribúcia častíc. S cieľom minimalizácie úletov sa treba pohybovať s rýchlosťou cirkulačného plynu konzervatívnejšie. Pri typoch s vysokým obsahom kopolymérnej fázy je možné sa pohybovať s rýchlosťou vyššie vďaka väčšej veľkosti častíc, keďže pri týchto typoch je dôležitá dobrá fluidizácia v reaktore.

Poďakovanie

Práca bola vypracovaná s podporou grantu Agentúry na podporu výskumu a vývoja, grant č. APVV-19-0170.

Literatúra

[1] Technologický reglement pre výrobnú jednotku Polypropylén 3, SLOVNAFT a.s.

[2] Romanov, A. a kol. *Polypropylén*. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava, 1965.

[3] Pecháček, J. *Vliv vstupního materiálu na kvalitu výrobku*. Diplomová práca, Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze, 2017.

ODSOĽOVANIE ODPADNEJ VODY PRI TERCIÁRNEJ TAŽBE ROPY VYUŽITÍM ELEKTRODIALÝZY

Rastislav Chmúrny[1], Lukáš Václavík[2]

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

[2]*MemBrain s.r.o, Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Česká republika*

rastochmurny@gmail.com

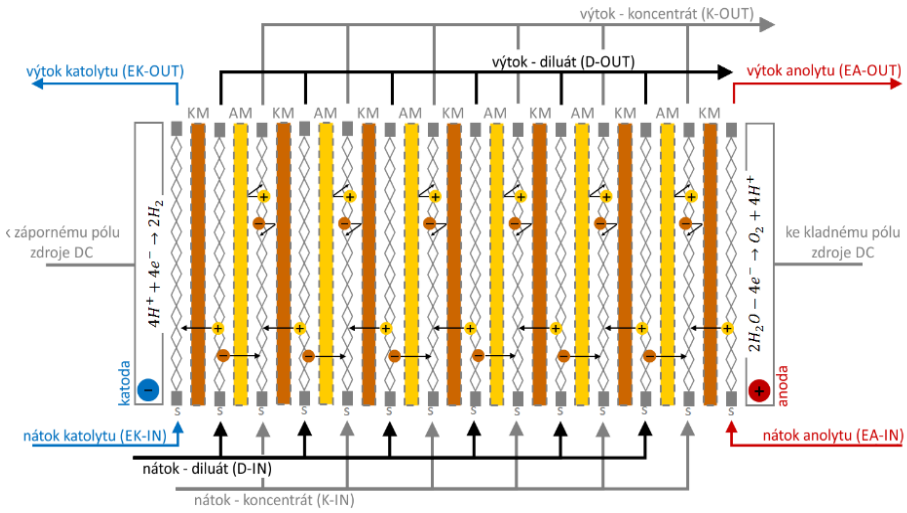
Ropa je dôležitá energetická surovina a významná ekonomická komodita. Z tohto dôvodu je stále veľmi žiadaná. Znižujúce sa svetové zásoby a nárast ceny sú hnacími silami používania nových metód ťažby ropy. Keďže ropa je neobnoviteľný zdroj, minutie zásob predstavuje stále väčšiu hrozbu. Za povšimnutie stojí rok 2050, ktorý sa udáva ako tzv. ropný zlom, do ktorého sa očakáva pokles zásob ropy na minimum [1]. Z tohto dôvodu sú testované pokročilé metódy ťažby ropy, ktoré by mali zvýšiť výťažnosť ropy. Odhaduje sa, že po použití konvenčných metódach ťažby, takmer 2×10^{12} barelov konvenčnej ropy a 5×10^{12} ťažkej ropy zostane v rezervároch na celom svete [2].

Proces ťažby ropy dokážeme rozdeliť na tri nasledovné fázy: primárnu, sekundárnu a terciárnu. Primárna ťažba ropy spočíva vo využití energie na ťažbu, ktorá sa nachádza v ložisku. Spomenutá energia môže byť zemný plyn alebo voda, ktoré sú pod tlakom a tým pádom vytláčajú ropu von z ložiska v kombinácii s čerpadlami. Pri sekundárnej ťažbe ropy sa do ložiska vháňa voda alebo plyn. Majú za úlohu vytlačiť ropu na povrch a tým predlžujú životnosť daného vrtu. Terciárna ťažba ropy využíva rôzne metódy, ktoré môžeme rozdeliť do nasledovných skupín: termálne metódy, injektáž plynu a injektáž chemikálií [3]. V našom experimente sme sa zaoberali odsoľovaním odpadnej vody po použití injektáže chemikálií, preto sa budeme bližšie venovať práve tomu.

Chemická injektáž predstavuje proces čerpania špeciálne upravenej kvapaliny do ložiska. Táto kvapalina má špecificky upravené vlastnosti tak, aby znižovala medzifázové napätie, lepšie vytláčala ropu z ťažko dostupných miest a celkovo pomáhala uľahčiť proces ťažby ropy. Vlastnosti kvapaliny môžu byť upravené prídavkom alkálií, tenzidov alebo polymérov. V súčasnosti sa použitie kombinácie vyššie spomenutých chemikálií javí ako najviac sľubná metóda. Napríklad na ropných poliach v Daqing (Čína), sa po aplikácií chemickej injektáže zvýšila produkcia ropy až o 300 000 barelov za deň [4].

Najčastejšie používané polyméry sú čiastočne hydrolyzovaný polyakryl amid (HPAM) alebo Xantánová guma. V našom experimente sme využívali HPAM. Tento polymér je naviac používaný vďaka jeho relatívne nízkej cene a dobrým viskóznym vlastnostiam. Veľkou nevýhodou HPAM je to, že vykazuje veľkú senzitivitu voči salinite. V prítomnosti Ca^{2+} a Mg^{2+} má tendenciu sa zrážať a tým znižovať viskozitu kvapaliny [5]. Práve kvôli spomenutému faktu, sa takáto voda s rozpusteným HPAM znovu pred použitím musí ošetriť, odstránením rozpustených minerálov.

Recykláciou vody vyprodukovanej chemickou injektážou jednak znižujeme celkové náklady a šetríme životné prostredie. Elektrodialýza sa javí ako výborný spôsob recyklácie takejto vody. Elektrodialýza je elektromembránový proces, pri ktorom pôsobí jednosmerný prúd a spôsobuje pohyb disociovaných zložiek vo vodnom roztoku tak, že katióny pohybujúce sa ku katóde sú prepúšťané katexovými membránami a zadržiavané anexovými membránami zatiaľ čo anióny sú priťahované k anóde a sú prepúšťané anexovými membránami a zadržiavané katexovými membránami [6].



Obr. 1 Schéma elektrodialýzy. (VŠCHT) [7]

V našom experimente bolo cieľom najskôr porovnať nové membrány s použitými a zistiť ich stav. To sa uskutočnilo vykonaním tzv. soľných testov, ktoré nám poskytli potrebné údaje na výpočet parametrov. Porovnávali sa parametre ako konduktivita κ, elektrický prúd *A* a hmotnostný tok solí cez membránu *J*. Druhý cieľ nášho experimentu bolo overiť navrhnutú metódu čistenia znečistených membrán. Aby sme nasimulovali záťaž, ktorej sú membrány vystavené v priemysle, uskutočnili sme 30 odsoľovacích testov. Ako vstupná surovina bol použitý roztok, ktorý obsahoval minerály: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}. Rovnako bol pridaný aj samotný polymér (HPAM), inhibítor sedimentu a ropa. Čistenie membrán prebiehalo až po vykonaní všetkých odsoľovacích testoch. Roztoky použité na čistenie membrán boli: voda upravená reverznou osmózou, hydroxid sodný a kyselina dusičná.

Vykonaný experiment mal za úlohu overiť navrhnutý spôsob čistenia membrán. Uskutočnilo sa 8 soľných testov a 30 odsoľovacích testov. Následne bol porovnaný hlavný procesný parameter, hmotnostný tok solí cez membránu *J*, ktorý môžeme pokladať za ukazovateľ stavu membrány. Spomenutý parameter po 30 odsoľovacích testoch mal hodnotu $J = 0{,}569$ kg.m^{-2}.h^{-1}. Po aplikovaní metódy čistenia membrán táto veličina vzrástla na hodnotu $J = 0{,}862$ kg.m^{-2}.h^{-1}, čo predstavuje ≈ 32% vzrast.

Literatúra

[1] Petroleum, National Geographic. https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia /petroleum/ (Navštívené 28.10.2020).
[2] Thomas, S. Enhanced Oil Recovery, Oil Gas Sci. Technol. 2008, 61, 9-19.
[3] Enhanced oil recovery. https://www.energy.gov/fe/science-innovation/oil-gas-research/enhanced-oil-recovery (Navštívené 28.10.2020).
[4] Wei, B.; Romero-Zerón, L.; Rodrigue, D.; Oil displacement mechanisms of viscoelastic polymers in enhanced oil recovery (EOR): a review, J. Pet. Explor. Prod. Technol. 2014, 4, 113–121.
[5] Abidin, A. Z.; Puspasari, T.; Nugroho, W. A.; Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology, Procedia Chem. 2012, 4, 11–16.
[6] Elektrodialýza, https://www.membrain.cz/elektrodialyza.html (Navštívené 28.10.2020).
[7] VŠCHT, http://uchi-old.vscht.cz/uplACoads/pedagogika/labchi/E.pdf (Navštívené 28.10.2020)

Preparative chromatography with salt tolerant adsorbents: effect of desorption conditions

Daniela Chomjaková, Tomáš Kurák, Milan Polakovič

Institute of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
Corresponding author: Ing. Tomáš Kurák PhD., tomas.kurak@stuba.sk, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

Keywords: bovine serum albumin, salmon DNA, membrane chromatography, multimodal ligands

STIC is an abbreviation for salt tolerant interaction chromatography. Unlike ordinary ion-exchangers, this chromatic membrane achieves a high binding capacity even at increased salt concentrations. The increased salt tolerance of this membrane is achieved by the use of multimodal ligands. Interaction on such adsorbents are very complex, therefore it is problematic to predict the effect of pH, buffer type, or ionic strength on adsorption interactions. For the successful application of such adsorbents, it is crucial to know the conditions when a certain interaction is dominant and when it disappears. To explore the full potential of multimodal adsorbents, optimizing of process conditions is essential.
The aim of this work was to investigate the influence of desorbent composition and time interval between adsorption and desorption on the yield of desorbed model solutes. Bovine serum albumin (BSA) was chosen as a model protein and salmon DNA as a model impurity. Experiments were first performed as a single component adsorption-desorption experiments and later also for a BSA–DNA mixture. 96 well plates prefilled with the STIC membrane were used for screening desorption conditions. Prior to desorption, the model solutes were adsorbed to the membrane. After adsorption, the desorption-regeneration phase took place, where the effect of salts type, ionic strength and pH on the yield of desorption and regeneration was examined. As we can see on Figure 1 and Figure 2, the longer was the time interval between adsorption and desorption, the smaller was the amount of desorbed BSA or DNA, respectively. NaCl managed to desorb a higher amount of BSA and DNA than Na_2SO_4. It was observed that not only pH but also buffer type has a strong impact on the amount of desorbed BSA. Influence of pH was only noticeable in case of delayed desorption. In case of DNA, none of the conditions managed to desorb the DNA from the membrane. STIC membrane was also tested for BSA purification in dynamic experiments. The feed contained BSA and DNA, but also Na_2SO_4, which inhibits BSA binding, but enhances binding of DNA. Therefore, BSA was eluted as a non-retaining solute with high purity and DNA was adsorbed on the membrane. Based on previous results, 2M NaCl solution in TRIS buffer and 1 M NaOH was chosen for DNA desorption and membrane regeneration. Membrane was then reused for next adsorption phase. Problematic desorption of DNA from the membrane resulted in a reduced dynamic binding capacity from 20 ml/ml in first cycle to 12 mg/ml in the second cycle. The dynamic binding capacity for the third and fourth cycles was at the same level of 12 mg/ml.

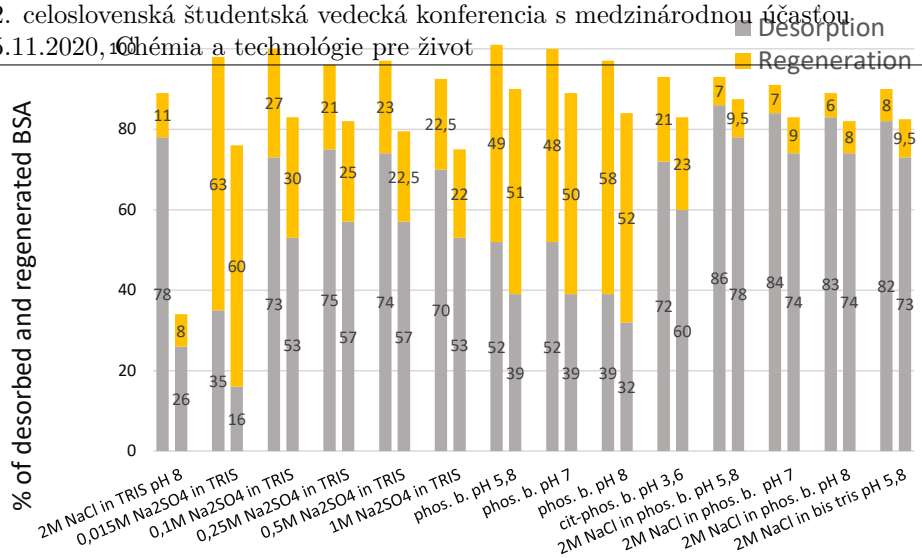


Fig. 1. Comparison of direct and postponed (12 hour) desorption and regeneration phase. The x-axis shows the different compositions of the desorption solution. For regeneration was used 1M NaOH. The first column for each desorption solution represents the results for the direct desorption and regeneration step and the second column represent results for postponed experiments. On the Y-axe is percentage of desorbed and regenerated BSA (recovery).

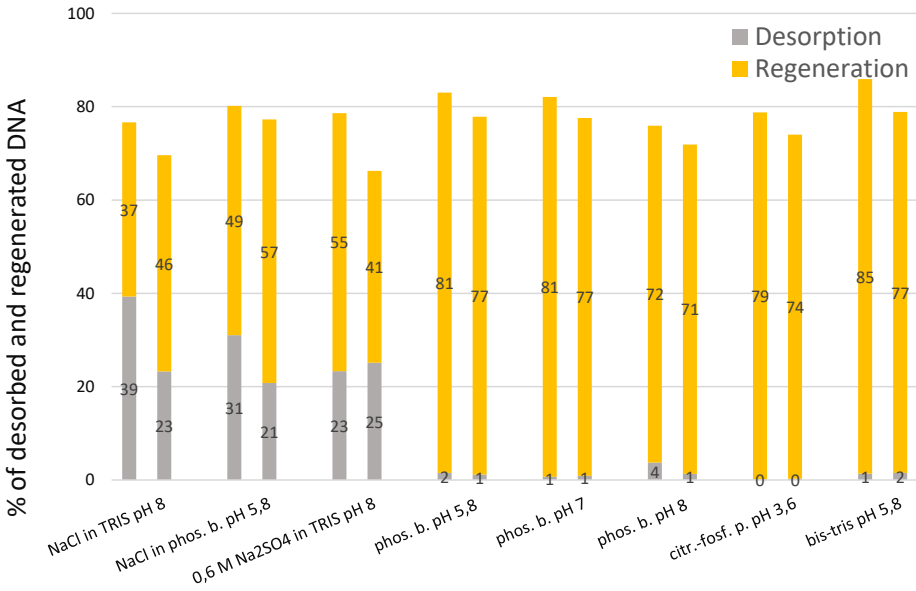


Fig. 2. Comparison of direct and postponed (12 hour) desorption and regeneration phase. The x-axis shows the different compositions of the desorption solution. For regeneration was used 1M NaOH. The first column for each desorption solution represents the results for the direct desorption and regeneration step and the second column represent results for postponed experiments. On the Y-axe is percentage of desorbed and regenerated DNA (recovery).

Acknowledgement: This contribution was created with the support of the Slovak Research and Development Agency APVV-16-0111

EXPERIMENTÁLNE A TEORETICKÉ ŠTÚDIUM LYOFILIZÁCIE

Pavel Lapeš, Pavol Rajniak, Anna Matejčíková

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

pavel.lapes@gmail.com

Lyofilizácia patrí medzi kľúčové operácie vo farmaceutickom priemysle. Ide o proces, počas ktorého sa odstraňuje rozpúšťadlo, najčastejšie voda, sublimáciou. Využíva sa najmä vo farmaceutických, biotechnologických a potravinárskych výrobách a v prípade, ak sú produkty termolabilné alebo nestále vo vodnom prostredí. Práve táto operácia umožňuje zvýšiť ich stabilitu a predĺži celkovú dobu skladovania a zabezpečí stabilitu počas prepravy [1].

Samotný proces sušenia sa skladá z troch krokov: (i) kroku mrazenia, (ii) primárneho sušenia pri ktorom dochádza k zníženiu tlaku a následnej sublimácií pri zvýšenej teplote a (iii) sekundárneho sušenia, pri ktorom dochádza k desorpcii [2,3]. Nakoľko je celý proces finančne náročný, príprava liekov lyofilizáciou kladie vysoké nároky na správne podmienky sušenia. Jedným z riešení je využitie matematického modelu na predikciu vývoja cyklu a optimalizácie podmienok sušenia. Avšak rýchlosť sušenia je rôzna v rôznych miestach lyofilizátora čo vedie k nehomogenite a rozdielnej kvalite produktov v rámci jednej vsádzky. Existuje niekoľko zdrojov nehomogenít, ktoré predstavujú aktuálnu problematiku [4].

Nehomogenity prestupu tepla boli skúmané pomocou sublimačných testov. Koeficienty prestupu tepla (HTC) sa vyhodnotili na základe gravimetrických meraní, pričom sa môže odsublimovať maximálne 30% vody. Vyhodnotenie koeficientov prestupu tepla prebiehalo pomocou software gPROMS od firmy PSE. Po vyhodnotení koeficientov prestupu tepla sme sledovali vplyv excipientov a rôznej koncentrácie na dĺžku sušenia a veľkosť pórov. Navrhnuté experimenty a ich priebeh sú zhrnuté v nasledujúcich tabuľkách:

Tabuľka 1 Zloženie jednotlivých formulácií.

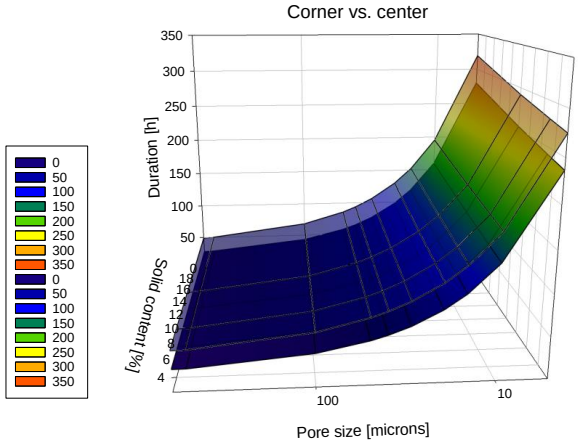
Formulácia č.	Sacharóza hm %	Chlorid sodný hm%	Celkový obsah hm%
1	10	-	10
2	15	-	15
3	20	-	20
4	10	10	20
5	10	15	25

Tabuľka 2 Priebeh lyofilizačného cyklu.

Krok	Čas [h]	Teplota [°C]	Tlak [bar]
Mrazenie	3	-38	1,013
Žíhanie	1	-10	1,013
Mrazenie	3	-38	1,013
Primárne sušenie	18	-25	0,003
Primárne sušenie	12	-15	0,003
Sekundárne sušenie	5	20	0,003

Sublimačné testy odhalili značné nehomogenity v prestupe tepla v procese lyofilizácie. Je zreteľné, že HTC na okrajoch a v rohoch dosahovali vyššie hodnoty a tým pádom aj intenzívnejšie mrazenie ale aj sublimáciu. Rozdiel HTC medzi stredovými a okrajovými vialkami bol takmer dvojnásobný. Tento fenomén je spôsobený niekoľkými faktormi- stenami lyofilizátora, ktoré nie sú dostatočne izolované a umožňujú sálavý tok tepla, a tzv. hustota balenia, ktorá hovorí o tom, ako sú susedné vialky konkurenčné pri prijímaní tepla. Tento efekt, prirodzene, je nižší práve pri okrajových vialkach, nakoľko nemajú z jednej strany nijakú konkurenciu. Zistené HTC slúžili pri tvorbe matematického modelu, ktorého výsledky sú zobrazené na obr.1. Pri matematickom modeli sa sledoval čas primárneho sušenia vzhľadom na pozíciu vialky, podiel tuhej fázy a veľkosť pórov látky.

Dĺžka sušenia je výraznejšie dlhšia pri vialkách lokalizovaných v strede, práve kvôli nižšiemu koeficientu tepla. Pre vialky na oboch pozíciách (okrajové aj stredové) bol dominantný faktor veľkosť pórov- čím boli väčšie, tým kratší čas bol potrebný pre požadovaný výsledok. Vplyv obsahu tuhej fázy sa prejavoval najmä pri menších póroch. Dĺžka sušenia je kratšia v prípade nižšieho obsahu tuhej fázy. Naopak, čím je veľkosť pórov väčšia, tým je nižší vplyv obsahu tuhej fázy.



Obr. 1 Vplyv pozície vialky, obsahu tuhej fázy a veľkosti pórov na dobu primárneho sušenia. Os X:veľkosť pórov, os Y: podiel tuhej fázy v hm %, os Z: čas v hodinách. Horná plocha opisuje vialky v strede a spodná plocha opisuje vialky na okrajoch.

Vykonané experimenty odhalili nehomogenity v prestupe tepla vzhľadom na pozíciu vialky, čo bolo zohľadnené pri tvorbe matematického modelu. Tento model bral do úvahy aj ďalšie parametre, akými sú veľkosť pórov a podiel tuhej fázy. Preukázalo sa, že primárne sušenie je efektívnejšie pri väčších póroch a pri nižšom podiely tuhej fázy. Nehomogenity v prestupe tepla sa podarilo minimalizovať použitím prázdnych vialiek.

Literatúra

[1] Barley, J. (2009) 'Basic principles of freeze drying', SP Scientific Techcnical notenical note, pp. 1– 14.

[2] Bhambere, Deepak *et al.* (2015). LYOPHILIZATION / FREEZE DRYING – A REVIEW. World Journal of Pharmaceutical Research. 4. 516-543.

[3] Tang, X. and Pikal, M. J. (2004) 'Design of Freeze-Drying Processes for Pharmaceuticals: Practical Advice', Pharmaceutical Research, 21(2), pp. 191–200.

[4] Dave, V. S. (2019). QbD Considerations for Excipient Manufacturing. Pharmaceutical Quality by Design, 65–76.

VYUŽITÍ SMÍŠENÝCH TKÁŇOVÝCH KULTUR VE VÝZKUMU BIODISTRIBUCE NANOČÁSTIC

Bc. Pavlína Michaláková

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

michalap@vscht.cz

Úvod

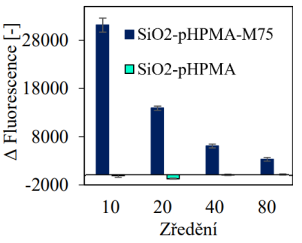
Signifikantní procento současně používaných cytostatik sebou nese riziko zhoršení kvality života pacientů a mnoha nežádoucích účinků tím, že není schopno léčivo doručit pouze k nádorovým buňkám. Cíleným transportem dochází k maximalizaci účinnosti léčby a minimalizaci nežádoucích účinků. K tomuto transportu se využívají například nanočástice. Problémem při jejich použití ovšem zatím je, že jsou do velké míry vychytávány buňkami imunitního systému a akumulují se v játrech a slezině. V této práci byly studovány interakce nanočástic s nádorovými a imunitními buňkami v čase, a to pomocí průtokové cytometrie a konfokálního mikroskopu. Nejprve byly připraveny křemičité nanočástice, které byly následně modifikovány polymerem poly-N-(2 – Hydroxypropyl) methakrylamidem (pHPMA). Ten měl zajistit neviditelnost částic před imunitními buňkami. Možnosti cíleného doručení nanočástic k nádorovým buňkám bylo v případě této práce dosaženo na základě vazby protilátka-antigen, kdy byly nanočástice modifikovány monoklonální protilátkou IgG M75. Tato protilátka je specifická pro karbonickou anhydrázu IX (CA IX)[1], jež je preexprimována na pevných hypoxických tumorech a ve zdravých tkáních se vyskytuje velmi vzácně. V experimentech s konfokálním fluorescenčním mikroskopem byly použity smíšené buněčné kultury, aby mohlo být ověřeno, zda je možné tyto procesy detekovat také simultánně, tedy v kompetitivním prostředí.

Experimentální část

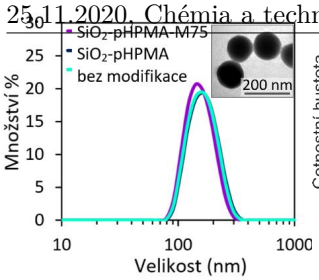
Nejprve byly připraveny fluorescenční křemičité nanočástice, které byly následně modifikovány polymerem pHPMA (SiO_2-pHPMA) a také protilátkou IgG M75 (SiO_2-pHPMA-M75). Částice byly charakterizovány pomocí dynamického rozptylu světla. Pro experimenty s buňkami byly použity 2 typy buněčných linií – nádorové buňky HT-29, které exprimují CA IX a imunitní buňky J774A.1 (=makrofágy). Tyto experimenty byly vyhodnocovány pomocí průtokové cytometrie, která měří fluorescenci jednotlivých buněk. Pro označení imunitních buněk ve smíšených kulturách HT-29 a J774A.1 byly použity mikročástice pHrodo™ Red Zymosan Bioparticles™ (pHrodo™), které jsou fluorescenční jen po pohlcení imunitními buňkami.

Výsledky a diskuse

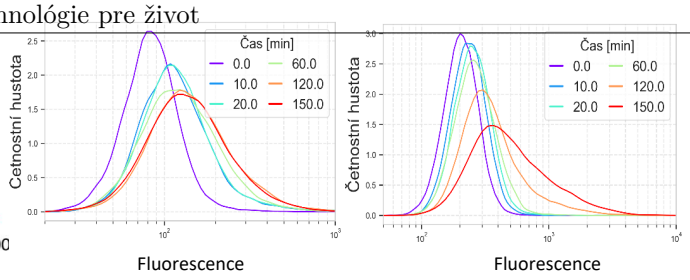
Schopnost protilátky IgG M75 vázat antigen byla potvrzena imunotestem (Obr 1.) a velikost nanočástic byla změřena dynamickým rozptylem světla (DLS) (d=160 nm) (Obr. 2). Pomocí průtokové cytometrie byl zkoumán vliv různých inkubačních časů nanočástic s buňkami a byly získány data pro sestavení farmakokinetického modelu. Níže jsou vyobrazeny výsledky z průtokového cytometru (Obr. 3). S rostoucím časem se zvyšuje fluorescence buněk, protože je na ně navázáno větší množství fluorescenčních nanočástic. Pro účely farmakokinetického modelu bude využita rychlost těchto procesů.



Obr. 1: Výsledky imunotestu. Protilátka IgG M75 je schopna vázat antigen.

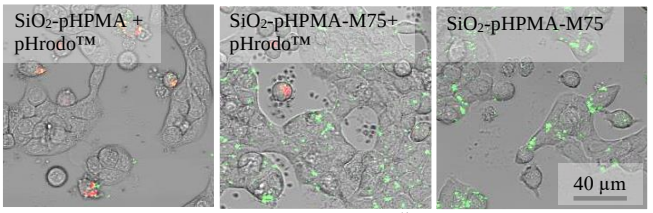


Obr. 2: Distribuce velikosti nanočástic a jejich snímek z transmisního elektronového mikroskopu.



Obr. 3: Výsledky z průtokové cytometrie s nanočásticemi s protilátkou a nádorovými buňkami HT-29 (vlevo) či imunitními buňkami J774A.1 (vpravo).

Pomocí fluorescenční mikroskopie byly získány snímky smíšených buněčných kultur imunitních a nádorových buněk (Obr. 4). Imunitní buňky rostou jednotlivě (červená), zatímco HT-29 buňky rostou při sobě a tvoří ostrůvky (zelená). Nanočástice SiO_2-pHPMA se na buňky HT-29 nevážou. Nanočástice s protilátkou (SiO_2-pHPMA-M75) se za experimentálních podmínek vážou více na buňky HT-29 (Obr. 4, vpravo).



Obr. 4: Výsledky z průtokového cytometru. Červená = pHrodo™ uvnitř imunitních buněk, zelená = nanočástice s protilátkou na HT-29 buňkách.

Závěr

Křemičité nanočástice byly modifikovány polymerem pHPMA a monoklonální protilátkou IgG M75 a následně charakterizovány. Fluorescenční mikroskopie v kombinaci s průtokovou cytometrií byla použita za účelem pochopení procesů fagocytózy nanočástic makrofágy (buněčná linie J774A.1) a specifických interakcí protilátka-antigen (buněčná linie HT-29). Kvantitativní výsledky z měření pomocí průtokové cytometrie byly použity k sestavení farmakokinetického modelu, který bude rozebrán v prezentaci. K ověření, zda je možné výše zmíněné procesy detekovat také simultánně, byly provedeny experimenty se smíšenými buněčnými kulturami linií buněk J774A.1 a HT-29, kdy byly imunitní buňky J774A.1 označeny mikročásticemi pHrodo™. Tyto experimenty byly vyhodnoceny pomocí konfokálního mikroskopu. Potvrdilo se, že se nanočástice s protilátkou IgG M75 vážou na nádorové buňky HT-29 i ve smíšené kultuře a na nádorových buňkách jsou detekovány ve větším množství, v porovnání s imunitními. Toho je dosáhnuto díky použití polymeru pHPMA („zneviditelnění“ částic) a protilátek IgG M75 (aktivní cílení).

Poděkování

Moje poděkování patří zejména Ing. Denise Lizoňové za její cenné rady a vedení práce. Dále Ing. Ivaně Křížové a Ing. Jiřímu Kolářovi za vyhodnocení experimentů pomocí průtokové cytometrie.

Literatura

1. Lizoňová, D.; Majerská, M.; Král, V.; Pechar, M.; Pola, R.; Kovář, M.; Štěpánek, F., Antibody-pHPMA functionalised fluorescent silica nanoparticles for colorectal carcinoma targeting. *RSC Advances* **2018,** *8* (39), 21679-21689.

Chromatografické metódy v environmentálnej analýze

VÝVOJ ANALYTICKEJ METÓDY GC-MS V KOMBINÁCII S POSTUPOM QUECHERS NA STANOVENIE VYBRANÝCH PESTICÍDOV VO VZORKÁCH VČIEL A PEĽU

Martina Michálíková[1], Mária Rusnáková[1], Ján Hrouzek[1], Agneša Szarka[1], Svetlana Hrouzková[1]

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

m.michalikova.3010@gmail.com

Úvod

Príchod pesticídov na trh priniesol veľa výhod pre farmárov a poľnohospodársky zamerané firmy. Ich používanie v praxi prinieslo množstvo pozitív v boji proti škodcom a chorobám, zvýšili kvalitu potravín, či urýchlili dozrievanie plodov. Avšak ich používanie prináša so sebou aj negatíva. Postupom času sa ukázalo, že pesticídy spôsobujú znečistenie pôdy, vody, ovzdušia, ale môžu sa nimi kontaminovať aj živočíchy, ktoré tieto rastliny konzumujú. Prítomnosť pesticídov v organizme spôsobuje poruchy nervového i hormonálneho systému a rôzne závažné ochorenia.

Peľ, ktorý tvoria peľové zrnká nachádzajúce sa v peľnici rastlín, spolu s nektárom znášajú včely z rastlín priamo do úľa. Včelí med a peľ dokopy zabezpečujú včele medonosnej potravu a taktiež aj zdroj dôležitých látok pre jej normálne fungovanie, zdravie a reprodukciu. Na rastliny, ktoré sa nachádzajú na poľnohospodárskych poliach, sa v súčasnosti vo veľkej miere aplikujú pesticídy, ktoré kontaminujú peľ a následne sa kontaminuje aj včela medonosná.

Včela medonosná je zdrojom množstva produktov, ktoré sú nenahraditeľné v potravinárskom, zdravotníckom, či kozmetickom priemysle. Nie len včelie produkty (med, materská kašička, plásty, včelí jed, vosk, propolis), ale aj samotná včela je veľmi dôležitá. Včely predstavujú významný druh opeľovačov, vďaka ktorým dochádza k rozmnožovaniu rastlín.

Od roku 1944 si včelári začínajú všímať úbytok včiel a ich produktov v blízkosti polí, na ktoré boli aplikované pesticídy[1]. Z tohto dôvodu sa začali vyvíjať metódy na stanovenie pesticídov vo včelách a ich produktoch.

Metódy založené na plynovej a kvapalinovej chromatografii majú potenciál separovať a detegovať najširšie spektrum pesticídov vďaka svojej variabilite a vysokej separačnej účinnosti. Na detekciu pesticídov sa využívajú rôzne kombinácie detektorov, predovšetkým hmotnostný spektrometer s kvadrupólovým analyzátorom. Metóda QuEChERS s extrakciou tuhou fázou (dSPE) ako čistiacou metódou je postup prípravy vzorky umožňujúci multireziduálnu analýzu pesticídov v komplexných matriciach. Sú publikované aj metódy analýzy včiel metódou QuEChERS.[2]

Cieľom práce bolo vyvinúť metódu na stanovenie rezíduí pesticídov vo vzorkách včiel a peľu. Vzhľadom na to, že vzorky majú komplexné a komplikované matrice, časť vývoja metódy bude venovaná štúdiu matricových vplyvov.

Experimentálna časť

Z dostupných štandardov pesticídov sme pripravili roztoky s koncentráciou štandardov 1 mg/ml. Zmesné pracovné roztoky 50 pesticídov sa pripravili riedením v rozpúšťadle. Vzorky peľu a včiel

boli získané priamo od včelárov z rôznych častí Slovenska. Upravené boli viacerými postupmi modifikovanej metódy úpravy vzorky QuEChERS (Quick (rýchly), Easy (ľahký), Cheap (lacný), Effective (efektívny), Rugged (robustný) a Safe (bezpečný)). Na analýzu extraktov sme používali plynový chromatograf 6890N (Agilet Technologies, USA) v spojení s hmotnostným spektrometrom (5975 Agilet Technologies, USA). Pesticídy sa separovali na kremennej kapilárnej kolóne CP – Sil 8 CB – MS (CO 5800 Agilent technologies, Holandsko) s rozmermi 15 m x vnútorný priemer 0,15 mm x 0,15 µm filmu stacionárnej fázy. Ako nosný plyn sa použilo hélium (He, 5.0; Linde Technoplyn; Bratislava, Slovenská republika). Separácia pesticídov sa realizovala za podmienok s programovanou teplotou chromatografickej pece. Na analýzu boli dávkované 2 µL upraveného extraktu do PTV dávkovača (Programmed Temperature Vaporising injector - injektor s programovanou teplotou vyparovania). Tvorba iónov bola zabezpečená elektrónovou ionizáciou. Na vyhodnocovanie sa použil softvér MSD ChemStation (E. 20.02.1431).

Výsledky a diskusia

Na základe štúdia odborných článkov sme vypracovali prehľad pesticídov, ktoré by sa mohli nachádzať v peli a kontaminovať včely. Do zoznamu sledovaných analytov sme vybrali pesticídy s reportovanými reálnymi nájdeniami vo vzorkách a aj pesticídy, ktorých prítomnosť môže byť očakávaná v slovenských pomeroch vzhľadom na aplikáciu vybraných pesticídov v poľnohospodárstve.

V prvej časti vývoja metódy sa zvolili experimentálne chromatografické podmienky a podmienky hmotnostno-spektrometrickej detekcie. Určili sa retenčné časy jednotlivých pesticídov a vybrali sa kvantifikačné a kvalifikačné ióny pre SIM metódu (selected ion monitoring - monitorovanie vybraných iónov).

V ďalšej časti vývoja metódy sa testovali viaceré spôsoby extrakcie vzorky peľu a včiel a čistenia extraktov tak, aby sme získali výťažnosti procedúry prípravy vzorky blízke 100%, optimálne v rozmedzí 70-120 %. Vzorky sme čistili tromi rôznymi spôsobmi s rôznymi variáciami nasledovných sorbentov a solí: PSA (primárny sekundárny amín odstraňuje cukry, mastné a organické kyseliny a antokyanínové pigmenty), Zirkónom modifikovaný silikagél (Supel QuE Z-Sep / C18 na odstránenie väčšieho množstva tuku a farbív. [3]), $MgSO_4$, NaCl, GCB (grafitizovaný uhlík) a EMR-Lipid (sorpčný materiál, ktorý selektívne odstraňuje tuky z matrice vzorky). Výsledky naznačujú, že účinnosť čistenia je koncentračne závislá a preto bude potrebné realizovať aj ďalšie štúdie.

Porovnalo sa stanovenie látok metódou externého štandardu a tiež metódou s použitím matricou značených štandardov. Zhodnotili sa vplyvy matrice a iné rušivé fenomény, ako napr. adsorpčné javy v plynovom chromatografe na stanovenie pesticídov pre jednotlivé matrice.

Literatúra

[1] Maxim, L.; Sluijs, J.; Seed-dressing systemic insecticides and honeybees. In: Late Lessons from Early Warnings – EEA Report 1/2013.

[2] Kiljanek,T.; Niewiadowska,A.; Semeniuk,S.; Gaweł,M.; Borzecka,M.; Posyniak, A.; J. Chromatogr. A 2016, 1435, 100-114.

[3] Zhao, L.; Lucas, D.; Agilent Technologies. 2015, 5991-6098EN

Poďakovanie

Autori ďakujú Ministerstvu hospodárstva SR za podporu v rámci Schémy na podporu spolupráce podnikateľských subjektov a vedecko-výskumných pracovísk formou Inovačných voucherov (2017 - 2020) (schéma pomoci de minimus) na základe zmluvy č. 125/2020-2060-3410-6/B. Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-19-0149.

ANALYTICKÁ METÓDA NA KONTROLU ÚČINNOSTI ČISTENIA VZORIEK VODY

Tamara Pócsová, Svetlana Hrouzková

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

pocstamara@gmail.com

Úvod

Pesticídy sú chemické látky, ktoré sa v poľnohospodárstve a v lesníctve používajú proti chorobám, škodcom a burine. Pri nesprávnom alebo nadmernom používaní pesticídov môže dôjsť ku kontaminácii vody, vzduchu a pôdy. Pesticídy môžu byť škodlivé aj pre necieľové organizmy a škodiť tak voľne žijúcim organizmom a môžu sa podieľať na strate biodiverzity. Navyše sa môžu dostať aj do potravín a vyvolávať tak nepriaznivé účinky na ľudské zdravie.

Atrazín: je to jeden z triazínových herbicídov. Používa sa na ničenie burín v porastoch kukurice, cukrovej trstiny a chmeľu. Je mierne toxický pre niektoré druhy rias a vodných rastlín. Je mierne toxický pre cicavce. Od 1. augusta 2005 je zakázané ho používať na základe rozhodnutia Európskej komisie. [1]

Alachlor: je herbicíd zo skupiny chlóracetanilidov. Najviac sa využíva na ničenie jednoročných tráv a širokolistých burín v plodinách, predovšetkým na kukurici, ciroku a sóji. [1]

Lindán: je umelo vytvorený insekticíd, ktorý sa využíva v poľnohospodárskej výrobe, vo veterinárnej praxi a aj v domácnostiach. Je klasifikovaný ako toxická látka. Pôsobí na nervovú sústavu hmyzu. Je vysoko toxický pre vodné organizmy a môže spôsobiť dlhodobé nepriaznivé účinky vo vodnom prostredí. [2]

Na stanovenie zložiek komplexných zmesí ako sú extrakty kontaminátov z environmentálnych vzoriek možno s výhodou použiť plynovú chromatografiu. Pre chlórované zložky zmesi je vhodný vysokoselektívny detektor záchytu elektrónov (ECD – electron capture detector), ktorý pracuje na základe zachytávania elektrónov elektronegatívnymi atómami, funkčnými skupinami alebo molekulami.

Pred samotnou chromatografickou separáciou je potrebné realizovať izoláciu rezíduí pesticídov z vody, napríklad extrakciou kvapalina – kvapalina, dostupnej v rôznych módoch aplikácie vrátane ekologicky zaujímavých mikroextrakčných prístupov.

Cieľom práce bolo optimalizovať experimentálne chromatografické a extrakčné podmienky, ako napríklad výber vhodného rozpúšťadla na extrakciu, výber pomerov objemov zmesi rozpúšťadiel, výber objemu vody pre extrakciu.

Experimentálna časť

Na separáciu zmesi pesticídov (atrazín, alachlor, lindán) sa použil plynový chromatograf HP 6890N (Agilent Technologies, USA) vybavený split/splitless injektorom, detektorom elektrónového záchytu (ECD) a autosamplerom (Agilent Technologies, USA). Použila sa kapilárna kremenná kolóna HP-5 MS s 5%-fenyl polydimetylsiloxánovou stacionárnou fázou s rozmermi 30 m x 0.32 mm I. D. x 0.25 μm (hrúbka filmu stacionárnej fázy). Pracovalo sa za podmienok s programovanou zmenou teploty pece. Ako prídavný plyn sa použil dusík s čistotou 5.0 (Linde), ako nosný plyn bol vodík 4.0 (Linde). Dávkoval sa 1 μl vzorky zmesi pesticídov alebo extraktov technikou splitless.

Výsledky a diskusia

Práca sa zaoberá štúdiom vybraných pesticídov: atrazín, alachlor, lindán. Experimenty sa volili tak, aby sa postupne zisťoval vplyv vybraných parametrov na separáciu a stanovenie pesticídov s dôrazom na získanie čo najúčinnejšej extrakcie a najvyššej odozvy detektora. V prvej fáze sa testovali rôzne rozpúšťadlá a vybralo sa vhodné rozpúšťadlo na extrakciu. Použilo sa 10 ml vody, 1 ml rozpúšťadla a 7 µl zmesi pracovného zmesného roztoku pesticídov. Úvodné štúdie sa realizovali na koncentračnej úrovni pesticídov 0,07ppm (7 ng/l). Zistilo sa, že optimálne výsledky výťažností dosiahneme so zmesou rozpúšťadiel toluén: hexán. Nasledoval výber pomerov objemov rozpúšťadiel. Zvolila sa hodnota pomerov objemov rozpúšťadiel toluén: hexán 9:1. V ďalšom štádiu sa skúmal vplyv objemu vody na výťažnosť extrakcie. Pre ďalšie experimenty sa zvolil objem vody pre extrakciu 10 ml. Zhodnotili sa aj vplyvy matrice vody na stanovenie sledovaných pesticídov. Ukázalo sa, že je potrebné pracovať s matricovými štandardami. Vývoj metódy bude pokračovať a validovaná metóda sa použije na kontrolu čistenia a úpravy vody.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV- 19-0149. Autori ďakujú Ministerstvu hospodárstva SR za podporu v rámci Schémy na podporu spolupráce podnikateľských subjektov a vedecko-výskumných pracovísk formou Inovačných voucherov (2017 - 2020) (schéma pomoci de minimus) na základe zmluvy č. 125/2020-2060-3410- 23/B.

Literatúra

[1] Furlani, R. P. Z., Marcilio, K. M., Leme, F. M., Tfouni, S. A. V. 2011. Analysis of pesticide residues in sugarcane juice using QuEChERS sample preparation and gas chromatography with electron capture detection. Food Chemistry, 126, 1283–1287.

[2] Surma-Zadora, M. Grochowalski, A. 2008. Using a membrane technique (SPM) for high fat food sample preparation in the determination of chlorinated persistent organic pollutants by a GC/ECD method. Food Chemistry, 111, 230 – 235.

PRIAME STANOVENIE KYSELINY KARMÍNOVEJ MIKROČIPOVOU ELEKTROFORÉZOU SO SPEKTROFOTOMETRICKOU DETEKCIOU

Adriána Miškovčíková, Marián Masár, Eva Vargová, Jasna Hradski

Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

miskovcikov2@uniba.sk

Úvod

Kyselina karmínová je slabá karboxylová kyselina patriaca medzi deriváty antrachinónu. Jedná sa o prírodné červené farbivo, ktoré je komerčne známe pod označením E 120 (karmín, kyselina karmínová). Je to bežne používané aditívum v potravinárskom, farmaceutickom, textilnom a kozmetickom priemysle. Podobne ako ostatné potravinárske farbivá, kyselina karmínová sa používa na zatraktívnenie vzhľadu a vylepšenie farby potravinárskych, resp. farmaceutických produktov. Ak sa však v potravinách vyskytuje vo veľkom množstve, môže mať nepriaznivý vplyv na ľudský organizmus. Vzhľadom na jej nepriaznivé účinky Európsky úrad pre bezpečnosť potravín stanovil maximálny denný príjem kyseliny karmínovej na hodnotu 2,5 mg/kg váhy [1].

Na stanovenie kyseliny karmínovej v komerčne dostupných produktoch sa najčastejšie používa vysoko účinná kvapalinová chromatografia so spektrofotometrickou detekciou [2-5]. Vzhľadom na iónogénny charakter kyseliny karmínovej je možné na jej stanovenie použiť aj elektromigračné separačné techniky, napr. kapilárnu elektroforézu so spektrofotometrickou detekciou. Významným trendom v modernej analytickej inštrumentácii je miniaturizácia analytických systémov v zmysle koncepcie laboratória na čipe („lab-on-a-chip“). Miniaturizované elektroseparačné techniky (mikročipová elektroforéza; MCE) sú prioritne rozvíjané pre ich významné prednosti v porovnaní s inými separačnými technikami založenými na chromatografickom princípe. MCE techniky spĺňajú princípy zelenej chémie (redukcia rozpúšťadiel, odpadu, objemu vzoriek, ako aj finančných nákladov na analýzu).

Cieľom tejto práce je vývoj novej a originálnej miniaturizovanej analytickej metódy na stanovenie kyseliny karmínovej vo vzorkách potravín a farmaceutík s implementovanou spektrofotometrickou detekciou. Vývoj MCE metódy zahŕňal návrh a optimalizáciu pracovných a separačných podmienok na mikročipe a analýzu vzoriek potravín a farmaceutík na obsah kyseliny karmínovej.

Experimentálna časť

Analýzy modelových ako aj reálnych vzoriek boli uskutočnené na polymérnom mikročipe so spojenými separačnými kanálikmi. Do mikročipu bola implementovaná spektrofotometrická detekcia pomocou dvoch optických vláken. Spektrofotometrický detektor zaznamenával signál pri vlnovej dĺžke 490 nm, pri ktorej kyselina karmínová vykazuje silnú absorbanciu.

MCE separácie boli uskutočňované v hydrodynamicky uzatvorenom systéme s potlačeným elektroosmotickým tokom, ktorý sa dosiahol pridaním vo vode rozpustného polyméru, metylhydroxyetylcelulózy, do nosného elektrolytu. Pri elektroforetických separáciách bol použitý aniónický separačný mód s aplikovaným konštantným napätím 4 kV. Pripravený zásobný roztok štandardu kyseliny karmínovej mal koncentráciu 1 mmol/l.

Výsledky a diskusia

V procese optimalizácie separačných podmienok bolo testovaných 6 rôznych elektrolytových systémov s pH 5-9 vzhľadom na pKa hodnoty kyseliny karmínovej (pK_{a1} 2,8; pK_{a2} 5,4; pK_{a3} 8,1). Po porovnaní elektroforeogramov z analýz uskutočnených v jednotlivých elektrolytoch bol, z hľadiska rýchlosti a citlivosti, ako optimálny zvolený nosný elektrolyt s pH 6, zložený z kyseliny 2-*N*-morfolínoetánsulfónovej, L-histidínu a metylhydroxyetylcelulózy.

V tomto nosnom elektrolyte bola uskutočnená séria meraní, na základe ktorej boli vyhodnotené parametre metódy, a to lineárny dynamický rozsah (LDR), medza detekcie (LOD), medza stanovenia (LOQ) a opakovateľnosť. Vypočítaná hodnota LOD bola nižšia ako 70 nmol/l a LOQ bola cca. 200 nmol/l, na základe čoho je možné predpokladať vysokú citlivosť MCE metódy. LDR vyhodnotený z plochy píku bol od 200 nmol/l do 1 mmol/l (štyri dekadické poriadky), v prípade výšky píku bol LDR v rozsahu od 200 nmol/l do 100 µmol/l.

Opakovateľnosť metódy bola vyhodnotená zo súboru 12 MCE analýz na troch rôznych koncentračných úrovniach (0,2; 1 a 5 µmol/l). Relatívna smerodajná odchýlka (RSD) pre plochu píku nepresiahla hodnotu 1,3% a pre migračný čas bola hodnota RSD menšia ako 1,2% pre merania uskutočnené v jednom dni. V súbore 24 MCE analýz bola dlhodobá opakovateľnosť plochy píku nižšia ako 1,9% RSD, zatiaľ čo RSD pre migračný čas bola menšia ako 2,5%.

Aplikovateľnosť navrhovanej MCE metódy bola preukázaná na analýzach vzoriek potravín a farmaceutík, ktoré boli len minimálne upravené. Príprava vzoriek spočívala v rozpustení tuhých vzoriek v adekvátnom objeme deionizovanej vody, následnej filtrácii cez striekačkový filter s veľkosťou pórov 0,45 µm a vhodnom zriedení pred priamym dávkovaním do mikročipu. V prípade kvapalných vzoriek bolo potrebné vzorku pred analýzou odplyniť v ultrazvukovej vani a vhodne zriediť.

Migračná pozícia kyseliny karmínovej v analyzovaných vzorkách bola overená prídavkom štandardu na troch rôznych koncentračných úrovniach. Koncentrácia kyseliny karmínovej v jednotlivých vzorkách bola vypočítaná z kalibračnej závislosti pre plochu píku. Výťažnosť kyseliny karmínovej v analyzovaných vzorkách bola v rozmedzí 92–104%.

Záver

V práci boli nájdené vhodné pracovné a separačné podmienky na stanovenie kyseliny karmínovej vo farmaceutikách a potravinových vzorkách. Použitie selektívneho typu detekcie (spektrofotometria pri 490 nm) umožnilo stanoviť kyselinu karmínovú aj v komplexných vzorkách, ako napr. šafran, nealkoholické nápoje, cukrovinky a pod.

Poďakovanie

Tento výskum vznikol na základe finančnej podpory vedecko-výskumných projektov VEGA 1/0787/18, APVV-17-0318, APVV-0259-12 a Grantu Univerzity Komenského UK/19/2020.

Literatúra

[1] EFSA ANS Panel, (EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food); **2015**, EFSA Journal, 13, 1-65.
[2] Ordoudi, S. A.; Staikidou, C.; Kyriakoudi, A.; Tsimidou, M. Z. Food Chem. **2018**, 267, 410-419.
[3] Lim, H. S.; Choi, J. C.; Song, S. B.; Kim, M. Food Chem. **2014**, 158, 521-526
[4] Carvalho, P. R. N.; Collins, J. C. H; (1997) Chromatographia **1997**, 45, 63-66.
[5] Šuleková, M.; Hudák, A.; Smrčová, M. (2016) Molecules **2016**, 21, 1368

STANOVENIE KARBOXYLOVÝCH KYSELÍN V KOMPLEXNÝCH IÓNOGÉNNYCH VZORKÁCH POMOCOU SPOJENIA MIKROČIPOVEJ IZOTACHOFORÉZY S IÓNOVOU POHYBLIVOSTNOU SPEKTROMETRIOU

Marta Ďuriš, Jasna Hradski, Marián Masár

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

duris48@uniba.sk

Úvod

V posledných rokoch sa výskum a vývoj v oblasti analytickej inštrumentácie uberá smerom ku miniaturizácii analytických systémov a ku konceptu tzv. „micrototal analytical system“ (μTAS). μTAS integruje celý analytický postup do jedného miniaturizovaného zariadenia [1]. Mikročipová elektroforéza (MCE) je analytická separačná technika, ktorá sa zo všetkých miniaturizovaných analytických techník najviac približuje ku konceptu μTAS. MCE poskytuje rýchle analýzy a vyznačuje sa relatívne ľahkou integráciou analytického postupu a jednoduchou automatizáciou, zníženou spotrebou činidiel a produkciou odpadu, ako aj použitím malých objemov vzorky [2]. Princíp MCE separácie je založený na rozdieloch v elektroforetickej pohyblivosti separovaných iónov v elektrickom poli vo vhodnom elektrolyte [3,4]. Izotachoforéza (ITP) je MCE technika vyznačujúca sa izotachoforetickým ustáleným stavom, pre ktorý sú charakteristické ostré rozhrania zón. Iónová pohyblivostná spektrometria (IMS) je analytická technika, pri ktorej dochádza ku separácii iónov v plynnom stave na základe ich rozdielnej pohyblivosti v homogénnom elektrickom poli [5]. MCE a IMS techniky sú založené na podobnom separačnom princípe, odlišujú sa však v skupenstve, v ktorom sa uskutočňuje separácia. Spájanie separačných techník do dvojdimenzionálnych systémov (2D) umožňuje analýzu komplexných mnohozložkových vzoriek, keďže v 2D systéme dochádza ku významnému zvýšeniu píkovej kapacity.

Experimentálna časť

MCE separácie boli uskutočnené na polymetylmetakrylátovom mikročipe so systémom spájaných separačných kanálikov a s integrovanými vodivostnými senzormi (IonChip™ 3.0; č. 1164, Merck, Darmstadt, Nemecko). Spojenie MCE analyzátora, ktorého súčasťou je aj elektroforetický mikročip, s IMS analyzátorom bolo uskutočnené pomocou jednotky na priame dávkovanie kvapaliny („direct liquid sampling“, DLS) pracujúcej na princípe termálneho spreja. Roztoky elektrolytov a štandardov karboxylových kyselín boli pripravené z chemikálií získaných od firiem Sigma-Aldrich (Steinheim, Nemecko), Merck-Millipore (Burlington, MA, USA) a Serva (Heidelberg, Nemecko). Keďže MCE separácie boli uskutočnené v hydrodynamicky zatvorenom separačnom systéme, elektroosmotický tok na mikročipe bol potlačený pokrytím jednotlivých kanálikov 0,1% (v/v) vysokomolekulárnym vo vode rozpustným polymérom – metylhydroxyetylcelulózou (MHEC, Serva). Ako modelová vzorka bola použitá zmes C_1-C_6 karboxylových kyselín (kyselina mravčia, kyselina octová, kyselina propiónová, kyselina maslová, kyselina valérová a kyselina hexánová).

Výsledky a diskusia

Na nízko-disperzný prenos analytov z kvapalnej fázy (MCE) do plynnej fázy (IMS) bola použitá DLS jednotka. Prenos separovaných analytov z MCE analyzátora do IMS analyzátora bol uskutočnený protitokom výtlačnej kvapaliny, t. j. pohybom výtlačnej kvapaliny proti smeru elektroforetického transportu analytov na mikročipe. Výtlačnou kvapalinou bol zriedený roztok zakončujúceho elektrolytu, ktorý bol zvolený na zabezpečenie kompatibility MCE s IMS analýzou. Pri optimalizácii prietoku výtlačnej kvapaliny bolo pozorované, že so zvyšujúcou sa hodnotou prietoku výtlačnej kvapaliny sa znižuje disperzia zón analytov počas ich transferu z mikročipu do IMS analyzátora. Ako optimálny prietok výtlačnej kvapaliny bola zvolená hodnota 30 µl min^{-1}. Po optimalizácii pracovných podmienok boli realizované separácie modelovej zmesi karboxylových kyselín (1) zónovou elektroforézou (ZE), ktorá je aj najbežnejšou MCE technikou a (2) ITP. V ZE sú separované zložky distribuované do zón, ktoré sú od seba oddelené nosným elektrolytom, zatiaľ čo v ITP zóny separovaných zložiek migrujú tesne za sebou s klesajúcou pohyblivosťou v dôsledku samozaostrujúceho izotachoforetického efektu. Pri porovnaní ZE a ITP separácií na mikročipe z pohľadu difúzie vyplynulo, že pri ZE separácii sa uplatňuje významne väčšia difúzia ako pri ITP separácii. Z toho dôvodu sme v ďalších analýzach aplikovali ITP techniku na separáciu a identifikáciu karboxylových kyselín.

Vyvinuté µITP-IMS spojenie bolo aplikované na analýzu vzoriek potravinárskeho a biologického pôvodu. Vo vzorkách vína, balzamikového octu, kapustovej šťavy a moču bolo možné na základe nameraných hodnôt redukovanej pohyblivosti jednoznačne identifikovať kyselinu octovú. Vo vzorke sójovej omáčke bolo možné identifikovať kyselinu octovú a kyselinu mravčiu. Pomocou metódy prídavku štandardu boli takisto určené koncentračné úrovne kyseliny octovej v analyzovaných vzorkách.

Záver

V práci boli jednoznačne preukázané výhody použitia originálne vyvinutého MCE-IMS 2D miniaturizovaného analytického systému v analýze komplexných iónogénnych vzoriek, ktorý sa vyznačuje vysokou píkovou kapacitou a silnou identifikačnou silou.

Poďakovanie

Táto práca vznikla na základe finančnej podpory vedecko-výskumných projektov APVV-17-0318, APVV-0259-12 a VEGA 1/0787/18.

Literatúra

[1] Castro, E. R.; Manz, A. Present State of Microchip Electrophoresis: State of the Art and Routine Applications. *J. Chromatogr. A* **2015**, *1382*, 66–85.

[2] Masár, M.; Kruk, P.; Luc, M.; Bodor, R.; Danč, L.; Troška, P. CZE Study on Adsorption Processes of Aliphatic and Aromatic Amines on PMMA Chip: Microfluidics and Miniaturization. *Electrophoresis* **2013**, *34* (3), 432–440.

[3] Lander, J. P. *Handbook of Capillary and Microchip Electrophoresis and Associated Microtechniques 3*, rd.; Human Press: Totowa, New Yersey, USA, 2008.

[4] Jouyban, A.; Kenndler, E. Theoretical and Empirical Approaches to Express the Mobility of Small Ions in Capillary Electrophoresis. *Electrophoresis* **2006**, *27* (5–6), 992–1005.

[5] Eiceman, G. A.; Karpas, Z. *Ion Mobility Spectrometry, Second Edition*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.

DUÁLNA MIKROKVAPKA AKO EFEKTÍVNY NÁSTROJ NA EKOLOGICKÚ EXTRAKCIU REZÍDUÍ PESTICÍDOV Z MLIEKA

Nikola Kubasová[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

Mikroextrakcia jednou kvapkou patrí medzi relatívne nové techniky, ktoré sa rozšírili pri analýze pesticídov v rôznych matriciach, pretože je jednoduchá, lacná, rýchla, efektívna a hlavné ekologická, keďže sa pri nej pracuje s malými objemami extrakčných rozpúšťadiel. Pri použití SDME na extrakčný krok je nutná optimalizácia parametrov, ktoré ovplyvňujú účinnosť extrakcie jednotlivých pesticídov. Medzi tieto parametre patrí napríklad typ extrakcie (extrakcia v móde *direct immersion* (DI), extrakcia v móde *headspace* (HS), ...), voľba extrakčného rozpúšťadla, čas extrakcie a intenzita miešania roztoku, iónová sila a pH roztoku, teplota vodnej fázy roztoku a objem mikrokvapky extrakčného rozpúšťadla [1, 2].

Práca je zameraná na štúdium stability duálnej mikrokvapky vo vzorke mlieka a optimalizáciu parametrov extrakcie za účelom dosiahnutia optimálnej výťažnosti jednotlivých pesticídov. Medzi testované parametre patrí napr. voľba koncentračnej úrovne pesticídov v roztoku, čas extrakcie a intenzita miešania.

Experimentálna časť

Na extrakčný krok sa používala mikrostriekačka (*Agilent Technologies)* s objemom 10 µL, ktorá bola prichytená o kovový stojan svorkami. Vzorka sa premiešavala na magnetickom miešadle značky *Heidolp MR Hei-Standard*, ktoré bolo vybavené dvoma otočnými spínačmi a kovovou pracovnou plochou s možnosťou nastavenia teploty v rozsahu 0 - 300° C. Magnetické miešadlo pracovalo v rozsahu otáčok 100 – 1400 rpm.

Na separáciu, stanovenie a identifikáciu pesticídov sa používal plynový chromatograf (6890 Agilent Technologies, USA) v spojení s hmotnostným spektrometrom (5975 Agilent Technologies, USA), autosamplerom (7693 Agilent Technologies, USA) a injektorom s programovateľnou teplotou vyparovania (7683 Agilent Technologies, USA).

Autosampler bol vybavený mikrostriekačkou s maximálnym objemom 10 µL. Ako nosný plyn sa používalo hélium (He, 5.0; Linde Technoplyn; Bratislava, Slovenská republika). Prístroj obsahoval chromatografickú kolónu CP-Sil 8 CB-MS (CP5800 Agilent Technologies, Holandsko), s rozmermi 15 m x 0,15 mm x 0,15 µm.

Výsledky a diskusia

Testovala sa stabilita duálnej mikrokvapky zloženej z dvoch extrakčných rozpúšťadiel - chlórbenzénu (CHB) a toluénu (To). Prvým krokom bolo zvoliť vhodný pomer rozpúšťadiel. Testovali sa nasledovné pomery rozpúšťadiel chlórbenzén a toluén v pomere CHB:To - 9:1, 7:3 a 1:1. Plochy píkov jednotlivých pesticídov boli najväčšie pri použití extrakčného rozpúšťadla CHB:To

v pomere 1:1. Nasledovala optimalizácia extrakčných podmienok za účelom dosiahnutia optimálnej výťažnosti jednotlivých pesticídov.

Po výbere vhodného extrakčného rozpúšťadla nasledoval výber vhodnej koncentrácie pesticídov v roztoku. Na analýzu boli potrebné 2 roztoky – porovnávací roztok a vzorka mlieka fortifikovaná pesticídmi, ktorá bola najskôr podrobená SDME a následne po uplynutí času extrakcie bol spätne vtiahnutý objem mikrokvapky extrakčného rozpúšťadla do mikrostriekačky a bol nadávkovaný do GC-MS. Analyzovali sa roztoky s koncentráciou 500, 250, 100, 50, 10 a 1 µg/L. Extrakcia trvala 10 minút a prebiehala pri intenzite miešania roztoku 100 rpm. Pre ďalšie experimenty sa použila koncentrácia analytov 100 a 50 µg/L.

V ďalšom štádiu sa optimalizoval čas extrakcie a intenzita miešania. Čas extrakcie sa testoval v rozmedzí 10 – 25 minút (s inkrementom 5 minút) v kombinácii s intenzitou miešania 100 a 250 rpm. Pri vyššej intenzite miešania vykazovala mikrokvapka menšiu stabilitu. Pri koncentrácii 50 µg/L sa ako najvhodnejšia kombinácia javil čas extrakcie 20 minút a intenzita miešania 100 rpm. Pri danej kombinácii sa úspešne extrahovalo 23 z 38 pesticídov. Pri koncentrácii 100 µg/L sa pri čase extrakcie 25 minút a otáčkach miešadla 250 rpm na výslednom chromatografickom zázname podarilo identifikovať 30 z 38 pesticídov. Nakoľko mikrokvapka pri danej kombinácii viackrát odpadávala, sa ako najvhodnejšia kombinácia zvolil čas extrakcie 20 minút a intenzita miešania 250 rpm. Pri uvedenej kombinácii sa v roztoku vzorky podarilo identifikovať 29 z 38 pesticídov.

V ďalšom kroku vývoja metódy sa bude optimalizovať objem mikrokvapky extrakčného rozpúšťadla, teplota roztoku počas miešania a spôsob prípravy vzorky. V prípade, že sa nájdu vhodné extrakčné podmienky, ktoré poskytnú výťažnosti jednotlivých pesticídov v rozmedzí 70 % - 120 %, metóda sa bude validovať.

Záver

Optimalizovali sa extrakčné podmienky pri vývoji novej analytickej metódy na stanovenie vybraných rezíduí pesticídov vo vzorke mlieka. Na analýzu vzorky mlieka sa použila plynová chromatografia v spojení s hmotnostnou spektrometriou. Samotnej analýze vzorky predchádzala mikroextrakcia jednou kvapkou (SDME) v duálnom zložení extraktantov CHB a To.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-19-0149 a Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR (VEGA projekt č. 1/0412/20).

Literatúra

[1] Pinheiro, A. de S.; da Rocha, G.O.; de Andrade, J.B. Microchemical Journal. 2011, 99(2), 303-308.

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

VÝVOJ A POROVNANIE ANALYTICKÝCH METÓD GC-MS A GC-MS/MS NA SIMULTÁNNE STANOVENIE VYBRANÝCH PESTICÍDOV A POLYAROMATICKÝCH UHĽOVODÍKOV

Anna Šulianová[1], Michal Kirchner[2], Svetlana Hrouzková[1]

[1]Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
[2]Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. Arm. Gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava

anna.sulianova@gmail.com

Úvod

Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAH) alebo polyarény tvoria veľkú triedu organických molekúl, ktoré pravdepodobne vykazujú najštrukturálnejšiu rozmanitosť v prírode porovnaním s akoukoľvek inou triedou nehalogénovaných molekúl v ekosfére a biosfére. PAH sú všadeprítomné kontaminanty životného prostredia hlavne zo spaľovania fosílnych palív na výrobu tepla a energie, spaľovania odpadu a z prevádzky motorových vozidiel. Medzi prirodzené zdroje emisií patria lesné požiare, sopky či hydrotermálne procesy. Niektoré PAH sú relatívne silné karcinogény. Okrem polyarénov sa vo vzorkách životného prostredia kontrolujú aj vybrané pesticídy, lebo ich výskyt vo vodných zdrojoch, predstavuje osobitné nebezpečenstvo pre živé organizmy.

Kapilárna plynová chromatografia (GC) je jedna z najbežnejších a najefektívnejších chromatografických prístrojových techník na stanovenie PAH v matriciach životného prostredia, hlavne kvôli svojej vysokej rozlišovacej schopnosti. Pre identifikáciu látok sa použije retenčný čas a potrebné sú ďalšie informácie, nakoľko na nízkych koncentráciách môže byť signál ovplyvnený interferenciami z matrice, často sa využíva kombinácia GC s hmotnostnou spektrometriou (MS) s jednoduchým alebo s trojitým kvadrupólom (MS/MS). Na stanovenie látok na stopových a ultrastopových koncentráciách sa spravidla použije mód selektívneho monitorovanie iónov (SIM) pre jednoduchý kvadrupól, alebo MRM (*multiple reaction monitoring*).

Cieľom práce bolo preštudovať chromatografické podmienky a nájsť optimálne experimentálne podmienky tak, aby sme metódou GC-MS a GC-MS/MS dosiahli optimálnu separáciu a detekciu pesticídov a polyaromatických uhľovodíkov.

Experimentálna časť

Na separáciu zmesi polyaromatických uhľovodíkov a pesticídov sa použil plynový chromatograf 7890 B s hmotnostným detektorom 5977B MSD a autosamplerom 7693 (Agilent Technologies, USA) s injektorom s programovanou teplotou vyparovania. Použili sa nasledovné chromatografické kolóny: (1) HP-5MS (Agilent Technologies, USA) s rozmermi 15 m x 250 µm x 0,25 µm so zložením stacionárnej fázy 5% difenyl a 95% dimetylsiloxánu a predkolóna s rozmermi 15 m x 250 µm a (2) Select PAH s rozmermi 30 m x 0,25 mm x 0,15 µm so siloxánovou stacionárnou fázou.

Časť experimentov sa realizovala použitím plynového chromatografu 7890 B s hmotnostným detektorom s trojitým kvadrupólom 7010 B MSD (Agilent Technologies, USA) s injektorom

s programovanou teplotou vyparovania. Bola použitá kolóna Select PAH s rozmermi 30 m x 0,25 mm x 0,15 µm so siloxánovou stacionárnou fázou.

Výsledky a diskusia

Práca sa zaoberá optimalizáciou chromatografických podmienok aplikovaných na plynovom chromatografe spojenom s hmotnostným spektrometrom s jednoduchým a následne aj s trojitým kvadrupólom. Na GC-MS s jednoduchým kvadrupólom sme postupnými zmenami teplotných podmienok pece optimalizovali separáciu študovaných analytov a pozorovali sme tvary píkov. Zistili sme, že výmenou kolóny HP5-MS za kolónu Select PAH sme získali požadované tvary chromatografických píkov. Takto navrhnutú metódu sme upravili na použitie v systéme GC-MS/MS. Optimalizovali sme MRM (*multiple reaction monitoring*) prechody a kolízne energie pre jednotlivé analyty. Následne sme vybrali zmes deuterovaných vnútorných štandardov a realizovali sme optimalizáciu MRM prechodov a kolíznych energií pre detekciu deuterovaných štandardov.

V rámci optimalizácie chromatografických podmienok sme realizovali štúdium voľby vhodného linera do dávkovacieho portu. Ukázalo sa, že liner s náplňou (vata) spôsobuje adsorpciu niektorých látok, čo sa prejavilo zhoršenou opakovateľnosťou meraní. Časť štúdie bola venovaná sledovaniu rozkladných produktov deltamethrinu, esfenvaleratu a permethrinu. Pozornosť sme venovali voľbe vhodného módu dávkovania 5 polyaromátov - merania sa realizovali v móde split s viacerými splitovacími pomermi (1:100, 1:10).

Preštudovali sme aj použitie predkolóny na prevenciu kontaminácie hmotnostného spektrometra a otestovali sme použitie viacerých rozpúšťadiel.

Po optimalizácii pracovných podmienok ako chromatografických, tak aj hmotnostnospektrometrických, sme realizovali kalibračné merania a výsledky s použitím oboch typov zapojenia kvadrupólov sme porovnali.

Záver

Optimalizovali sa chromatografické podmienky na simultánnu separáciu vybraných polyaromatických uhľovodíkov a pesticídov. Metóda sa bude aplikovať na analýzu gammarusov, ktoré žijú v sladkovodnej vode a predstavujú indikátory environmentálnej kontaminácie.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR (VEGA projekt č. 1/0412/20).

ANALYTICKÉ METÓDY NA KONTROLU ČISTENIA PRIEMYSELNÝCH ODPADOVÝCH VÔD

Nicolette Viktoryová[a], Agneša Szarka[a], František Pokrivčák[a], Svetlana Hrouzková[a], Gabriel Horváth[b]

[a]Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav analytickej chémie, Radlinského 9, 812 37, Bratislava
[b]HOFITECH s.r.o., Čukáraboň 7382/73, 929 01, Dunajská Streda

nika.viktoryova@gmail.com

Úvod

Nevhodné a nekontrolované uvoľňovanie priemyselných odpadových vôd do životného prostredia, najmä do ekosystémov povrchových vôd, môže spôsobiť vážne a dlhodobé znečistenie vody [1]. Vzhľadom na značné množstvo polutantov, ktoré sa neodstraňujú pri bežnom čistení odpadových vôd a dostávajú sa do kanálov, sa priemyselné odpadové vody považujú za potenciálne nebezpečné pre organizmy žijúce v sladkovodných ekosystémoch [2].

Všeobecným cieľom doterajších metód čistenia odpadových vôd je účinné odstránenie znečisťujúcich látok. Medzi problémy pri čistení odpadových vôd možno zaradiť vysoké náklady, problémy pri čistení odpadových vôd s vysokou koncentráciou odpadu a problémy s dodržaním povinnej legislatívy v oblasti životného prostredia. Medzi látky, ktoré je potrebné sledovať vo vzorkách odpadových a prečistených vôd, môžeme zaradiť rôzne typy chemikálií (ftaláty, pesticídy, farmaceutiká), ktoré môžu mať negatívny environmentálny dopad a nepriaznivé vplyvy aj na živý organizmus. Z dôvodu negatívnych ekotoxikologických vplyvov týchto kontaminantov je v záujme ochrany spoločnosti nevyhnutné tieto látky monitorovať. Na riešenie problematiky je potrebný vývoj citlivých a špecifických analytických metód na identifikáciu a stanovenie týchto látok v odpadových a prečistených vodách. Vhodnou metódou pre tento účel je plynová chromatografia v spojení s hmotnostnou spektrometriou (GC-MS). Na izoláciu a zakoncentrovanie kontaminantov sa využíva pomerne široké spektrum extrakčných techník, medzi klasické riešenia patrí extrakcia kvapalina-kvapalina (LLE).

Predložená práca bola zameraná na vývoj analytickej metódy na monitorovanie prítomnosti kontaminantov v zdrojovej priemyselnej vode a vo vode spracovanej technológiou, ktorá využíva kovový šrot na ekologické i ekonomické zhodnocovanie odpadových vôd. Dôležitým cieľom práce bolo porovnanie účinnosti rôznych modifikácií technológie čistenia priemyselnej vody.

Experimentálna časť

Analyzovala sa priemyselná odpadová voda z firmy Slovlak (Košeca, Slovensko) a upravená prečistená voda. Čistenie priemyselnej vody sa realizovalo 4 rôznymi modifikáciami technologického postupu (Hofitech, s.r.o.). Všetky vzorky sa pred analýzou upravili metódou LLE. Extrakty sa analyzovali plynovým chromatografom (Agilent 7890N) v spojení hmotnostným spektrometrom (Agilent 5975). Plynový chromatograf bol vybavený dávkovačom s programovanou teplotou vyparovania (PTV). Separácia analytov prebiehala na kapilárnej kolóne CP-Sil 8 CB (Agilent Technologies), 15 m x 0,15 mm I.D. x 0,15 μm. Hmotnostný detektor bol vybavený kvadrupólovým analyzátorom. Tvorba iónov sa uskutočnila elektrónovou ionizáciou a MS pracoval v dvoch módoch: skenovanie iónov (FS) a snímanie vybraných iónov (SIM).

Výsledky a diskusia

V prvom štádiu sa priemyselná odpadová voda analyzovala metódou GC-MS vo FS móde, aby sa identifikovali relevantné zložky vzorky. Identifikované analyty sa zoradili do SIM skupín podľa ich elučných časov a pre každý analyt sa vybral jeden kvantifikačný a dva kvalifikačné ióny.

V ďalšom kroku sa vybrali vhodné parametre na LLE vybraných kontaminantov odpadovej vody. Testovali sa rôzne extrakčné rozpúšťadlá (toluén, hexán, dichlórmetán a acetonitril) a vhodný pomer vzorky a extrakčného rozpúšťadla. Extrakty sa analyzovali metódou GC-MS v mód SIM a porovnávali sa plochy píkov vybraných analytov. Zistilo sa, že toluén v pomere vzorka : extrakčné rozpúšťadlo 8:3 (v:v) je vhodné rozpúšťadlo na izoláciu analytov.

Vyvinutou metódou sa analyzovali extrakty priemyselnej odpadovej vody ako aj extrakty prečistených vzoriek odpadovej vody. Porovnaním výsledkov analýz sa zistil výrazný pokles plôch píkov sledovaných analytov, čo naznačuje, že zvolená technológia úpravy vody je vhodná na zníženie obsahu alebo odstránenie vybraných kontaminantov z priemyselnej odpadovej vody.

Poďakovanie

Autori ďakujú Ministerstvu hospodárstva SR za podporu v rámci Schémy na podporu spolupráce podnikateľských subjektov a vedecko-výskumných pracovísk formou Inovačných voucherov (2017 - 2020) (schéma pomoci de minimus) na základe zmluvy č. 125/2020-2060-3410-23/B. Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-19-0149.

Literatúra

[1] World's Worst Pollution Problems, Green Cross Switzerland and Pure Earth Report 2016, http://www.worstpolluted.org

[2] Croce, R.; Cinà, F.; Lombardo, A.; Crispeyn, G.; Cappelli, C.I.; Vian, M.; Maiorana, S.; Benfenati, E.; Baderna, D. Ecotoxicol. Environ. Saf. 2017, 144, 79–87. doi:10.1016/j. ecoenv.2017.05.046.

DEVELOPMENT OF AUTOMATED METHOD FOR DETERMINATION OF CYPERMETHRIN IN PLANT PROTECTION PRODUCTS

Nikola Kurucová*[a,b], Agneša Szarka[a], Svetlana Hrouzková[a], Francisco Javier Arrebola-Liébanas[b]

[a]Institute of Analytical chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37, Bratislava
[b]Departament of Chemistry and Physics, University of Almería, Calle Universidad de Almería, s/n, La Cañada, Almería, 04120

**nik.kurucova@gmail.com*

Nowadays, the use of pesticides, substances protecting plants against pests and diseases, is an integral part of agricultural industry. Plant protection products (PPPs) are products which consist of, or contain at least one active substance, safeners or synergists which act against the pests in question [1]. Among other pesticides, cypermethrin is a synthetic pyrethroid used as an insecticide in large-scale commercial agricultural applications as well as in consumer products for domestic purposes [2].

In countries with widely developed agricultural industry, the determination of cypermethrin in technical products is very important, especially for quality control of these products. One of the main problems related to technical products is the presence of fake products that do not contain the declared concentration of active substance [3].

A high concentration of pesticides in technical products cause significant problems when gas chromatography with tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) is used for the determination of these analytes. Multiple sample dilution is required, which could be a source of errors. The main object of this work was to develop a fast and reliable automated method suitable for the determination of cypermethrin without the necessity of multiple sample dilution and, therefore, to reduce the error of analysis.

To achieve the stated aim a new automated method was developed and optimized, using solid-phase microextraction (SPME) for sample treatment and GC-MS/MS for determination and quantification of cypermethrin in technical products. First, the selected chromatographic parameters of the GC-MS/MS method, such as column and injector temperature, were optimized. The satisfactory results were obtained for the injector temperature 200 °C and the temperature of column 250 °C, providing run time of 15 min. In order to maximize the extraction efficiency of the SPME method, optimization of the extraction parameters, such as the type of the SPME fiber, extraction temperature and extraction time, is needed. Extraction parameters were studied in headspace (HS) and direct immersion (DI) mode. Five different types of polymer coated SPME fibers were tested and the peak areas of cypermethrin were compared. The optimal results were obtained using polydimethylsiloxane coated fiber. Due to high concentration levels of cypermethrin in technical products, HS-SPME was preferred over DI-SPME. Temperature of 30 °C was shown to be the optimal extraction temperature and the highest peak areas were obtained applying 30 min extraction time. After optimization of all parameters, a suitable desorption time (splitless time) was finally set at 5 min.

The proposed and optimized method was applied in an analysis of technical product with high concentration of cypermethrin. The declared concentration level of cypermethrin in analysed sample was 0,49% (4900 mg L^{-1}). The results proved the developed method to be simple, rapid,

environmentally friendly, and suitable for the determination of cypermethrin in real samples of technical products.

Acknowledgment
I would like to thank the opportunity to be a part of the Erasmus+ program and to prof. F. J. Arrebola-Liébanas for his professional help and willingness.
The work was supported by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic (VEGA project no. 1/0412/20) and the Program for the Support of Excellent Teams of Young Researchers of STU.

References

[1] ec.europa.eu. Authorisation of Plant Protection Products [online]. Cit. 2020-10-29. Available on: https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/authorisation_of_ppp_en

[2] World Health Organization (WHO). 1989. Cypermethrin. Environmental Health Criteria 82. Geneva, Switzerland: United Nations Environment Programme, International Labor Organization, and WHO.

[3] Food Chain Evaluation Consortium (FCEC). 2015. Ad-hoc study on the trade of illegal and counterfeit pesticides in the EU. DG SANTE Evaluation Framework Contract Lot 3 (Food Chain).

Potraviny - chémia, technológia a hodnotenie rizika

DEGRADÁCIA ANTIOXIDANTOV PRI MRAZENÍ OVOCIA

Katarína Medveďová, Zuzana Krepsová, František Kreps

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

kmedvedova33@gmail.com

Úvod

Konzervácia ovocia mrazením je v súčasnosti veľmi rozšírená a je považovaná za pomerne efektívnu metódu s mnohými výhodami, ku ktorým patrí inhibícia mikroorganizmov, spomalenie enzymatických reakcií a v porovnaní s inými konzervačnými metódami sa pri mrazení do väčšej miery zachovajú pôvodné vlastnosti potraviny (chuť, textúra, výživové vlastnosti). To však neznamená, že počas mrazenia neprebiehajú rôzne degradačné procesy- reakcie týchto procesov sa síce spomalia, ale prebiehajú aj naďalej [1 – 4]. Výskum sa venoval malinám, ktoré sa vyznačujú vysokým obsahom antioxidantov, napríklad fenolických zlúčenín (hlavne antokyanínov, elagitanínov, fenolových kyselín a flavonoidov) a kyseliny L-askorbovej [5 – 10]. Pri mrazení tieto látky (ale aj iné) degradujú hlavne pôsobením enzýmov, ktoré sa vplyvom narušených bunkových membrán uvoľňujú z buniek a tým pádom reagujú aj s látkami, s ktorými by sa za normálnych okolností nestretli. To môže mať za následok zmenu farby, výživovej hodnoty, vznik neželaných pachov a chutí, ale aj enzymatické hnednutie [3, 4].

Experimentálna časť

Experiment sa zameriaval na stanovenie celkového obsahu fenolických zlúčenín a flavonoidov v čerstvých a mrazených malinách (mrazené maliny boli hneď po zbere zamrazené a uschovávané pri teplote -20 °C po dobu 3 mesiacov) a na následné porovnanie týchto množstiev. Najskôr však bolo potrebné pripraviť malinové extrakty, na ktoré sme pri čerstvých aj mrazených malinách použili 4 rôzne rozpúšťadlá, resp. zmesi rozpúšťadiel, a to 96 % etanol, acetón, zmes etanolu s vodou (70:30) a zmes acetónu s vodou (50:50). Viacero rozpúšťadiel sme volili z dôvodu rôznorodosti extrahovaných látok, pričom sme chceli zistiť, ktoré z nich bude na extrakciu najvhodnejšie. Maliny s jednotlivými extrakčnými rozpúšťadlami boli najskôr 4 hodiny pretrepávané na trepačke a následne prefiltrované. Potom sme na vákuovej rotačnej odparke pri teplote do 40 °C postupne odparili rozpúšťadlo, čím sme získali extrakty, ktoré boli ďalej uschované v mrazničke pri teplote -20 °C.

Celkový obsah fenolov sa stanovoval spektrofotometricky s použitím Folin-Ciocalteuovho činidla a uhličitanu sodného [11], pričom sa vzorky nechali reagovať v tme 2 hodiny a následne sa pomocou mikroplatničkového spektrofotometra merala ich absorbancia pri 765 nm oproti blanku. Na kalibračnú krivku bola použitá kyselina galová. Stanovenie celkového obsahu flavonoidov sa robilo použitím chloridu hlinitého [12]. Vzorky sa nechali reagovať 30 minút a potom sa merala absorbancia pri 420 nm oproti blanku. Na kalibračnú krivku sme použili kvercetín.

Výsledky a diskusia

Cieľom nášho experimentu bolo okrem stanovenia obsahu fenolov a flavonoidov vo vzorkách aj porovnanie rozpúšťadiel použitých na extrakciu. Najúčinnejším extrakčným rozpúšťadlom

u mrazených aj čerstvých malín bola zmes etanolu s vodou, ktorá je z použitých rozpúšťadiel najpolárnejšia. Tento výsledok teda poukazuje na vysokú polaritu extrahovaných látok.

Čo sa týka samotného stanovenia celkového obsahu fenolov a flavonoidov, u fenolov bol vplyvom mrazenia zaznamenaný pokles vo všetkých vzorkách, pričom najlepším rozpúšťadlom bol acetón. Konkrétne sa množstvo fenolov znížilo v acetónovom extrakte o 57 %, v extrakte zo zmesi etanolu a vody o 41 %, v extrakte z acetónu a vody to bolo o 14 % a v etanolovom extrakte bol zaznamenaný pokles 4 %. Pri stanovovaní flavonoidov bola najvhodnejším rozpúšťadlom zmes acetónu s vodou a pokles celkového obsahu flavonoidov vplyvom mrazenia bol zaznamenaný u väčšiny vzoriek (v acetónovom extrakte o 53 %, v extrakte z acetónu s vodou o 16 % a v extrakte zo zmesi etanolu a vody o 10 %). V jednej vzorke, konkrétne v etanolovom extrakte, obsah flavonoidov počas mrazenia vzrástol, a to o 23 %. Takýto nárast môže byť spôsobený lepšou extrahovateľnosťou látok v dôsledku narušenia bunkových membrán vzniknutými ľadovými kryštálmi [13]. Za pokles obsahu fenolov a flavonoidov počas mrazenia sú pravdepodobne zodpovedné enzýmy.

Záver

Výsledky experimentu ukazujú, že množstvo celkových fenolov a flavonoidov vplyvom mrazenia klesá. Maliny sa zároveň preukázali ako výborný zdroj týchto látok, na extrakciu ktorých je acetón napriek nižšej polarite vhodnejší ako etanol.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmlúv č. APVV-16-0088 a APVV-17-0212. Práca bola tiež podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV na základe zmluvy Vega 1/0012/19.

Literatúra

[1] Tucker, G. S. Food Biodeterioration and Preservation, Blackwell Publishing **2008**, 264 p. ISBN 978-1-4051-5417-8.
[2] Jeremiah, L. E. Freezing Effects on Food Quality, CRC Press **2019**, 432 p. ISBN 978-1-351-44707-2.
[3] Chaves, A.; Zaritzky, N. Fruit Preserv. **2018**, 127–180.
[4] Shahidi, F.; Janitha, P. K.; Wanasundara, P. D. Crit. Rev. Food Sci. Nut. **1992**, 32 (1), 67–103.
[5] Remberg, S. F.; Sønsteby, A.; Aaby, K.; Heide, O. M. J. Agric. Food Chem. **2010**, 58 (16), 9120–9128.
[6] Suthanthangjai, W.; Kajda, P.; Zabetakis, I. Food Chem. **2005**, 90 (1–2), 193–197.
[7] Syamaladevi, R. M.; Sablani, S. S.; Tang, J.; Powers, J.; Swanson, B. G. J. Food Eng. **2009**, 91 (3), 460–467.
[8] Zafrilla, P.; Ferreres, F.; Tomás-Barberán, F. A. J. Agric. Food Chem. **2001**, 49 (8), 3651–3655.
[9] Krauze-Baranowska, M.; Głód, D.; Kula, M.; Majdan, M.; Hałasa, R.; Matkowski, A.; Kozłowska, W.; Kawiak, A. BMC Complement. Altern. Med. **2014**, 14 (1), 480.
[10] Graham, J.; Brennan, R. Raspberry: Breeding, Challenges and Advances, Springer **2018**, 164 p. ISBN 978-3-319-99031-6.
[11] Yu, L.; Haley, S.; Perret, J.; Harris, M. Food Chem. **2004**, 86 (1), 11–16.
[12] Kreft, S. J. Exp. Bot. **2002**, 53 (375), 1801–1804.
[13] Šamec, D.; Piljac-Žegarac, J. Int. J. Food Prop. **2015**, 18 (1), 21–32.

OSUD MYKOTOXINŮ V PRŮBĚHU TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ POTRAVIN

Bc. Tereza Vedrová, Ing. Zbyněk Džuman, Ph.D.

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

vedrovat@vscht.cz

Úvod

Obiloviny patří mezi významné složky našeho jídelníčku a jejich chemická bezpečnost je pro zdraví konzumenta velmi důležitá. Během jakékoliv fáze předcházející jejich konzumaci, tj. růst, zpracování, skladování, transport i balení, dochází ke kontaminaci mykotoxiny, toxickými sekundárními metabolity vláknitých mikroskopických hub neboli plísní.[1]

Mykotoxiny představují závažné riziko pro zdraví lidí i hospodářských zvířat. V organismu způsobují intoxikace zvané mykotoxikosy, které lze klasifikovat na akutní a chronické. Akutní se projevuje rychle po expozici spíše vyšší dávky mykotoxinů a vyznačuje se zjevnou reakcí. Chronická má naopak pomalejší charakter díky dlouhodobější expozici po nízkých dávkách a projevuje se karcinogenitou, hepatotoxicitou, nefrotoxicitou nebo mutagenitou.[2]

Dnes je známo přes 300 mykotoxinů, ale jen zlomek z nich je běžným kontaminantem potravin. Nejvýznamnější zástupci mykotoxinů vyskytující se v obilovinách jsou produkované rody *Aspergillus*, *Penicillium* a *Fusarium*.[3]

Analytické stanovení těchto kontaminantů je v současné době mimo různé screeningové metody realizováno především prostřednictvím méně specifických izolačních přístupů umožňující simultánní stanovení většího počtu analytů najednou.[4] Tento přístup byl použit i v rámci této práce zaměřené na zhodnocení míry kontaminace mouk a osudu vybraných mykotoxinů během tepelného zpracování této suroviny.

Experimentální část

V experimentální části této práce jsem se zabývala chemickou bezpečností 20 vzorků různých druhů mouk z českého trhu s ohledem na kontaminaci mykotoxiny. Jednalo se o mouky špaldové, žitné, kukuřičné a z velké části hlavně pšeničné. Protože nelze dosáhnout kompletního odstranění mykotoxinů z potravin[3], zaměřila jsem se také na osud vybraných zástupců mykotoxinů během tepelného zpracování kontaminovaných mouk jako na jednu z možností jejich částečné eliminace.[5]

K analýze 57 mykotoxinů jsem využila na Ústavu analýzy potravin a výživy, VŠCHT Praha, zavedenou analytickou metodu založenou na modifikované extrakci QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe) a ultra-účinné kapalinové chromatografii ve spojení s vysokorozlišovací tandemovou hmotnostně-spektrometrickou detekcí (U-HPLC–HRMS/MS).[6]

Výsledky a diskuze

Z 57 stanovovaných mykotoxinů jsem detekovala nad limitem kvantifikace široké spektrum 31 fungálních toxinů. Kvantifikovala jsem fusariové mykotoxiny (n = 17), z nichž se nejčastěji vyskytovaly deoxynivalenol, enniatin B a enniatin B1. Obsah těchto mykotoxinů se pohyboval

v rozmezí <0,5–888 µg/kg. Dále jsem detekovala nad limitem kvantifikace alternariové mykotoxiny (n = 3) na nižších hladinách <0,5–23 µg/kg, převážně tentoxin, a v neposlední řadě také ergotové alkaloidy (n = 11) na hladinách <0,5–67 µg/kg, z nichž se nejfrekventovaněji vyskytovaly ergokornin a ergokryptin. Výtěžnosti jednotlivých analytů byly v rozsahu 76–102 % (pouze v jednom případě u velmi polárního deoxynivalenol-3-glukosidu 42 %).

Nejvyšší obsah fusariotoxinů jsem detekovala v kukuřičných moukách, v jednom případě došlo k překročení maximálního limitu pro deoxynivalenol (750 µg/kg). Také jsem u nich potvrdila nález fumonisinů, které jsou typické právě pro kukuřičnou matrici.[1] Nejvíce kontaminovanými vzorky byly mouky žitné s nálezy mnoha ergotových alkaloidů, naopak mouky pšeničné a špaldové byly kontaminované spíše na nižších hladinách různými druhy kvantifikovaných mykotoxinů. Necelých 50 % vzorků byla bio původu, nicméně jsem nenalezla žádný trend korelace mezi bio produkty a obsahem mykotoxinů.

Během tepelného zpracování jsem sledovala změny pro mykotoxiny deoxynivalenol a zearalenon.

Závěr

Mykotoxinová kontaminace obilovin a odvozených produktů je značným problémem souvisejícím s hygienicko-toxikologickou bezpečností těchto komodit, proto je potřeba neustálá kontrola těchto potravin. V této práci jsem analyzovala 20 různých druhů mouk z českého trhu pomocí multi-detekční analytické metody a pozorovala osud vybraných mykotoxinů během tepelného zpracování potravin. Z 57 stanovovaných mykotoxinů bylo kvantifikováno 31 těchto fungálních metabolitů, a to především fusariotoxinů a ergotových alkaloidů v některých případech na hladinách pohybujících se kolem maximálního limitu. Celkově byla kontaminace analyzovaných mouk i ve srovnání s literárními daty spíše průměrná, široké spektrum detekovaných mykotoxinů bylo částečně způsobeno vysokou citlivostí analytické metody. Při pekařských experimentech bylo zjištěno pouze částečné snížení kontaminace, což potvrzuje literární informace o značné stabilitě mykotoxinů.

Literatura

1. Bennett, J. W.; Klich, M., Mycotoxins. *Clin. Microbiol. Rev.* **2003,** *16* (3), 497-516.
2. Hussein, H. S.; Brasel, J. M., Toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals. *Toxicology* **2001,** *167* (2), 101-134.
3. Alshannaq, A.; Yu, J. H., Occurrence, Toxicity, and Analysis of Major Mycotoxins in Food. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2017,** *14* (6), 20.
4. Pereira, V. L.; Fernandes, J. O.; Cunha, S. C., Mycotoxins in cereals and related foodstuffs: A review on occurrence and recent methods of analysis. *Trends Food Sci. Technol.* **2014,** *36* (2), 96-136.
5. Kostelanska, M.; Dzuman, Z.; Malachova, A.; Capouchova, I.; Prokinova, E.; Skerikova, A.; Hajslova, J., Effects of Milling and Baking Technologies on Levels of Deoxynivalenol and its Masked Form Deoxynivalenol-3-Glucoside. *J. Agric. Food Chem.* **2011,** *59* (17), 9303-9312.
6. Dzuman, Z.; Zachariasova, M.; Veprikova, Z.; Godula, M.; Hajslova, J., Multi-analyte high performance liquid chromatography coupled to high resolution tandem mass spectrometry method for control of pesticide residues, mycotoxins, and pyrrolizidine alkaloids. *Anal. Chim. Acta* **2015,** *863*, 29-40.

ZDRAVIU PROSPEŠNÉ ÚČINKY KAROTENOIDOV KROCÍN A KROCETÍN

Dominika Ďurčová, Aneta Ácsová, Jarmila Hojerová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.

xdurcovad@stuba.sk

Úvod

Znečistené životné prostredie, nevhodná strava, pôsobenie ozónu, rôzne druhy žiarení, ako aj mnohé iné javy, to všetko sú expozície ovplyvňujúce zdravie dnešnej populácie. Ich nežiadúcim dôsledkom je veľmi známy oxidačný stres. Klasifikuje sa ako nerovnováha medzi antioxidačnou kapacitou ľudského organizmu a množstvom voľných radikálov. Všeobecným záujmom vedcov je hľadanie adekvátnych látok pre zastavenie alebo obmedzenie produkcie reaktívnych foriem kyslíka. Jednými z perspektívnych protektantov, ktoré pomáhajú odrážať škodlivé ataky na zdravé bunky, sa javia karotenoidy. Ide o pigmenty žltých, oranžových a červených odtieňov v závislosti od ich zdroja (huby, riasy, baktérie, rastliny).

Veľkú skupinu karotenoidov obsahuje práve šafran siaty, Crocus sativus L., ktorý svoje opodstatnenie nachádza v modernej kozmetike či farmakológii. Prisudzuje sa mu schopnosť zmiernenia následkov oxidačného stresu a zlepšenia fyzického a psychického stavu človeka. Za najúčinnejšie komponenty šafranu sa považujú karotenoidy, krocín a jeho glykolyzovaná forma krocetín, ktoré tvoria až 80 % všetkých karotenoidov v šafrane. Práve požiadavka nahradenia syntetických antioxidantov prírodnými, viedla vedcov k výskumu antioxidačného potenciálu krocínu samostatného alebo v kombinácii s inými antioxidantami.

Experimentálna časť

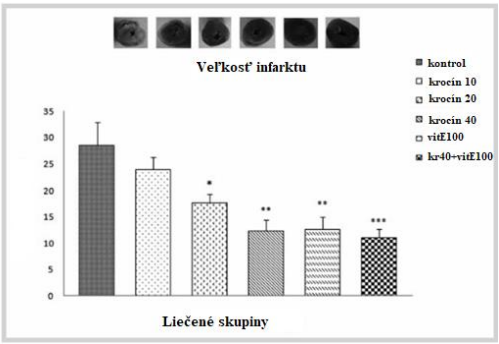
Zámerom predkladanej bakalárskej práce bolo uskutočniť literárnu rešerš o najnovších antioxidačných a iných benefitných účinkoch karotenoidov, špeciálne krocínu a krocetínu ako aj iných zložiek šafranu, so zreteľom na zlepšenie zdravotného stavu človeka.

Výsledky a diskusia

Prírodné antioxidanty vo všeobecnosti vystupujú ako stimulátory imunity a v súčasnosti vzrastá ich miera využiteľnosti pre celkové zdravie človeka. Krocín vďaka svojim jedinečným vlastnostiam plní v ľudskom organizme viacero plnohodnotných funkcií [1]. Základom všetkých prospešných vlastností je dosiahnutie najvyššej sily antioxidačnej aktivity, ktorá je v prvom rade ovplyvnená krajinou pôvodu. Po spracovaní surového materiálu na jemný prášok prichádza na rad aj druhé kritérium, a tým je nájdenie optimálneho extrakčného činidla. Najvhodnejším rozpúšťadlom pre extrakciu krocínu a jeho derivátov sa javí 80% etanol [2].

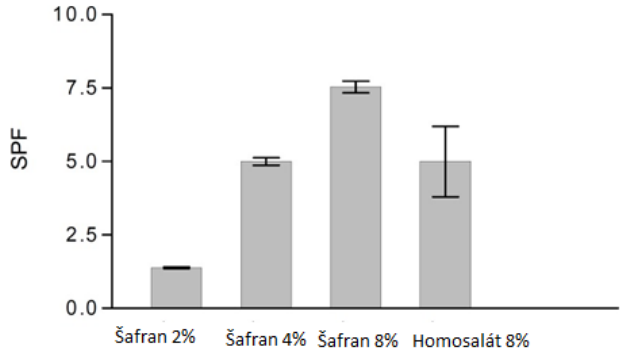
Rôzne kombinácie antioxidantov predstavujú dosiahnutie vyššej antioxidačnej sily. Perspektívnym párom sa javí byť krocín v kombinácii s vitamínom E. Podľa výskumu sa zistilo, že práve táto dvojica antioxidantov disponuje vysokým vplyvom na zníženie veľkosti infarktu v porovnaní s ich samostatnou silou. Spoločne vo vhodnej kombinácii (obr. 1) vykonávajú širokú škálu

metabolických aktivít a silných preventívnych opatrení, čím predchádzajú oxidačným poškodeniam [3].



Obr. 1: Účinok krocínu a vitamínu E na veľkosť infarktu myokardu (Dianat a kol., 2014)

Keďže v súčasnosti sa intenzívne hľadajú prírodné zdroje aj na ochranu pred slnečným žiarením, okrem iných sa skúmajú potenciálne fotoprotektívne účinky aj zložiek šafranu. Na základe výsledkov, hodnota SPF lotionu s 8 % HMS (chemickým UVB filtrom) bola zhruba rovnaká (SPF približne 4,5) ako hodnota SPF s obsahom 4 % safranalu. Pri rovnakej koncentrácii (8 %) obidvoch ochranných zložiek sa ako účinnejší absorbent UVB žiarenia prejavil lotion s obsahom šafranu (Obr. 2).



Obr. 2: Hodnoty SPF emulzie obsahujúcej 2, 4 a 8 % šafranu v lipozómoch a emulzie s obsahom 8 % chemického UVB filtra Homosalát [4]

Krocín ako kľúčová zložka šafranu, prejavil aj svoje protizápalové účinky. Ľudia sú čoraz viac vystavovaný stresu, ktorý nepriaznivo vplýva na psychiku a je častým spúšťačom respiračných ochorení. Jedným z nich je čoraz viac rozšírenejšia astma, chronická zápalová choroba dýchacích ciest. Pacienti sú omnoho citlivejší na bežný zápal pľúc, hyperaktivitu dýchacích ciest a hypersekréciu. Krocín dokáže dokonca potlačiť aj ovalbumín, spúšťač alergického zápalu dýchacích ciest. Krocín nemusí byť zameraný iba na protizápalovú aktivitu vo vnútri ľudského organizmu a s nepozorovateľnými účinkami na povrchu tela. Počiatky kozmetického využitia pochádzajú z Grécka, kde bol šafran ako zdroj antioxidantov, využívaný pri osviežení a revitalizácii pokožky.

Záver

Extrakty získané z rastliny Crocus sativus L., šafranu siateho, sú pozoruhodným zdrojom látok s mnohými benefitmi pre zdravie človeka. Krocín aj krocetín sa javia ako látky so silným antioxidačným potenciálom. Podstatnú funkciu zohrávajú radikálové zachytávače, hydroxylové a glukózové krocínové zvyšky. Konečnú hodnotu antioxidačnej sily oboch látok ovplyvňuje šetrnosť a vhodné vedenie ich extrakcie zo základného materiálu. Pozoruhodný sa javí byť i mierny fotoprotektívny účinok izolovaného krocínu resp. komplexného extraktu šafranu. Opodstatnený význam potvrdil aj pri kožných defektoch vzniknutých v rôznych obdobiach života človeka. Krocín a jeho derivát krocetín sa javia byť antioxidantami hodnými ďalšieho výskumu.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantu VEGA č. 2/0136/20, projektu APVV č. 16-0088 a Programu podpory Mladých výskumníkov STU VEFARO č. 1846.

Literatúra

[1] Bartošová, V.; Dombiová, D. *Stručný prehľad metód stanovenia antioxidačnej aktivity pri rôznych druhoch liečivých rastlín*. *A brief review of methods for the determination of antioxidant activity in various species of medicinal plants*. AUP-Folia Oecologica. **2016**, 8(2), 68–78.
[2] HUSSEIN, R.A. et al. Bioactivity of crocin pigment of saffron plant. In Plant Archives. **2018**, 18(1), 357–364.
[3] Dianat, M. et al. Protective effects of crocin on hemodynamic parameters and infarct size in comparison with vitamin e after ischemia reperfusion in isolated rat hearts. In Planta Med. **2014**, 80(5), 393–398.
[4] Golmohammadzadeh, S. et al. Does Saffron Have Antisolar and Moisturizing Effects?. Iran. J. Pharm. Res. **2010**, 9(2), 133–140.

ANTIRADIKÁLOVÝ ÚČINOK PRCHAVÝCH OLEJOV

Aneta Kabatierová, Silvia Martiniaková, Aneta Ácsová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.

xkabatierova@stuba.sk

Úvod

Predčasné starnutie pleti je v dnešnej dobe čoraz väčším problémom, ktorý trápi nielen ženy, ale aj mužov. Je spôsobené mnohými negatívnymi vplyvmi, no najviac sa táto problematika spája s voľnými radikálmi, ktorých nadmerné pôsobenie vytvára oxidačný stres. Výsledkom dlhodobého pôsobenia oxidačného stresu na kožu je poškodzovanie buniek v koži, hlavne fibroblastov, čím koža veľmi skoro stráca svoju pružnosť a pevnosť, javí sa sivastá, objavujú sa kruhy pod očami, hlboké vrásky, nadobúda suchý kožovitý povrch, nepravidelnú pigmentáciu a môžu sa objavovať rôzne výrastky. Naviac sa znižuje povrchový kontakt medzi epidermou a dermou, čím dochádza k poklesu prívodu živín do bazálnej vrstvy keratinocytov a poklesu inervácie [1, 2]. Práve kvôli mnohým problémom vyskytujúcich sa v spojitosti s voľnými radikálmi, vedecký výskum hľadá látky s vysokým antioxidačným a nízkym toxickým účinkom, ktoré by bolo možné používať v kozmetike, potravinárstve a medicíne. Jednými z nich sa javia byť aj prchavé oleje, ktoré individuálne alebo v zmesi majú potenciál brániť preniku voľných radikálov do kože, či vlasov a chrániť tak organizmus človeka pred oxidačným stresom [3]. Z dôvodu aktuálnosti problematiky voľných radikálov, antioxidantov a esenciálnych olejov v dnešnej dobe, bola experimentálna časť zameraná na povedomie spotrebiteľskej verejnosti v tejto sfére.

Experimentálna časť

Hlavným cieľom experimentálnej časti bolo uskutočnenie prieskumu o povedomí spotrebiteľskej verejnosti ohľadom oxidačného stresu, antioxidantov a esenciálnych olejov. Následne, na základe získaných odpovedí, vyhodnotiť možnosti zlepšenia osvety v záujme ochrany ich zdravia. Prieskum bol realizovaný vo forme elektronického dotazníka, vyhotoveného cez platformu Google, ktorý obsahoval 24 otázok.

Skúmaným objektom v našom prípade bola vzorka 150 respondentov, prevažne mladej generácie, na území Slovenskej republiky. Niektoré otázky boli uzatvorené (možnosť označiť jednu alebo viac ponúkaných odpovedí), iné boli otvorené s možnosťou dopísania odpovede respondentom. Dotazník sme rozdistribuovali prostredníctvom sociálnej siete Facebook. Výsledky dotazníka sme spracovali formou výsekových diagramov a zhodnotili slovne.

Výsledky a diskusia

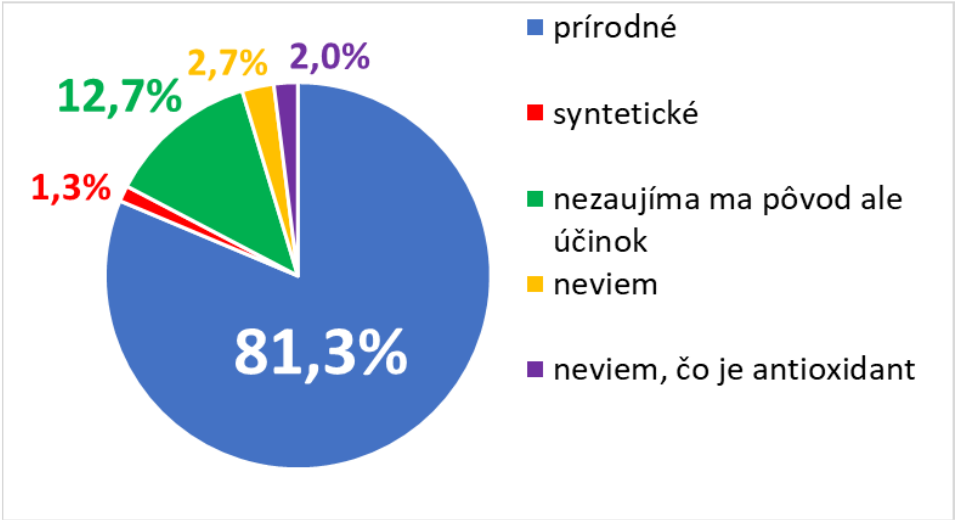
Výsledky získané z odpovedí respondentov boli vyhodnotené percentuálnou hodnotou, prípadne číselnou z počtu respondentov.

Prvá časť dotazníka bola zameraná na oxidačný stres, z ktorej vyplynulo, že tento pojem je pre viac než polovicu respondentov neznámy a viac než 68% nevie, čo znamená. Len 40% vie, že je spôsobený voľnými radikálmi a až 66 % respondentov uviedlo, že nevie o riziku nádorových ochorení spojených s oxidačným stresom. Konkrétne 59,3 % respondentov označilo možnosť, že za

predčasné starnutie môže oxidačný stres. Môžeme sa domnievať, že takýto výsledok zodpovedá mnohým kozmetickým kampaniam a záujmu populácie predchádzať starnutiu.

V druhej časti zameranej na antioxidanty a voľné radikály sa väčšina respondentov vyjadrila, že sa stretla s týmito pojmami, no len 56,7% vie, čo znamená voľný radikál a 11,3% respondentov presne nevie, čo znamená antioxidant. Pri výbere antioxidačne pôsobiacich látok, bola v Grafe 1 znázornená väčšinová preferencia práve prírodných, než syntetických, či už kvôli informovanosti o možných škodlivých účinkoch syntetických antioxidantov alebo kvôli trendu „prírodných" ingrediencií v kozmetike a potravinách. Pri otázke, či respondenti poznajú nejaké antioxidanty sa až 34% vyjadrilo, že žiadne nepozná a na základe odpovedí vyplýva, že väčšina vie, v akých produktoch sa antioxidanty nachádzajú. Dá sa predpokladať, že 30% respondentov, ktorí spomenuli konkrétne antioxidanty, sú vzdelaní v danej problematike. Zarážajúci výsledok sme získali v otázke cieleného vyberania si kozmetiky s antioxidantmi, kde si ju cielene vyberá len 8 respondentov, väčšina obsah antioxidantov nesleduje, no 23,3% by si radšej kúpila produkt, na ktorého obale je informácia o antioxidačnom účinku.

Tretia časť zameraná na esenciálne oleje priniesla výsledky, že len 39,3 % respondentov počulo o antioxidačných účinkoch, avšak 59,3 % počulo o ochranných účinkoch. Percentuálny rozdiel 20 %, môže byť spôsobený nedostatkom odborných informácií. Je však dôležité podotknúť, že až 56 % respondentov nepoužíva esenciálne oleje.



Graf 1 Odpovede na otázku č. 15: Ak by ste mali na výber, ktoré antioxidačne pôsobiace látky by ste používali vo forme výživových doplnkov/ kozmetiky

Záver

Napriek tomu, že sú prchavé oleje veľmi vzácnou ingredienciou a dajú sa rôzne využívať v prospech jednotlivca, mnoho ľudí ich nepozná a nerozumie presne problematike ich účinku. Cieľom experimentálnej časti tejto práce bolo poukázať na povedomie ľudí o oxidačnom strese, esenciálnych olejoch a ich ochranných účinkoch prostredníctvom dotazníka. Z odpovedí vyplýva, že mnoho ľudí nepozná a nevyužíva esenciálne oleje a takmer polovica respondentov nerozumie problematike oxidačného stresu, voľných radikálov a ich rizík. Vhodným riešením do budúcna by mohlo byť uvádzanie stručných informácii na obalové materiály alebo do reklám, vzhľadom na vyjadrenú preferenciu prírodných antioxidantov v kozmetike a výživových doplnkoch, a tým zvýšiť povedomie o ich ochranných účinkoch. Na základe výsledkov môžeme skonštatovať, že týmto spôsobom vieme ovplyvniť časť spotrebiteľov a motivovať ich ku kritickému vyberaniu si kozmetických a výživových doplnkov, či potravín.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantu VEGA č. 2/0136/20, projektu APVV č. 16-0088 a Programu podpory Mladých výskumníkov STU VEFARO č. 1846.

Literatúra

[1] Widmer, R.; Ziaja I. and Grune, T. Protein oxidation and degradation during aging: role in skin aging and neurodegeneration. Free Radical Res. **2006**, 40(12), 1259–1268.
[2] Puizina-Ivic, N. Skin aging. Acta Dermatovenerologica Alpina Panonica Et Adriatica. **2008**, 17(2), 47.
[3] Mimica-Dukić, N.; Orčić D.; Lesjak M. and Šibul, F. Essential oils as powerful antioxidants: Misconception or scientific fact? V: Medicinal and Aromatic Crops: Production, Phytochemistry, and Utilization In book: *Medicinal and Aromatic Crops: Production, Phytochemistry, and Utilization*. **2016**, 187–208.

ANTIMIKROBIÁLNE VLASTNOSTI LAKTOFERÍNU

Karolína Vaľková; Mária Greifová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 2101/9, 812 37, Oddelenie potravinárskej technológie

valkova.karolina667@gmail.com

Abstrakt

Predložená práca je zameraná na priblíženie poznatkov o pôsobení laktoferínu na mikroorganizmy. Zahŕňa informácie o jeho výskyte a možných klinických prínosoch. V práci sú v tabuľkovej forme zhrnuté druhy mikroorganizmov, voči ktorým laktoferín preukázal účinky, a taktiež akým spôsobom ich dokázal ovplyvniť v závislosti od spôsobu užívania laktoferínu. Dôraz sa kladie aj na konkrétny druh, či už ide o ľudský laktoferín, hovädzí laktoferín, prípadne o jeho frakcie. Opísané sú aj mechanizmy pôsobenia laktoferínu na mikroorganizmy.

Úvod

Mnohí z nás ani nevedia, že laktoferín je dôležitou súčasťou nášho organizmu. Jeho dôležitosť spočíva najmä pri budovaní imunitného systému jedinca už od narodenia. Okrem telesných tekutín ako sú slzy a sliny sa laktoferín nachádza vo veľkej miere v materskom mlieku. Obzvlášť v mledzive tzv. prvom mlieku, ktoré sa začína tvoriť v mliečnych žľazách cicavcov už pred pôrodom, ale aj počas prvých dní po pôrode. Známy je vďaka schopnosti viazať železo, čím výrazne prispieva v boji proti mikroorganizmom, ktoré potrebujú železo na svoje množenie. Okrem iného sa považuje aj za dôležitú súčasť terapeutického a nutraceutického priemyslu.
Cieľom práce je na základe poznatkov z relevantných zdrojov opísať vlastnosti a aktivitu laktoferínu, ktorú vykazuje voči baktériám, mikroskopickým vláknitým hubám, kvasinkám, vírusom a parazitom. Pozornosť je venovaná mechanizmom pôsobenia laktoferínu na tieto mikroorganizmy a tiež konkrétnym druhom voči ktorým prejavil pozitívne účinky.

Záver

V predloženej práci rešeršného charakteru sa spracovali literárne poznatky týkajúce sa antimikrobiálnych vlastností laktoferínu. Aby bol čitateľ lepšie oboznámený s mechanizmom pôsobenia laktoferínu na mikroorganizmy, boli opísané aj základné charakteristiky a štrukturálne zloženie laktoferínu.
V práci boli spomenuté pokusy, v ktorých sa porovnával účinok laktoferínu na ochorenie v závislosti od frekvencie jeho užívania subjektom. Ukázalo sa, že konzumácia výrobkov obsahujúcich laktoferín 2 až 3 krát za týždeň stačila natoľko, že dokázala úplne eliminovať ochorenie u subjektov, ktoré boli pozitívne na norovírus. V tabuľkách sa prehľadne uviedli dávky laktoferínu IC50, ktoré inhibujú rast mikroorganizmu o 50%. Ako ukázali výsledky, tak v nadmernej väčšine boli tieto dávky účinné a dokázali inhibovať rast vírusu *in vitro*, prípadne spomaliť vstup vírusu do buniek hostiteľa. Tiež sa ukázali účinné v prípade inhibície cytopatického účinku, čo znamená že sa dokázalo zamedziť narušeniu niektorých dejov prebiehajúcich v bunkách. V práci sa uviedli ďalej účinky laktoferínu, ktorý sa podával subjektu perorálne. V tomto prípade sa opäť prejavili pozitívne účinky v boji proti bežným vírusovým ochoreniam. Príkladom je redukcia príznakov nachladnutia, prípadne kratšie trvanie príznakov.

Účinky laktoferínu sa intenzívne študovali v posledných desaťročiach a dodnes sa nimi zaoberajú mnohé štúdie. Snažia sa prísť na formu spracovania látky, ktorá by mohla byť podávaná pacientom, aby sa splnil požadovaný účinok. Doposiaľ neboli zaznamenané nepriaznivé účinky jeho užívania. Laktoferín vykazuje veľkú perspektívu v medicínskej oblasti na liečbu a prevenciu mnohých chorôb. Keďže dokáže potláčať produkciu zápalových cytokínov, mohol by byť v budúcnosti potenciálnou liečbou a prevenciou proti vírusu COVID-19, ktorý je charakterizovaný zvýšením cytokínov (IL-6, TNF-α) a ferritínu, a zároveň aktuálnym celosvetovým problémom.

OSUD MYKOTOXINŮ V PRŮBĚHU SLADOVNICKÉ A PIVOVARNICKÉ TECHNOLOGIE

Magdaléna Juziková

Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologické v Praze

juzikovm@vscht.cz

Mykotoxiny, toxické sekundární metabolity mikroskopických vláknitých hub, představují jedny z hlavních kontaminantů potravin. Řada mykotoxinů vykazuje značnou stabilitu během technologického zpracování, mohou tedy přecházet z kontaminovaných potravinářských surovin až do finálních produktů. Takovým produktem je i pivo, u kterého je nejčastěji sledován přestup trichothecenových mykotoxinů, zejména deoxynivalenolu (DON), z kontaminovaného ječmene. Cílem této práce bylo zhodnocení osudu mykotoxinů méně prostudovaných než DON během celého procesu sladovnictví a pivovarnictví. Pro účely studie byl použit uměle infikovaný ječmen (inokulace Fusarium sporotrichioides), obsahující fusariové mykotoxiny nivalenol, neosolaniol, T-2 a HT-2 toxin, dále enniatiny, beauvericin a alternáriové mykotoxiny. Obsah mykotoxinů v ječmeni a (mezi)produktech sladařství a pivovarnictví byl stanoven pomocí ultra-účinné kapalinové chromatografie a tandemové vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrie (U-HPLC-HRMS/MS). V (mezi)produktech jednotlivých technologií byl pozorován nárůst i pokles mykotoxinů, a to v závislosti na jejich termostabilitě, polaritě a vzniku či degradaci modifikovaných forem. V celkové bilanci došlo u všech sledovaných mykotoxinů k poklesu jejich obsahu v pivu oproti vstupnímu ječmeni.

ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ VÝSKYTU HISTAMÍNU V POTRAVINÁCH

Magdaléna Takáčová a Zlatica Kohajdová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.

xtakacovam1@stuba.sk

Úvod

Biogénne amíny špecifikujeme ako dusíkaté zásadité organické látky, ktoré môžu pochádzať z dvoch zdrojov: sú súčasťou biogénnych štruktúr, alebo vznikajú v potravinách prostredníctvom dekarboxylačnej aktivity mikroorganizmov pri procesoch zrenia a fermentácie potravín a nápojov. V prípade väčšej konzumácie potravín, v ktorých sú obsiahnuté biogénne amíny, môže dôjsť k nežiadúcim účinkom v tele konzumenta [1, 2, 3].

Cieľom mojej práce bolo poukázať na zvýšenú hladinu jedného z najdiskutovanejších biogénnych amínov v súčasnosti – histamínu vo vybraných potravinách a nájsť súvislosť so zdravotnými rizikami, ktoré tieto produkty pre spotrebiteľa predstavujú.

Výsledky a diskusia

V predkladanej práci bol rozpracovaný výskyt histamínu v nasledujúcich potravinách: ryby, mliečne výrobky, alkoholické nápoje, saláma a kvasená kapusta. Na základe veľkého množstva intoxikácií pri rybích produktoch spojených s histamínom prijala EÚ nariadenie, ktoré vymedzuje hodnoty histamínu u rýb na 200 $mg.kg^{-1}$ a u rybích produktov na 400 $mg.kg^{-1}$. Pri konzumácii rýb a rybích produktov by sme mali dbať na zvýšenú hygienu pri ich výbere, konzumácii a skladovaní. Pri kombinácii rýb spolu s alkoholickými nápojmi sa výrazne urýchľuje proces intoxikácie, okrem toho sa u rýb tvoria biogénne amíny ako sú kadaverín a putrescín, ktoré majú za následok zosilnenie účinku histamínu. Zaujímavým protikladným zistením bolo, že obsah histamínu vo vínach nemá vplyv na patologické symptómy u konzumentov a nesúvisí tak priamo so vznikom a prejavmi histamínovej intolerancie. V prípade nežiaducich symptómov po požití vína by sa malo ale skôr uvažovať o alergii na alkohol ako o histamínovej intolerancii [5, 6, 7, 10].

Biogénne amíny sú taktiež ukazovateľmi čerstvosti potravín a sú pre človeka dôležité z hľadiska ich fyziologických, farmakologických a biologických účinkov. Na základe vedecky odborne podloženej literatúry som došla k záveru, že histamínová intolerancia (HIT) môže byť zapríčinená nedostatočnou aktivitou a zníženou hladinou enzýmu diaminooxidázy, ako dôsledok konzumácie takýchto potravín. Priebeh HIT závisí od množstva prijatého degradovaného histidínu prostredníctvom potravín ako sú syry, alkoholické nápoje, fermentované potraviny [4, 5].

Je dôležité poznamenať, že HIT nie je potravinová alergia. HIT sa u ľudí prejavuje v podobe tráviacich, kožných a neurologických príznakov. Z mojej literárnej rešerše vyplynul pútavý fakt, že nervozita, nespavosť, depresia, panická porucha a bolestivá menštruácia sú ďalšími chronickými príznakmi objavujúcimi sa v spojitosti s HIT [4, 9].

Ak by sme chceli zovšeobecniť toxicitu histamínom, pre zdravých jedincov je 10 mg hranica znesiteľnosti. Hodnota 100 mg už predstavuje strednú toxicitu a 1000 mg je vysoká toxicita, ktorá

môže vyvolať anafylaktický šok. Príznaky, ktoré sú spájané s histamínovou intoleranciou môžu poukazovať na nesúlad v organizme v dôsledku iných, aj závažnejších ochorení [3].

Záver

Ak je jedincovi diagnostikovaná histamínová intolerancia, odporučila by som aplikovanie antihistaminik a liečbu prostredníctvom nízkohistamínovej diéty. Je dôležité zvýšiť príjem vitamínu B_6, vitamínu C a Zn. Na základe získaných vedecky overených poznatkov je vhodné pri nízkohistamínovej diéte konzumovať potraviny s inhibičným účinkom na vyplavenie histamínu z mastocytov. Navrhované potraviny a koreniny sú: cibuľa, cesnak, broskyňa, jablko, tymian, estragón, žihľava. Pri akejkoľvek potravinovej intolerancii je potrebné kontrolovať konzumáciu potravín a nájsť spojitosť s negatívnymi prejavmi a konzultovať symptómy s lekárom. Pri samodiagnostikovaní HIT hrozí nesprávne určenie diagnózy a zbytočné eliminovanie histamínu z potravín zo subjektívnych dôvodov. Netreba ale zabúdať na dôležité prínosy histamínu v organizme pri imunologických, regulačných a obranných reakciách [5, 8, 9].

Literatúra

[1] SLORACH, S.A., Histamine in Food. In: Histamine and Antagonists. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. **1991**, 511-520, 0171-2004.

[2] SILLA-SANTOS, M.H. Int. J. Food Microbiol. **1996,** 29, , 2-3, 213-231.

[3] KOHAJDOVÁ, Z. – KAROVIČOVÁ, J Bull. Potravin. Vysk. **2001**, 40, 2, 75-89.

[4] ČUBOŇ, J. – HAŠČÍK, P. – HLEBA, L. – CVIKOVÁ, P. – PAVELEKOVÁ, A. – TKÁČOVÁ, J. – LOPAŠOVSKÝ, Ľ. 2020. SciCell Magazín [online]. **2020**, [cit.2020-02-10]. Dostupné na internete: <http://www.scicell.org/2019/01/30/biogenne-aminy/>. 2585-9137.

[5] MAINTZ, L. – NOVAK, N. Am. J. Clin. Nutr. **2007**, 85, 5, 1185-1196.

[6] BUŇKOVÁ, L. – ADAMCOVÁ, G. – HUDCOVÁ, K. – VELICHOVÁ, H. – PACHLOVÁ, V. – LORENCOVÁ, E. – BUŇKA, F. Food Chem. **2013**, 141, 1, 548-551.

[7] KANNY, G. – GERBAUX, V. – OLSZEWSKI, A. – FRÉMONT, S. – EMPEREUR, F. – NABET, F. – CABANIS, J.C. – MONERET-VAUTRIN, D.A. J. Allergy Clin. Immunol. **2001**, 107, 2, 375- 378.

[8] HÖGBERG, B. – UVNÄS, B. Acta Physiol. Scand. **1958**, 44, 2, 157-162.

[9] KOVACOVA-HANUSKOVA, E. – BUDAY, T. – GAVLIAKOVA, S. – PLEVKOVA, J. Allergol. Immunopathol. **2015**, 43, 5, 498–506.

[10] Nariadenie Komisie (EÚ) č. 1019/2013 z 23. októbra 2013, ktorým sa mení príloha I k nariadeniu (ES) č. 2073/2005, pokiaľ ide o histamín v produktoch rybolovu, 2013.

VARIABILITA RASTU IZOLÁTOV *S. AUREUS*

Szigetiová A., Kvočiková K., Medveďová A.

Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

a.szigetiova@gmail.com

S. aureus je najvýznamnejším patogénom rodu *Staphylococcus*, pričom jeho bunky sú grampozitívne, nesporujúce, nepohyblivé, katalázo-pozitívne, fakultatívne anaeróbne koky zoskupené do strapcovitých tvarov, s respiračným aj fermentačným metabolizmom. Dokážu rásť pri 19 % NaCl v prostredí, a_{vmin} je 0,83-0,86. Optimálna teplota rastu je pri 30-37 °C, odoláva chladu, zohriatie nad teplotu 60 °C neprežíva. Jeho charakteristickou črtou je, že môže produkovať až 23 rôznych termostabilných enterotoxínov (SEA-SEV), ktoré prežívajú aj var pri 100 °C počas 20 minút. Tie sú pôvodcami stafylokokovej alimentárnej enterotoxikózy, ktorá nastáva po požití kontaminovanej potravy, kde sa baktéria pomnožila, pričom vyprodukovala dostatočné koncentrácie toxínov. *S. aureus* sa vyskytuje všade okolo nás, vo vzduchu, prachu, vode. Je súčasť mikrobioty nosnej a ústnej dutiny zvierat i ľudí. Často sa nachádza na koži, kožných rankách a odreninách. Infekcia sa môže prenášať rukami alebo kvapôčkovou formou (ŠVPS, 2020; Valík a Prachar, 2009; Görner a Valík, 2004).

Materiál a metódy:

V práci bola sledovaná dynamika rastu 23 izolátov *S. aureus*, ktoré pochádzali zo surového mlieka, mliečnych výrobkov a animálnych vzoriek. Izoláty boli uchovávané v BHI bujóne (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Nemecko) pri 6 °C. Na inokuláciu do 300 ml pred-temperovaného GTK bujónu (Sigma-Aldruch, Darmstadt, Nemecko) bola použitá 24 h kultúra vyrastená v BHI bujóne pri 37 °C. Následne bola zriedená a potrebné množstvo bolo inokulované do rastového média tak, aby počiatočná koncentrácia buniek bola 10^3 KTJ/ml. Následná inkubácia prebiehala pri 15 °C, pričom vo vopred stanovených časových intervaloch boli stanovené aktuálne počty izolátov *S. aureus* na GTK agare (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Nemecko) podľa STN EN ISO 4833-1. Zo získaných počtov bola zostrojená rastová čiara a prislúchajúce rastové údaje boli vypočítané pomocou D-modelu (Baranyi a Roberts, 1994).

Výsledky a diskusia:

Cieľom práce bolo popísať dynamiku rastu a definovať variabilitu rastových parametrov. Dosiahnuté výsledky rastových parametrov 23 izolátov sú prehľadne zhrnuté spolu so základnými štatistickými ukazovateľmi v tab. 1.

Priemerný počiatočný počet buniek v inokulu (*N*inok) sa pohyboval v rozmedzí 1,30 až 3,65 log KTJ/ml, pričom tieto počty boli dosahované s chybou 19 %. Priemerná hodnota lag fázy (*lag*) bola 8,6 ±23,0 h, čo dokumentuje, že izoláty pochádzajúce z rôzneho prostredia (surové mlieko, mliečne výrobky alebo pochádzajúce od zvierat) potrebujú rozdielne dlhý čas na prispôsobenie sa novému prostrediu. Izoláty sa množili priemernou rýchlosťou *Gr* = 0,059 ±0,021 log KTJ/ml.h (*vk* = 36,3 %), čomu odpovedá priemerný čas zdvojenia t_d = 5,9 ±1,6 h. Priemerne dosiahli všetky izoláty stacionárnu fázu v priebehu takmer 11 dní, pričom najrýchlejšie sa rast skončil do 5 dní u izolátu 9V1. Táto skutočnosť ale nemala vplyv na konečnú denzitu v stacionárnej fáze, ktorá dosahovala úroveň N_{max} = 8,38 ±0,44 log KTJ/ml (*vk* = 5,2 %).

Pri porovnaní rastových údajov 23 izolátov s údajmi publikovanými na základe predchádzajúcich prác možno konštatovať, že priemerná hodnota rastovej rýchlosti, ktorú uvádza

Bajúsová a kol. (2006) (G_r = 0,067 ±0,005 log KTJ/ml.h) bola o 13,6 % vyššia ako hodnota rastových rýchlostí nami sledovaných izolátov, rovnako ako v prípade hodnôt Horváthovej (2011), ktorá uviedla priemernú hodnotu rastovej rýchlosti G_r = 0,071 ±0,011 log KTJ/ml.h, sa hodnota rastovej rýchlosti líšila o 20,3 %.

Nami zistená hodnota priemernej dĺžky lag fázy bola o 5,7 h kratšia ako hodnota uvedená Bajúsovou a kol. (2006). Rovnako je kratšia aj v prípade porovnania s priemernou dĺžkou lag fázy uvedenou Horváthovou (2011), kde rozdiel v porovnaní s našou hodnotou bol 5,2 h. Uvedené skutočnosti možno vysvetliť tým, že hodnoty rastových parametrov izolátov *S. aureus* od Bajúsovej a kol. (2006) a Horváthovej (2011) boli vykonávané v mlieku a nie v GTK bujóne.

Tab. 1: Priemerné hodnoty rastových parametrov 23 izolátov *S. aureus* v GTK bujóne pri 15 °C

	Gr [log KTJ/ml.h]	*lag* [h]	N_0 [log KTJ/ml]	N_{max} [log KTJ/ml]	*Ninok* [log KTJ/ml]	t_d [h]
priemer	0,059	8,6	2,75	8,38	2,76	5,9
sd	0,021	23,0	0,54	0,44	0,53	1,6
min	0,029	0,0	1,32	6,99	1,30	2,1
max	0,151	88,4	3,51	9,33	3,65	10,8
vk	36,3	266,0	19,7	5,2	19,0	27,7

Záver:

Hoci *S. aureus* možno nájsť u zvierat, ktoré sú zdrojom surovín na výrobu potravín a v surových potravinách, ľudia sú považovaní za hlavný rezervoár tohto patogénu, pričom jeho nosičom môžu byť aj zdraví ľudia. Potraviny sa môžu počas prípravy kontaminovať, ak s potravinami manipuluje nosič *S. aureus* a ten sa do potravín prenáša priamym kontaktom s kontaminovanou pokožkou alebo kašľom a kýchaním, následkom čoho môže dochádzať k alimentárnym ochoreniam.

Na základe dosiahnutých výsledkov možno zhrnúť, že priemerná hodnota rastovej rýchlosti izolátov bola *Gr* = 0,059 ±0,021 log KTJ/ml.h (*vk* = 36,3 %), pričom najpomalšie rástol izolát K76 (*Gr* = 0,029 log KTJ/ml.h) a najrýchlejšie izolát K88 (*Gr* = 0,151 log KTJ/ml.h), čo môžeme pripisovať širokej variabilite izolátov *S. aureus*. U 11 izolátov nebola pozorovaná lag fáza, čo poukazuje na ich rýchlu adaptabilitu na nové prostredie. Na základe vypočítaných hodnôt variačného koeficienta (s výnimkou pri lag fáze) možno konštatovať, že napriek odlišnému pôvodu jednotlivých izolátov, vplyvu manipulácie s inokulom, ale aj samotného kultivačného zrieďovacieho stanovenia, sme zaznamenali len minimálne rozdiely v rastových parametroch.

Poďakovanie

Práca bola podporená grantom VEGA 1/0532/18 a VEGA 1/0096/17.

Literatúra

[1] BAJÚSOVÁ, B. - VALÍK, Ľ. - LIPTÁKOVÁ, D. - MEDVEĎOVÁ, A. Rastové parametre kmeňov *Staphylococcus aureus* izolovaných z ovčieho mlieka a hrudkového syra. In *Zborník z odborného seminára Mléko a Sýry*, **2006**, s. 115-119.

[2] Baranyi J., Roberts T. A.: A dynamic approach to predicting bacterial growth in food. In *International Journal of Food Microbiology*, **1994**, vol. 23, 277-294.

[3] Görner, F. - Valík, Ľ.: Aplikovaná mikrobiológia požívatín. 1. vyd. Bratislava: Malé centrum, **2004**. 528s.

[4] HORVÁTHOVÁ, Z. Dynamika rastu izolátov *S. aureus* z mliečnych produktov a prieskum tvorby enterotoxínov. Diplomová práca, STU FCHPT Bratislava, **2011**, 68 s.

[5] 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.

[6] <https://www.svps.sk/potraviny/info_Stafylococcus_aureus.asp>. [Cit. 2020-9-27]

REZISTENCIA KOLIFORMNÝCH BAKTÉRIÍ U DOMÁCICH MILÁČIKOV A ICH MAJITEĽOV

Alena Dobiašová, Monika Krahulcová, Lucia Bírošová

Ústav potravinárstva a výživy, FCHPT STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava

Abstrakt: Mikrobiálna rezistencia voči antibiotikám je celosvetový problém. Netýka sa len zdravotníckych zariadení, komunity, ale aj životného prostredia. Cieľom našej práce bol monitoring a porovnanie výskytu koliformných baktérií rezistentných voči antibiotikám a charakterizácia vybraných rezistentných izolátov črevnej mikrobioty ľudí a ich domácich miláčikov (psov a mačiek). Monitoring sa vykonal na vzorkách stolice 10 domácich zvierat a ich majiteľov. Rezistencia bola sledovaná voči rôznym antibiotikám (ampicilin, gentamicin, ciprofloxacin, chloramfenikol, tetracyklin), ktoré sa použili v koncentráciách udávanými hranice rezistencie noriem EUCAST a CLSI. Osemdesiat percent vzoriek obsahovalo rezistentné baktérie, pričom rezistenty boli vždy pozorované u zvieraťa a súčasne aj majiteľa. Zo 136 rezistentných izolátov bolo 130 identifikovaných ako *Escherichia coli* a 6 kmeňov ako *Klebsiella pneumoniae*. Ako faktor patogenity sa sledovala tvorba biofilmu, ktorý hrá dôležitú úlohu pri prežití baktérií v nepriaznivých podmienkach. Až 38 % izolátov vykazovalo silnú schopnosť tvorby biofilmu a 58 % izolátov vykazovalo strednú schopnosť tvorby biofilmu. V rámci rezistencie sa sledovala multirezistencia (MDR), ktorá bola zistená pri 30 izolátoch, z ktorých väčšina pochádzala z dvoch pôvodných analyzovaných vzoriek – od jedného majiteľa, ktorý sa liečil na cukrovku a jednoročnej fenky od iného majiteľa. Ani v jednom z izolátov nebola zaznamenaná nadprodukcia efluxných púmp, ako jeden z mechanizmov, ktoré prispievajú k multirezistencii. Baktérie rezistentné voči antibiotikám sa môžu vyskytovať aj u zdravých ľudí, rovnako ako u zvierat. Výsledky práce poukazujú na súvislosť medzi rezistenciou voči antibiotikám u domácich zvierat a ich majiteľov.

Kľúčové slová: črevná mikrobiota, rezistencia voči antibiotikám, majiteľ, pes, mačka

Poďakovanie: Táto práca vznikla s podporou projektov APVV-16–0171, VEGA 1/0096/17 a ITMS 26230120006

SORPTION ISOTHERMS OF SHELLED AND UNSHELLED CHILGOZA PINE NUTS AT DIFFERENT TEMPERATURES

Ing. Khalid Nayab, prof. Ing. Ľubomir Valík, PhD.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave

khalid_nayab@yahoo.com

Pine nuts are the edible seeds of pines (family Pinaceae, genus Pinus) with both nutritional and medicinal importances. It's nutritional and health effects have been studied in both ancient times and in modern scientific era. Most of its species are used locally, while Pinus pinea, Pinus koraiensis and Pinus gerardiana are important in international trade. A static gravimetric method was used to describe sorption isotherm of pine nut species, P. gerardiana, at three different temperature of 15°C, 25°C and 40°C. Hysteresis effect was also determined for shelled and unshelled samples, which was more in case of unshelled samples. GAB and Peleg models showed best fit to the experimental data, while Hailwood, modified Halsey and Oswin models also fitted well the experimental data.

Riadenie procesov podporené informačnými technológiami

CONTROL SYSTEM FOR AN AUTONOMOUS RACECAR

Marek Boháč

Department of Control Engineering, Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University in Prague, Prague, Czech Republic

bohacm11@fel.cvut.cz

Introduction

In 2017, the Formula Student competition defined a new category of driverless vehicles. In the competition, teams of students design and create an autonomous racing car. This work describes the design and implementation of the first control system designed for the first autonomous racecar of the team eForce Driverless. The main focus of this work is to design a fully functional system for the competition. The system does not aim to be optimal.

System description

The first part of the described system is the path planner. The track is marked with four types of cones. Two different types are used for each side. The path planning algorithm is an interative algorithm. At each step, a new pair of cones closest to the last waypoint is chosen. The center of the pair is then used as the following waypoint. The resulting path is an approximation of the centerline.

Speed reference is based on the single-track model of the vehicle to simulating the dynamics of the car. Tires are modeled using the Pacejka Magic Formula [1]. Speed reference is generated for each point using a two-pass algorithm [2]. The generator makes two passes through the path. The first pass starts at the end of the path. It determines speed for every previous point as the minimum of maximum cornering speed and the maximum speed for the car to safely decelerate to the current point. The second pass goes through the path in a forward direction, and it can only lower speeds from the previous pass. At each point, it is determined if the speed in the following point is kept or it is lowered so that the car can safely accelerate to that point. This method is maximizing tire traction by reaching the limit of Kamm's circle at each point.

Trajectory tracking or control system is divided into two parts according to the axis in which the system acts. These categories are longitudinal and lateral control. Already existing algorithms are implemented for both.

For the lateral control, geometrically based laws acting as feedback control are used. These laws were named after vehicle, where it was first used Stanley Control Laws [3]. In the simplified version, two main errors are used. Crosstrack error which is distance of the vehicle from the trajectory and heading error which is difference between car heading and tangent of the trajectory. Extended laws also use car's angular velocity and curvature of the trajectory, which acts as feedforward control.

Longitudinal control is done using a combination of feedforward control and feedback PI regulator. The acceleration calculated by the speed reference generator is used for the feedforward control. The speed referenced is used for the feedback controller to ensure reference tracking in the real-world conditions with disturbances.

System implementation and experiments

The system, as described in the previous section, was implemented using Robot Operating System (ROS) framework. ROS was chosen for its ability to develop independent parts of codes (packages) and simple deployment on any used platform.

The validation was done using three different platforms. The first platform was a simulator programed in ROS. The second was a simulator developed for competition Formula Student Online

(FSO). The third platform used for the testing was an RC car rebuilt for testing of algorithms for autonomous vehicles with similar equipment as the final platform (formula) should have.

The simulator developed in ROS implemented a simple single-track model. The main goal of the system was to validate system operation in the closed loop (software-in-the-loop testing). The simulator also implemented several disturbances to the measurements to ensure the robustness of the system. Pre-tuned controllers were used in the following tests.

Formula Student Driverless Simulator (FSDS) [4] is based on the Unreal Engine 5 with Microsoft AirSim plugin. The simulator tested the full autonomous system, including perception, which was not tested in the former simulator. The system was proven working in the simulator.

Final tests in the real-world were not done using the completely same system used in the previous simulators. As found out experimentally, the inertial measurement unit used on the car was not accurate when measuring angular velocity, so the simplified version of the Stanley Control Laws was used. However, this was the only change to the system, and it was caused by the hardware which could be improved. The system was proven working successfully. It was able to finish all laps and all experiments were repeated successfully.

Subscale platform used for experiments

Results

- 4th place in FSO competition
- Experiments with real subscale platform
- Pre-tuned system ready for deployment on autonomous formula

Conclusions

The main goal was reached. However, the system must be improved to be fully competitive. Namely, the path planning algorithm should find a racetrack instead of a centerline. Trajectory tracking algorithms used one of the simplest algorithms. Using sensor fusion, the system could analyze model behavior and improve the results of the speed reference planning.

Results are considered a success. The concept was proven working, and it is sufficient to enter the competition. In FSO, the team placed fourth, which is a great success for the first season.

Literature

[1] Pacejka, H. B. Tire and Vehicle Dynamics. **2012**

[2] Filip, J. Trajectory Tracking for Autonomous Vehicles, Czech Technical University in Prague.

[3] Hoffmann, G. M.; Tomlin, C. J.; Montemerlo, M.; Thrun, S. Autonomous Automobile Trajectory Tracking for Off-Road Driving: Controller Design, Experimental Validation and Racing. In 2007 American Control Conference; IEEE, 2007.

[4] Formula-Student-Driverless-Simulator. https://github.com/FS-Driverless/Formula-Student-Driverless-Simulator (accessed on Oct 28, 2020)

Modelovanie chemicko-technologických procesov v prostredí gPROMS ModelBuilder

Tímea Mészárosová

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

xmeszarosovat@stuba.sk

Úvod

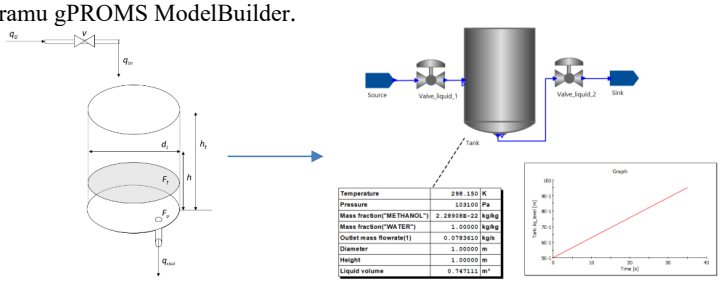
Účelom matematického modelovania procesov je získanie opisu, na ktorom vieme skúmať statické a dynamické vlastnosti uvažovaného procesu [1]. Na základe poznania vstupných, stavových a výstupných veličín procesu a jeho matematického modelu je možné určiť pomocou simulácie jeho správanie, ak sú známe jeho vstupy. Reálny proces môže byť opísaný teoretickým modelom, ktorý je odvodený s využitím fyzikálnych a chemických zákonov. Naším cieľom je oboznámiť sa s prostredím modelovacieho softvéru gPROMS ModelBuilder [2] a následne využiť tento softvér na modelovanie prietokového zásobníka kvapaliny. Po nadobudnutí nevyhnutných poznatkov o fyzikálnej stránke procesu je našou úlohou odvodiť a implementovať matematický model daného zásobníka do simulačného prostredia zvoleného programu.

Postup práce

Zaoberáme sa modelovaním zásobníka kvapaliny bez interakcie. Najprv sa zoznámime s prostredím spomínaného programu, ďalej ho využijeme na modelovanie vzorových príkladov. Následne modelujeme a implementujeme zásobník kvapaliny do programového prostredia. Na základe našich poznatkov o reálnom procese sa snažíme indikovať chyby a nedostatky modelu. Následne meníme parametre modelu tak aby sme nadobudli predstavu o ich vplyve v matematickom modeli. Taktiež využívame rozšírené platformy programu gPROMS ModelBuilder, vďaka ktorým máme aj iné alternatívy pri vyhodnotení grafov zásobníka kvapaliny.

Samotné prostredie je veľmi dobrou voľbou na modelovanie, simuláciu, validáciu a prípadne optimalizáciu či už matematických modelov alebo problémov chemicko-technologických procesov. Hlavnými výhodami tohto softvéru sú poskytnutie transparentného pracovného prostredia a zjednodušenie práce s komplexnými matematickými modelmi.

Nami zvolený model zásobníka predstavuje valcovú nádobu, do ktorej vstupuje kvapalina o prietoku q_0 a vyteká o prietoku q_{out}. Rýchlosť prúdenia kvapaliny regulujeme ventilom v, ktorým prejde kvapalina pred vstupom do zásobníka. Výšku hladiny h v zásobníku vieme regulovať pomocou vstupného a výstupného prietoku kvapaliny. Na spodnej stene zásobníka je otvor pre výtok kvapaliny z nádoby. Na obr. 1 je znázornený navrhnutý systém so zásobníkom kvapaliny v prostredí programu gPROMS ModelBuilder.



Obrázok 1: Zásobník kvapaliny - diagram (vľavo), grafický model v gPROMS ModelBuilder (vpravo)

Výsledky a diskusia

Pri modelovaní zásobníka kvapaliny postupujeme dvoma rôznymi spôsobmi. Model zásobníka si vytvoríme pomocou matematického modelovania ale spracujeme aj graficky pomocou vnorenej knižnice (Process Model Library), ktorá obsahuje predpripravené objekty (matematické modely) chemicko-technologických procesov. Obmedzením na výšku hladiny v zásobníku je výška samotného zásobníka, nakoľko nesmie dôjsť k pretečeniu daného zásobníka. Výsledkom riešenia danej problematiky je model zásobníka vytvorený v prostredí programu gPROMS ModelBuilder, ktorý predstavuje vhodnú náhradu za reálny zásobník s odpovedajúcimi parametrami.

Záver

Môžeme konštatovať, že sa nám podaril navrhnúť model, ktorý je adekvátnou alternatívou pre zvolený proces. Vďaka modelu vieme overiť jednotlivé zmeny procesu a možné nedostatky, bez toho aby sme museli vykonať zásahy do reálneho procesu. Taktiež môžeme usúdiť, že našu prácu uľahčil modelovací softvér gPROMS ModelBuilder, ktorý dostatočne rieši sofistikované problémy.

Naše poznatky, vďaka tomuto modelu, budeme uplatňovať hlavne pri navrhovaní modelu destilačnej kolóny, ktorú budeme validovať pomocou tohto programu. Následne budeme model destilačnej kolóny ladiť podľa technickej dokumentácie procesu a experimentálnych dát. Tým získame vhodnú (abstraktnú) náhradu za reálny proces, ktorá nám môže následne poslúžiť a indikáciu rôznych nedostatkov a chýb na reálnom procese.

Literatúra

[1] A. Mészáros, J. Danko, J. Mikleš, M. Bakošová; Základy automatizácie. 1.vyd. Bratislava: STU, 1997, 15, ISBN: 80-227-0940-9

[2] gPROMS ModelBuilder - Documentation. [online]. [cit. 2020-10-27]. Dostupné na internete: https://www.psenterprise.com/products/gproms/modelbuilder

KONŠTRUKCIA A PROGRAMOVANIE AUTONÓMNEHO VOZIDLA SO VŠESMEROVÝMI KOLESAMI

Monika Špaková

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

monika.spakova9@gmail.com

Cieľom tejto práce je skonštruovať komplexné robotické vozidlo s použitím všesmerových kolies, programovateľnej riadiacej jednotky EV3 a senzorov snímajúcich bezprostredné okolie robota. Výhodou všestranných kolies je možnosť zabezpečiť pohyb vozidla všetkými smermi.

Na riadenie inteligentnej kocky EV3 využijeme prostredie Simulink, kde pomocou ovládacieho logického nástroja Stateflow, budeme naše vozidlo riadiť. Vozidlo je možné ovládať manuálne pomocou diaľkového infračerveného ovládača a infračerveného senzora, ktorý dokáže detekovať, ktoré tlačidlo na ovládači je momentálne stlačené. Autonómne riadenie spočíva v obchádzaní prekážok na základe infračerveného senzora, ktorý využíva odrazené svetelné vlny od objektu, pre odhad vzdialenosti. S pomocou infračerveného senzora sa vozidlo dokáže efektívne vyhnúť prekážke, čo zabráni jeho zrážke. Vozidlo taktiež využíva pri parkovaní senzory ako infračervený a ultrazvukový snímač, ktorý dokáže merať vzdialenosť rozposielaním vysokofrekvenčných zvukových vĺn, a následne podľa toho ako dlho trvá kým sa vlna odrazí späť, meria vzdialenosť. Využitím týchto senzorov pri parkovaní, dokáže vozidlo povedať či vybrané miesto je vhodné pre zaparkovanie a následne zaparkovať.

Všesmerové kolesá poskytujú vysokú manévrovateľnosť, ktorá môže byť využitá, napríklad pri vyhľadávaní, záchranných misiách, vojenských aktivitách, banských operáciách, či robotických invalidných vozíkoch. Tiež sa bežne používa v robotike, kde sa vyžaduje vysoký stupeň manévrovateľnosti.

Literatúra

[1] Li, Y.; Dai, S.; Zhao, L.; Yan, X.; Shi, Y. Topological Design Methods for Mecanum Wheel Configurations of an Omnidirectional Mobile Robot. *Symmetry* **2019**, *11*, 1268.

[2] Adascalitei, F. and Doroftei, I., Practical Applications for Mobile Robots Based on Mecanum Wheels:A Systematic Survey, The Romanian Review Precision Mechanics, Optics & Mechatronics, **2011**,no. 40, pp. 21–29

[3] LEGO® MINDSTORMS® Education EV3 User Guide

BEZDOTYKOVÉ OVLÁDANIE ZARIADENÍ GESTAMI RÚK

Patrik Valábek

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

patrik@valabek.sk

Práca sa venuje rozpoznávaniu rôznych statických gest rúk v reálnom čase. Vytvorený program je naprogramovaný v jazyku Python a knižnicu OpenCV (Open Source Computer Vision Library). Prácu môžeme rozdeliť na tri hlavné časti a to rozpoznávanie ruky, tréning rozpoznávacieho algoritmu a vyobrazenie výsledkov v reálnom čase.

V prvej časti je potrebné pomocou web kamery zachytiť ruku užívateľa nehladiac na to čo sa nachádza v jej pozadí. Preto sme vybrali prístup, kde program zaznamená aktuálne pozadie a odfiltruje ho. Pomocou OpenCV sa zaznamenajú vlastnosti daného pozadia, ktoré sa následne odfiltrujú v maske. Každý ďalší objekt, ktorý sa dostane do tohto prostredia bude vedieť konkrétne zaznamenať. V našom prípade to bude ruka. Pomocou takéhoto spôsobu si vytvoríme databázu obrázkov, kde ruka bude znázorňovať rozličné gestá v rôznych vzdialenostiach od kamery.

Pre rozoznávanie gest použijeme algoritmus strojového učenia a to konkrétne konvolučné neurónové siete (CNN). CNN sú známe ako trieda neurónových sietí používaných ako nástroj počítačového videnia v oblastiach ako rozpoznávanie obrazu a klasifikácia. Implementácia neurónových sietí je realizovaná pomocou modulov Keras a TensorFlow.

V poslednej časti sa pokúsime túto informáciu o tom, aké gesto ukazujeme, previesť na konkrétnu činnosť na počítači. Akonáhle CNN dané gesto rozozná, vyšle príkaz do systému. Takýmto spôsobom sa pokúsime pomocou gest ovládať jednoduché procesy v počítači.

NÁVRH SOFTVÉROVÝCH SENZOROV

Bc. Darko Križan

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

xkrizand@stuba.sk

V automatizácií má veľký vplyv na efektivitu chemického priemyslu možnosť a prístup ku kvantifikovaniu informácií o procese. Existujú informácie, ktoré sú priamo dostupné a vieme ich kvantitatívne získať pomocou fyzických senzorov (teplota, tlak, atď.). Existujú však aj také, ktoré nevieme kvantifikovať poprípade náklady na ich získanie sú veľmi vysoké (koncentrácia produktu, stupeň zanášania zaradenia pri výmenníkoch tepla atď.). Takéto ťažko merateľné veličiny vieme úspešne odhadnúť interferenčnými softvérovými senzormi [1]. Cieľom tejto práce bude návrh softvérových senzorov, porovnanie rôznych metód na ich návrh a vyhodnotenie najlepšieho senzoru pre široký rozsah použiteľnosti.

Štruktúru softvérových interferenčných senzorov vieme zobraziť vo forme závislosti ťažko merateľných veličín *y* od ľahko merateľných veličín x_i.

$$y = \sum_{\forall i} a_i x_i + a_0 \tag{1}$$

Pričom a_i, a_0 definujeme ako parametre senzora.

Využitím optimalizačných znalostí vieme odhadnúť parametre senzora. Na tento výpočet sme používali metódu najmenších štvorcov,

$$\min_a \sum_{\forall j} \left(y_j{}^m - y_j\right)^2 = \min_a \sum_{\forall j} \left(y_j{}^m - \left(\sum_{\forall i} a_i x_{i,j} + a_0 \right) \right)^2 = \min_a \frac{1}{2} (y^m - Xa)^T (y^m - Xa) \tag{2}$$

kde minimalizujeme kvadratický rozdiel experimentálnych dát ($y_j{}^m$) a vypočítaných dát (y_j) [2].

Riešením optimalizačného problému bude nasledovný výraz:

$$a = (X^T X)^{-1} X^T y^m \tag{3}$$

pričom *X* predstavuje vektor všetkých vektorov ľahko merateľných veličín a y^m súbor experimentálnych ťažko merateľných veličín.

$$X = [x_1{}^T, \quad x_2{}^T, \quad \cdots, \quad x_n{}^T]^T \qquad\qquad y^m = [y_1{}^m, \quad y_2{}^m, \quad \cdots, \quad y_n{}^m]^T \tag{4}$$

Podobne sme postupovali aj pri takzvanej „hrebeňovej regresii“ (*ridge regression*). V tomto prípade sa snažíme stabilizovať odhad parametrov, tak, že im "zakážeme" príliš veľké hodnoty [3].

$$\min_a \frac{1}{2} [(y^m - Xa)^T (y^m - Xa) + k a^T a] \tag{5}$$

Čím je parameter *k* väčší, tým nižšie hodnoty parametre senzora nadobúdajú. Výsledné parametre senzora *a* vypočítame nasledovne [3]:

$$a = (X^T X + kI)^{-1} X^T y^m \tag{6}$$

pričom *I* predstavuje jednotkovú maticu.

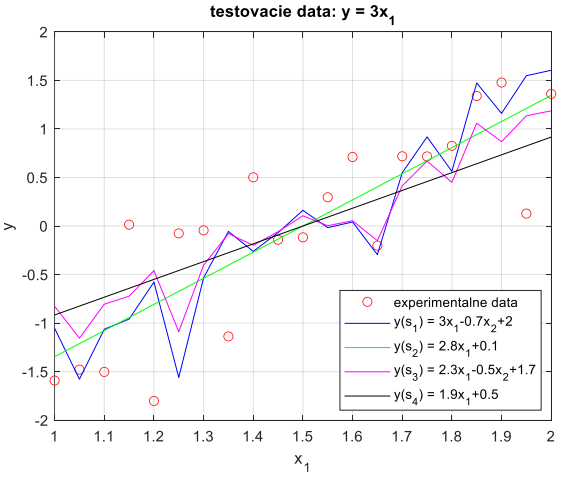
Lasso je ďalšia z metód pomocou ktorej vieme vypočítať parametre senzora. Výhodou tejto metódy je, že vyberá štruktúru modelu a odhaduje parametre modelu naraz. Vďaka tvaru penalizačnej funkcie niektoré parametre priamo vynuluje [3].

$$\min_a \frac{1}{2} \left[(y^m - Xa)^T (y^m - Xa) + k \sum_{\forall i} |a_i| \right] \tag{7}$$

Porovnanie senzorov bolo vyhodnotené strednou kvadratickou chybou senzora (Root-mean-square deviation) [2]:

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{\forall j}\left(y_j{}^m - y_j\right)^2} \tag{8}$$

kde *N* predstavuje počet meraní.



Obrázok 1 Porovnanie štyroch senzorov

Výsledky práce reprezentuje obr. č 1. Prvý a druhý senzor (s_1 a s_2) boli navrhnuté pomocou metódy najmenších štvorcov, pričom ich rozdiel je v štruktúre. Tretí senzor (s_3) bol navrhnutý metódou „hrebeňovej regresie", pričom hodnotu parametra *k* sme si zvolili rovnú *6*. Posledný štvrtý senzor (s_4) bol navrhnutý metódou „Lasso", kde parameter *k* nadobúdal hodnotu *0,26*. Stredné kvadratické chyby senzorov pre testovacie dáta budú zobrazené v nasledujúcej tabuľky.

Tabuľka 1 RMSD hodnoty senzorov

	sensor 1	*sensor 2*	*sensor 3*	*sensor 4*
RMSD	*0,6935*	*0,5379*	*0,6397*	*0,5972*

Samozrejme najvýhodnejšie je mať čo najmenšiu odchýlku od pozorovaného modelu. Z tab. č. 1 vyplýva, že *senzor 2* má najmenšiu odchýlku od testovacích dát. Takýto výsledok vyplýva z toho, že *senzor 2* najlepšie vystihoval skutočnú ťažko merateľnú premennú. Môžeme teda konštatovať, že ostatné tri senzory sa snažili opísať model aj so šumom. Taktiež môžeme sledovať na obr. č. 1, že vhodnou voľbou parametra *k* vieme minimalizovať počet odhadovaných parametrov, až na úkor smernice, ako je to znázornené *senzorom 4*. Ak by sme chceli porovnať naše tri metódy pre návrh softvérových senzorov, môžeme to urobiť porovnaním *senzorov 1*, *3* a *4*, keďže tieto tri senzory majú rovnaký počet odhadovaných parametrov. Istou voľbou v tomto prípade by bol *senzor 4*, lebo práve tento senzor nadobúda najmenšiu hodnotu *RMSD* v tab. č. 1.

Literatúra

[1] Kadlec, P.; Gabrys B.; Strandt, S. et al. 2009. Data-driven Soft Sensors in the process industry In Computers & Chemical Engineering, vol. 33, pp. 795-814.
[2] Regularized least squares [online]. 2020. [citované 2020.10.30] Dostupné na internete: <shorturl.at/tvC29>
[3] Lafférs, L. et al. 2016. Scvrkávacie metódy in Moderná Aplikovaná Regresia 1. Dostupné na internete: <shorturl.at/yGJSU>

MODELOVANIE A RIADENIE FERMENTAČNÉHO PROCESU NA VÝROBU ETANOLU

Michal Krištof, Monika Bakošová

Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

michal.kristof.email@gmail.com

Na riadenie procesov a konkrétnych priemyselných zariadení sa využívajú regulátory. Po výbere vhodného regulátora na základe požiadaviek na riadený proces a jeho správnom nastavení, je regulátor schopný riadiť proces výroby. Pri návrhu biotechnologického procesu je nutné využiť poznatky z biotechnológií. Princípom biotechnológie je výroba látok biochemickou cestou, pričom sa využívajú mikroorganizmy. Biotechnologický proces výroby sa uskutočňuje v bioreaktoroch. Jedným z biotechnologických procesov je aj fermentačný proces.

V práci sme sa zaoberali riadením fermentačného bioreaktora na výrobu etanolu. V procese alkoholovej fermentácie dochádza k premene sacharidu, napríklad glukózy, na etanol a oxid uhličitý. Súčasná priemyselná produkcia etanolu fermentáciou sa vykonáva hlavne s kvasinkami *Saccharomyces cerevisiae*. Pre proces fermentácie je dôležité, aby sa teplota reakčnej zmesi udržala pri poruchách na žiadanej hodnote alebo v jej okolí, pretože od teploty reakčnej zmesi v reaktore závisí produkcia etanolu kvasinkami, ktoré potrebujú pre svoj metabolizmus teplotné optimum. Keďže proces fermentácie je exotermický dej, a teda pri ňom vzniká teplo, je nutné bioreaktor chladiť. Chladenie sa dá zabezpečiť prietokom chladiacej zmesi cez plášť bioreaktora.

V prvej fáze práce sme pre zadané vstupné veličiny určili ustálený stav bioreaktora, ktorý sme spresnili simuláciou pomocou s-funkcie v simulačnom prostredí Matlab-Simulink. Ustálené stavy určené pre rôzne hodnoty vstupných veličín nám slúžili pre získanie statickej charakteristiky. Statická charakteristika reprezentuje závislosť výstupných veličín od veličín vstupných v ustálenom stave. V našom prípade sme pozorovali závislosť výstupnej veličiny – koncentrácie etanolu od vstupnej veličiny – objemového prietoku chladiacej zmesi. Riadiacu veličinu – objemový prietok chladiacej zmesi sme si zvolili na základe skutočnosti, že od nej závisí hodnota riadenej veličiny – koncentrácie etanolu a to tak, že pri znížení prietoku chladiacej zmesi sa zvýši teplota reakčnej zmesi vo vnútri reaktora, čo má za následok zvýšenie produkcie etanolu.

V ďalšej fáze návrhu riadenia bioreaktora sme identifikovali proces, a to na základe reakcie výstupnej veličiny na skokové zmeny vstupnej veličiny. Vykonali sme sériu skokových zmien vstupnej veličiny od pracovného bodu tak, že prietok chladiacej zmesi sme zvyšovali a znižovali v rozsahu od −20 % až po +40 %. Získané prechodové charakteristiky sme normovali a to tak, že sme ich upravili, aby počiatočná hodnota výstupu začínala v nule a zmeny výstupnej veličiny boli prepočítané na jednotkovú skokovú zmenu vstupnej veličiny. Následne sme normované prechodové charakteristiky identifikovali. Na identifikáciu sme využili Strejcovu metódu. Zo získaných hodnôt sme určili výsledný prenos s priemernými hodnotami identifikovaných parametrov (priemerný prenos), ktorý sme využili na návrh regulátorov. Identifikovaný lineárny prenos sme verifikovali porovnaním s nelineárnym modelom bioreaktora pri reakcii na skokovú zmenu vstupnej veličiny. Keďže oba modely opisujú ten istý proces, ale lineárny model je na návrh riadenia jednoduchší ako nelineárny, pracovali sme ďalej s lineárnym modelom.

V ďalšom kroku sme pristúpili k návrhu regulátorov. Na výpočty parametrov regulátora sme používali dva typy metód. Prvý typ metód bol založený na získaní a vyhodnotení prechodovej charakteristiky Strejcovou metódou. Druhý typ metód bol založený na identifikácii modelu procesu

v tvare prenosu 1. rádu s dopravným oneskorením, ktorým sme aproximovali systém vyššieho rádu s dopravným oneskorením. Na výpočet parametrov regulátorov sme využili nasledovné metódy: Strejcovu metódu, Zieglerovu-Nicholsovu metódu, Chienovu-Hronesovu-Reswickovu metódu s povoleným preregulovaním 0 % a 20 %, Smithovu-Murrillovu metódu (metódu minimálizácie ITAE) a Kuhnovu metódu. Vhodnosť riadenia bioreaktora pomocou týchto regulátorov sme vyhodnotili na základe ukazovateľov kvality riadenia. Vyhodnocovali sme čas regulácie, maximálny prekmit, trvalú regulačnú odchýlku, integrál absolútnej hodnoty regulačnej odchýlky (IAE), integrál absolútnej hodnoty regulačnej odchýlky násobenej časom (ITAE) a integrál kvadrátu regulačnej odchýlky (ISE). Kvasinky v biochemickom reaktore vyžadujú optimálnu koncentráciu etanolu, pretože vysoká koncentrácia etanolu inhibuje rast buniek a spomaľuje proces fermentácie. Taktiež vieme, že menej kmitavý priebeh riadenia je pre kvasinky vhodnejší. Preto sme si ako ukazovateľ pre voľbu najlepších regulátorov zvolili čas regulácie a charakter priebehu regulácie (kmitavý dej).

Na záver práce sme v reaktore kompenzovali poruchu vo vstupnom objemovom prietoku reakčnej zmesi. Bioreaktor sme regulovali pomocou riadiacej veličiny objemového prietoku chladiacej zmesi. Regulátory sme navrhli metódou pre odstránenie vplyvu poruchy Chienovou-Hronesovou-Reswickovou metódou s povoleným preregulovaním 0 %.

Na základe zhodnotenia a porovnania ukazovateľov kvality riadenia sme dospeli k záveru, že najlepšie metódy pre syntézu regulátorov boli regulátory typu PID navrhnuté Chienovou-Hronesovou-Reswickovou metódou a Kuhnovou metódou. Znamená to, že regulátory navrhnuté spomínanými metódami vedeli najlepšie zabezpečiť dosiahnutie žiadanej hodnoty koncentrácie etanolu. Chienovou-Hronesovou-Reswickovou metódou sme našli aj regulátory, ktoré mali za úlohu kompenzovať poruchu v systéme, ktorou bola zmena objemového prietoku reakčnej zmesi na vstupe do bioreaktora. Na základe pozorovania priebehov regulácie sme zistili, že navrhnutý regulátor vie kompenzovať poruchu v rozmedzí od −18 % do +19 %. To znamená, že objemový prietok reakčnej zmesi sa môže zmeniť o 9,18 l/h nadol od pôvodnej hodnoty 51 l/h alebo sa môže zmeniť o 9,69 l/h nahor od pôvodnej hodnoty a regulátor bude schopný poruchu kompenzovať tak, že na výstupe ostane nezmenená koncentrácia etanolu 8,26 g/l.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠVVŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0545/20.

Literatúra

BAKOŠOVÁ , M. – FIKAR, M. 2012. Riadenie procesov . 193 s. ISBN 978-80-227-3763-0, ISBN 978-80-277-2841-6 (r. 2008 – 1. vyd.)

FIKAR, M. – MIKLEŠ, J. 1999. Identifikácia procesov. ISBN 80-227-1177-2.

HUDECOVÁ, D – ŠIMKOVIČ, M. 2009. Mikrobiológia. 1.vyd. Bratislava : STU, 293 s. ISBN 978-80-227-3194-2.

LAWRIŃCZUK, M. 2008. Modeling and nonlinear predictive control of a yeast fermentation biochemical reactor using neural newworks. Chemical Engineering Journal 2008, Vol. 145, 290-307.

LETKOVÁ, B. – HELBA, L. 2020. Saccharomyces cerevisiae v potravinárstve. SciCell Magazín – Odborný online magazín, ročník 2020. ISSN 2585-9137.

PILGR, J. 2017. Návrh PID regulátoru řizeni systému s dopravným zpožděním metodou momi. Diplomová prác. Pardubice: Fakulta elektrotechniky a informatiky, 69s.

ŠMOGROVIČOVÁ, D. – CVENGROSCHOVÁ, M. – ŠPEHĽOVÁ, G. 2003. Vplyv technologických faktorov na fermentačnú aktivitu pivovarských kvasiniek. č. 3-4, s. 183-204. Bulletin potravinárskeho výskumu (Bulletin Of Food Research).

NÁVRH PREDIKTÍVNEHO RIADENIA TECHNIKOU MOVE-BLOCKING PRE LABORATÓRNY PROCES NEUTRALIZÁCIE

Bc. Lucia Míková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave

lucka.mikova85@gmail.com

Cieľom tejto práce je navrhnúť pokročilé prediktívne riadenie založené na technike s názvom move-blocking pre proces neutralizácie. Táto metóda je použitá za účelom zníženia výpočtovej zložitosti optimalizačných problémov, čo môže byť významným prínosom v priemysle. Dôvodom je náročnosť výpočtov, ktorá si často vyžaduje výkonnejšie hardvérovo-softvérové vybavenie.

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.

Pomocou získaného modelu je navrhnuté pokročilé prediktívne riadenie založené na modeli pre úlohu sledovania žiadanej hodnoty pH. Pre riadenie je zvolený predikčný horizont, v rámci ktorého prebieha výpočet optimálneho akčného zásahu v každom kroku.

Následne je na toto riadenie aplikovaná pokročilá technika move-blocking, ktorá daný predikčný horizont rozdelí na dve časti. Časť, v ktorej prebieha optimálny výpočet akčného zásahu – *riadiaci horizont* a zvyšná časť predikčného horizontu, v ktorej sa udržuje hodnota akčného zásahu konštantná.

Toto riadenie je simulačne overené v prostredí MATLAB/Simulink. Simulované sú štyri rôzne scenáre týkajúce sa rôzneho nastavenia váhových matíc, ktoré majú vplyv na priebeh riadenia. Popritom je každé riadenie simulované pre rôzne hodnoty riadiaceho horizontu. Hlavným cieľom je nájsť najlepší pomer medzi počtom optimalizovaných krokov a dosiahnutou kvalitou riadenia.

Na základe simulačných výsledkov je vyhodnotená výsledná kvalita riadenia pomocou viacerých ukazovateľov. Vďaka tomu je určené, koľko krokov je potrebných optimalizovať, aby bola dosiahnutá kvalita riadenia rovnaká ako pri použití pokročilého prediktívneho riadenia, v rámci ktorého sú optimalizované všetky kroky zvoleného predikčného horizontu.

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.

OPTIMÁLNY NÁVRH DYNAMICKÝCH EXPERIMENTOV

Bc. Michal Mateáš

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave
Radlinského 9, 812 37 Bratislava
michal.mateas@gmail.com

V reálnom svete sa často stretávame s potrebou identifikácie dynamických systémov za účelom získania ich presného matematického modelu. Cieľom tejto práce je navrhnúť experiment tak, aby sme následnou identifikáciou získali čo najpresnejšie hodnoty parametrov. Za presné hodnoty považujeme také, ktoré vieme určiť s čo najmenšou relatívnou chybou. Práca sa zaoberá optimálnym vybudením systému, inými slovami zisťujeme ako voliť hodnoty akčných zásahov v jednotlivých krokoch experimentu, aby sme získali čo najpresnejšie parametre pri identifikácií.

Študovaný systém v je vyjadrený nasledujúcou matematickou rovnicou:

$$y(t) = K(1 - e^{-\frac{t}{T}}) \tag{1}$$

Kde *y(t)* predstavuje výstup zo systému, *t* je čas, *K* je zosilnenie systému a *T* je časová konštanta systému. (V procese identifikácie sa odhadujú parametre zosilnenia a časovej konštanty.)

Za účelom nájdenia optimálneho akčného zásahu v jednotlivých krokoch je potrebné systém diskretizovať. Matematický opis diskrétneho systému je daný nasledujúcou rovnicou, kde je vhodné použiť vektorový zápis:

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \dots \\ y_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_0 & u_0 \\ y_1 & u_1 \\ y_2 & u_2 \\ \dots & \dots \\ y_{N-1} & u_{N-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{-\frac{T_S}{T}} \\ K(1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_S}{T}}) \end{pmatrix} \tag{2}$$

Kde y_1 až y_N reprezentujú výstupy zo systému v jednotlivých krokoch, u_1 až u_N predstavujú akčné zásahy a T_S je perióda vzorkovania.

Pre odhad parametrov používame metódu najmenších štvorcov. Predpokladáme že výstup zo systému je ovplyvnený náhodným šumom s normálnym rozdelením. Takéto ovplyvnenie získavania výsledkov je typické pre väčšinu meraní v praxi.

Na posúdenie presnosti merania sme porovnávali regióny spoľahlivosti (RS) pre jednotlivé návrhy. Cieľom bolo navrhnúť experiment tak, aby odhad parametrov bol čo najpresnejší čiže jeho RS bol čo najmenší. RS má tvar elipsy, ktorá je daná nasledujúcou rovnicou:

$$\boldsymbol{\theta}^T \mathbf{FIM}\, \boldsymbol{\theta} \leq \chi^2_{\alpha,n_p} \tag{3}$$

Kde $\boldsymbol{\theta}$ je vektor odhadnutých parametrov, $\boldsymbol{FIM}$ je Fischerova informačná matica a χ^2_{α,n_p} predstavuje (1-α) percentil χ kvadrát rozdelenia s jedným stupňom voľnosti (hodnotu parametra α si zvolíme tak, aby sme získali 95% interval spoľahlivosti).

Inverzia Fischerovej informačnej matice (FIM) predstavuje kovariančnú maticu RS kde vlastné čísla matice vplýva na rozmery RS a nediagonálne elementy matice podmieňujú orientáciu RS. FIM je daná rovnicou:

$$\mathbf{FIM} = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{Q_i^T \Sigma Q_i} \tag{4}$$

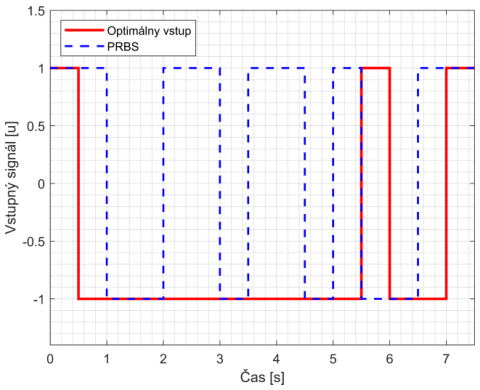
Kde Q_i až Q_N predstavuje Jakobián rovnice 1 vzhľadom na vektor parametrov $\boldsymbol{\theta}$, a $\boldsymbol{\Sigma}$ je inverzia kovariancie šumu merania.

Determinant inverznej FIM podmieňuje aký veľký objem bude výsledný RS zaberať. Minimalizovaním uvedeného determinantu tak zmenšujeme objem RS na najväčšiu možnú mieru. Riešenie tohto problému spočíva v riešení nasledujúcej optimalizačnej úlohy:

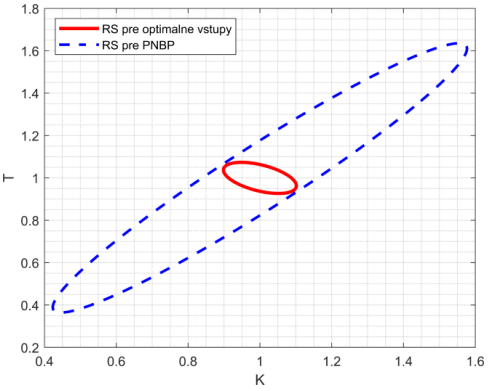
$$\mathbf{J} = \min_{u_N} \det\left(\mathbf{FIM}^{-1}\right) \tag{5}$$

Ako model identifikovaného systému sme použili systém popísaný rovnicou 2, kde: $K = 1$, $T = 1$, $Ts = 0{,}5$. Na vyriešenie problému sme použili MATLAB a ako optimalizačný nástroj bol zvolený BARON, ktorý nám garantuje nájdenie globálneho minima.

Vyriešením optimalizačnej rovnice 5, sme získali optimálne vstupy do systému ($u_{0,opt}$ až $u_{N,opt}$). Na obrázku číslo 1 sme zobrazili porovnanie optimálnych vstupov spolu so vstupmi, ktoré sú výsledkom pseudonáhodnej binárnej postupnosti (PRBS). Na obrázku číslo 2 sme zobrazili porovnanie regiónov spoľahlivosti, kde je evidentné, že ak použijeme optimálne vstupy na vybudenie systému, tak región spoľahlivosti bude menší, čiže odhad parametrov v identifikácií bude ďaleko presnejší.



Obrázok číslo 1.
Porovnanie riadenia systému.



Obrázok číslo 2.
Porovnanie RS pre optimalizované riadenie a riadenie pomocou PNBS.

Literatúra

[1] Riadenie procesov: M. Bakošová; M Fikar; STU v Bratislave. 2012.

[2] Process Modelling, Identification and Control: J. Mikleš, M. Fikar; Springer. 2007.

[3] DYNAMIC SYSTEM Identifications: Experiment Design and Data Analysis: Graham C. Goodwin; Robert L. Payne; The University of Newcastle. 1977.

IDENTIFIKÁCIA ZVÝŠENEJ TEPLOTY OSÔB – TESTOVANIE NÍZKOROZPOČTOVOU TERMOKAMEROU

Martin Meliška

Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

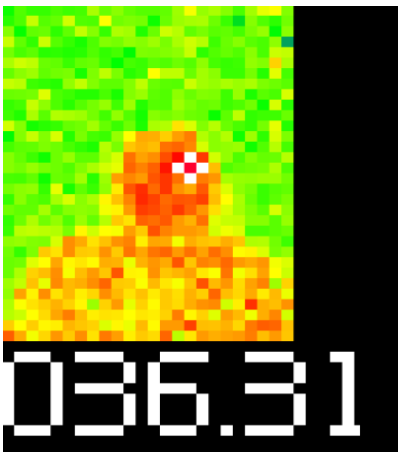
meliskamartin@gmail.com

Úvod

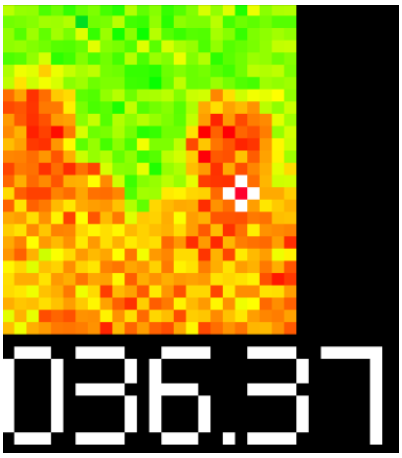
Aktuálnou problematikou, ktorá sa momentálne rieši celosvetovo, je globálna pandémia spôsobená vírusom z čeľade koronavírusov nazývaná SARS-CoV2 alebo COVID-19. Toto vysoko nákazlivé respiračné ochorenie si vyžaduje nutnosť lokalizácie a identifikácie osôb s rôznymi symptómami. Najčastejším príznakom obrany organizmu je zvýšená teplota. Teplota ľudského tela sa dá merať rôznymi spôsobmi. Najefektívnejším spôsobom merania je plošné meranie teploty, ktoré umožňuje rýchlu identifikáciu ohrozených osôb bez osobného kontaktu. Meranie teploty nie je vždy smerodajné, a preto okrem implementácie treba zmapovať aj nedostatky merania a možné chyby pri meraní teploty za účelom identifikácie. Hlavným cieľom práce je zistenie dostatočnosti využitia nízkorozpočtovej termokamery vzhľadom na vzdialenosť testovaných osôb, presnosť systému a implementácia cez mikropočítač Rapsberry Pi.

Experimentálna časť

Na experiment používame mikropočítač Rapsberry Pi 3 s operačným systémom Rapsberry Pi OS (32-bit), termokameru mlx90640 so štandardným zorným poľom (FoV) 55°x35° wide angle, ktorej rozsah prevádzkových teplôt je od -40°C do 85°C a môže merať teplotu predmetu od -40°C do 300°C.



Obrázok č.1 Jedna osoba



Obrázok č.2 Dve osoby

Na spustenie termokamery sme použili kód napísaný v programe C++, ktorý sme získali z webovej stránky github.com. Následne sme ho upravili pre potreby nášho využitia. Testovali sme najmä zmenu počtu snímok za sekundu (FPS) s cieľom zistiť, aký bude mať vplyv na kvalitu obrazu a hlavne presnosť merania. Program hotspot vykresľuje obraz termokamery a zachytáva najteplejší bod, ktorý zároveň vypisuje na obrazovku v reálnom čase ako môžeme vidieť na obrázkoch (Obr1 a Obr2).

Záver

Z doterajšieho testovania sme zistili, že pri meraní viacerých osôb (z rôznych domácností), bude potrebné, aby prebiehalo meranie po jednej osobe. Zvýšením hodnoty FPS sme získali vyššiu presnosť nameranej teploty, ale výrazne sa zhoršila kvalita vykresľovania obrazu. Vplyv na presnosť nameranej teploty má aj vzdialenosť od termokamery, čo bude predmetom ďalšieho testovania, rovnako aj čas, za ktorý dokáže termokamera čo najpresnejšie zmerať reálnu teplotu objektu. Medzi ďalšie faktory, ktoré vplývajú na presnosť merania sú teplota okolitého prostredia, z akého prostredia objekt prišiel pred meraním (interiér, exteriér, zima teplo,...), fyzická aktivita človeka pred meraním. Na tieto faktory bude potrebné prihliadať pri vyhodnocovaní experimentálnej vzorky a následnom vyhodnotení testovania nízkorozpočtovej termokamery.

Literatúra

[1] Melexis, 2019. *Far infrared thermal sensor array (32x24 RES)*. [cit.2020-10-31], URL: <https://www.melexis.com/en/product/MLX90640/Far-Infrared-Thermal-Sensor-Array>.
[2] PIMORONI, 2018. *Python library for the MLX90640 thermal camera)*. [cit.2020-10-31], URL: <https://github.com/pimoroni/mlx90640-library/tree/master>.

DIGITÁLNE DVOJČA V CHEMICKOM PROCESE

Bc. Martin Bachorík

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave

martin.bachorik16@gmail.com

Procesný priemysel je odvetvie v ktorom prebieha nepretržitá výmena dát, ktorá zabezpečuje plynulú komunikáciu medzi operátormi a fyzikálnymi zariadeniami v prevádzke. Často sa žiada aby fyzikálny proces bol pozorovateľný a mal k dispozícii určitú mieru pre dikcie budúcnosti na predchádzanie závažných porúch a nežiaduceho správania. Digitálne dvojča by doslova predstavovalo matematický model schopný do určitej miery kopírovať vlastnosti a správanie skúmaného fyzikálneho systému. V tomto projekte sa do popredia dostávajú modely strojového učenia, ktoré boli simulačne aplikované na matematický opis bioreaktora. Hlavným záberom strojového učenia boli rekurentné neurónové siete s určitými modifikáciami, ktoré sú rozšírením dopredných neurónových sietí. Tieto modely predstavujú sľubný nástroj na predpovedanie a pozorovanie stavov procesu z dôvodu, že dokážu veľmi dobre spracovať dlhé časové sekvencie nevyhnutné na predikciu dynamického správania. V konečnom dôsledku práca porovnáva kvalitu predikcie a taktiež venuje pozornosť kombináciám samotnej štruktúry neurónovej siete a výberu optimalizačného algoritmu na trénovanie modelu.

METÓDY NÁVRHU SYSTÉMU NA RIADENIE DRONA

Timotej Piták

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

pitak.timotej@gmail.com

Cieľom práce je navrhnúť riadenie pozície a výšky drona manipulovaním uhlových rýchlostí jej rotorov tak, aby dron nasledoval nami zadané, referenčné pozície.

Najprv bol navrhnutý LQR regulátor za predpokladu, že poznáme všetky stavové premenné systému. Boli použité 2 varianty: “State feedback” variant a Integračné riadenie. Potom, za predpokladu, že všetky stavové premenné nie sú známe, bol navrhnutý LQG systém s integračným riadením a bol porovnaný so systémom navrhnutým so "State feedback“ variantom a metódou umiestnenia pólov. Dron sa hýbal v miestnosti širokej a dlhej 6 metrov a vysokej 3 metre. Dron dosiahol žiadanú pozíciu, ak sa jeho stred dostal do gule okolo pozície. Polomer tejto gule (0,08 m) je maximálna povolená chyba. Robustnosť navrhnutých systémov bola overená pridaním malého závažia.

Výsledok prvej časti úlohy je, že integračné riadenie je robustnejšie. Po pripojení závažia sme u “Full-state feedback” metódy videli jasnú regulačnú odchýlku, ktorá pri integračnom riadení nebola. Záver druhej časti úlohy je, že LQG je nielen robustnejšie, ako sme ukázali v predchádzajúcej úlohe, ale proces návrhu je jednoduchší a menej vyčerpávajúci ako metóde umiestnenia pólov.

TERMODYNAMICKY KONZISTENTNÉ MODELOVANIE PROCESU FÁZOVEJ SEPARÁCIE

Bc. Lukáš Šatura

Fakulta chemicko-inženýrská, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

satural@vscht.cz

Úvod

Metóda fázovej separácie sa využíva pri príprave poréznych alebo viacfázových materiálov s definovanou morfológiou. Príkladom sú húževnaté polyméry, polymérne peny alebo porézne membrány. Pochopenie procesu utvárania morfológie materiálov je nevyhnutné tak pre ich efektívnu výrobu ako aj pre riadenie procesu ich výroby. Matematický popis utvárania morfológie polymérnych systémov býva založený na riešení tzv. Cahn-Hilliardovej rovnice, pričom jedným z dôležitých parametrov pri modelovaní viacfázových systémov je povrchové resp. medzifázové napätie. Rigorózna predikcia povrchového a medzifázového napätia pre viacfázové systémy rozličnej chemickej zložitosti metódou klasickej teórie hustotného funkcionálu (cDFT) je primárnym cieľom tejto práce. Kritériom úspešnosti je praktická využiteľnosť predikovaných hodnôt v simuláciách polymérnych materiálov reálnej komplexnosti, v ktorých utváranie morfológie prebieha formou fázovej separácie.

Experimentálna časť

Parameter medzifázového resp. povrchového napätia možno získať integráciou profilu látkovej hustoty pozdĺž región rozhrania dvoch fáz—kvapalnej a parnej resp. kvapalnej a kvapalnej. Práve získanie hustotného profilu v medzifázovom regióne je kľúčovým problémom tejto práce. Hustotný profil je možné získať buď riešením okrajovej úlohy—v stave rovnováhy platí rovnosť chemických potenciálov v oboch fázach—alebo dynamickou simuláciou z počiatočných podmienok—látková difúzia v smere vyrovnania chemického potenciálu pozdĺž medzifázového rozhrania. V tejto práci sú porovnané verifikované výsledky získané riešením okrajovej úlohy v prostredí MATLAB® v inej záverečnej práci s výsledkami dynamickej simulácie formou Cahn-Hilliardovej rovnice v jazyku Fortran. Riešenie Cahn-Hilliardovej rovnice je netriviálne aj pre jednozložkový jednorozmerný systém, keďže rovnica je silne nelineárna parciálna diferenciálna rovnica štvrtého poriadku. Na riešenie je nevyhnutné použiť numerickú metódu vyznačujúcu sa najmä stabilitou a numerickou presnosťou, keďže časový krok pri simuláciách podobných problémov je rádovo 10^{-17} s. Termodynamická konzistentnosť sa v modelovaní uplatňuje najmä v člene odpovedajúcom špecifickej voľnej (Helmholtzovej) energii, *f*, ktorá sa získava z metódy cDFT vychádzajúc zo stavovej rovnice. Pre účely polymérnych systémov sa predpokladá použitie stavovej rovnice PC-SAFT, pre nepolymérne zložky možno použiť voľnú energiu odvodenú z van der Waalsovej, prípadne Peng-Robinsonovej stavovej rovnice.

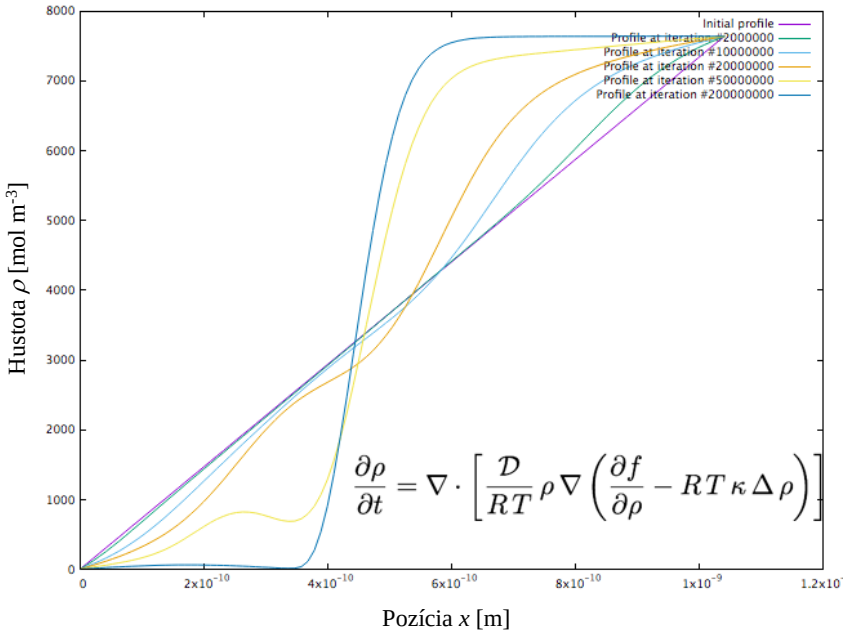
Výsledky a diskusia

Hustotný profil pre fázové rozhranie kvapalina–para získaný riešením počiatočnej úlohy pre hexán je zobrazený na Obr. 1. Výsledky simulácie zobrazujú vývin charakteristického sigmoidného

tvaru hustotného profilu zo zadaného počiatočného lineárneho profilu látkovej hustoty medzi kvapalnou a parnou fázou hexánu. Voľná energia pre tento systém je popísaná pomocou Peng-Robinsonovej stavovej rovnice.

Záver

Metodika riešenia Cahn-Hilliardovej rovnice pre výpočet jednozložkového jednorozmerného systému bola ustálená so sľubnými výsledkami. V súčasnosti sú hľadané spôsoby zjednodušovania výpočtovej náročnosti programu a jeho optimalizácie s možnosťami paralelizácie pre zrýchlenie výpočtu na klastri. Rigorózne formulovaný model s robustným riešením je ďalej možné rozširovať na viacrozmerné a viaczložkové systémy s reálnou komplexnosťou.



Obrázok 1. Dynamická simulácia vývinu hustotneho profilu jednorozmerného systému obsahujúceho hexán pomocou riešenia Cahn-Hilliardovej rovnice uvedenej v grafe.

Literatúra

[1] Nauman, E. B., & He, D. Q. (2001). Nonlinear diffusion and phase separation. *Chemical Engineering Science*, *56*(6), 1999-2018.

[2] Gross, J. (2009). A density functional theory for vapor-liquid interfaces using the PCP-SAFT equation of state. *The Journal of chemical physics*, *131*(20), 204705.

[3] Tóth, G. I., Zarifi, M., & Kvamme, B. (2016). Phase-field theory of multicomponent incompressible Cahn-Hilliard liquids. *Physical Review E*, *93*(1), 013126.

Separačné metódy

OPTIMALIZACE INSTRUMENTÁLNÍ METODY PRO SIMULTÁNNÍ DETEKCI MYKOTOXINŮ A PESTICIDŮ

Adéla Sedláčková

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

sedlackd@vscht.cz

Úvod

Potraviny a doplňky stravy mohou obsahovat širokou škálu toxikologicky významných cizorodých látek. Mezi časté kontaminanty patří mykotoxiny, které jsou syntetizovány vláknitými mikromycetami jako sekundární metabolity. Dalšími kontaminanty jsou rezidua pesticidů, jež se používají v zemědělství na ochranu plodin před škůdci [1, 2]. V souvislosti s častým simultánním výskytem těchto kontaminantů jsou v dnešní době vyvíjeny tzv. multi-detekční metody, které umožňují stanovení stovek analytů různých vlastností v rámci jedné analýzy. Jednou z těchto metod je i metoda pro stanovení 57 mykotoxinů a 422 pesticidů využívající ultra-účinnou kapalinovou chromatografii ve spojení s vysokorozlišovací tandemovou hmotnostní spektrometrií (U-HPLC–HRMS/MS), která byla vyvinuta na Ústavu analýzy potravin a výživy (ÚAPV) na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze [3].

Experimentální část

Zmíněná metoda byla v rámci předchozí studentské práce rozšířena o 33 nových pesticidů a v rámci této studie byla optimalizována. Nejdříve byla vyměněna stávající chromatografická kolona (Accucore aQ, 150 x 2,1 mm, 2,6 µm; Thermo Scientific) za kolonu jiných rozměrů a parametrů (Acquity UPLC HSS T3, 100 x 2,1 mm, 1,8 µm; Waters). Důvodem k výměně byl fakt, že tento typ chromatografické kolony je v současné době využíván na ÚAPV v metodách sloužících ke stanovení mykotoxinů či reziduí pesticidů samostatně.

Po výměně kolony následovala optimalizace gradientu mobilní fáze, a to pro oba módy ionizace (ESI+/–) s využitím různých mobilních fází, konkrétně v ESI(+) 5mM mravenčan amonný a 0,2% kyselina mravenčí ve vodě (A) a methanolu (B) a 5mM octan amonný ve vodě (C) a methanolu (D) [3]. S využitím několika testovacích gradientů bylo měněno počáteční složení mobilní fáze, rychlost nárůstu organické složky (B/D) v mobilní fázi, průtok mobilní fáze, a v negativním módu ionizace byla testována i rozdílná délka celého gradientu.

Výsledky a diskuze

Po rozšíření stávající analytické metody o 33 analytů ze skupiny pesticidů a nahrazení analytické kolony byl optimalizován eluční gradient za účelem dosažení co nejlepších elučních profilů, ale také proto, aby bylo dosaženo rovnoměrné distribuce eluce analytů a tím umožnění jejich fragmentace, aby bylo možné identifikovat a následně konfirmovat jejich přítomnost ve vzorku. Při použití nové kolony (Acquity UPLC HSS T3, 100 x 2,1 mm, 1,8 µm; Waters) a optimalizaci gradientu bylo oproti

nahrazované koloně (Accucore aQ, 150 x 2,1 mm, 2,6 µm; Thermo Scientific) dosaženo v ESI+ i ESI– lepšího zaostření elučních zón (zhruba o 5 – 30 %). Oproti původní metodě Dzuman Z. a kol. (2015) byl využit gradient se strmějším přechodem do organické fáze a rozdíl byl pozorován především u polárních analytů. Nová kolona je naplněná stacionární fází s porézním sorbentem, čili separace probíhá zhruba za dvojnásobných pracovních tlaků, což ale na životnost testovaných kolon nemá dle našich zkušeností významný vliv.

V pozitivním módu ionizace byla i přes změny gradientu zachována délka metody 16 minut, v negativním pak došlo ke zkrácení s ohledem na fakt, že analyty detekované ESI– představují pouze zhruba 11 % analytů (n = 54) zahrnutých v prezentované analytické metodě.

Závěr

Optimalizace gradientu mobilní fáze v rámci této studie byla dalším krokem ve vývoji prezentované multi-detekční metody pro simultánní stanovení mykotoxinů a pesticidů. Nejdříve bylo u nové chromatografické kolony Acquity UPLC prokázáno, že je vhodná pro separaci analytů v rámci této multi-detekční metody. Optimalizovaný gradient pak v obou módech ionizace umožňuje lepší zaostření elučních zón, a to především u polárních analytů.

Dalším postupem v této studii je využití optimalizované metody k analýze více než sta vzorků různých doplňků stravy, jež byly získány v rámci spolupráce s Hanojskou farmaceutickou univerzitou ve Vietnamu.

Literatura

[1] Bennett, J. W.; Klich, M. Mycotoxins. *Clin. Microbiol. Rev.* **2003**, *16* (3), 497–516.

[2] Garcia, F. P.; Ascencio, S. Y. C.; Oyarzun, J. C. G.; Hernandez, A. C.; Alavarado, P. V. Pesticides: Classification, Uses and Toxicity. Measures of Exposure and Genotoxic Risks. *Res. J. Environ. Toxicol.* **2012**, *1*, 279–293.

[3] Dzuman, Z.; Zachariasova, M.; Veprikova, Z.; Godula, M.; Hajslova, J. Multi-Analyte High Performance Liquid Chromatography Coupled to High Resolution Tandem Mass Spectrometry Method for Control of Pesticide Residues, Mycotoxins, and Pyrrolizidine Alkaloids. *Anal. Chim. Acta* **2015**, *863*, 29–40.

MYKOTOXINY V KRMIVECH PRO DOMÁCÍ MAZLÍČKY

Bc. Tereza Šoutová
Vedoucí: Ing. Zbyněk Džuman, Ph. D.

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Technická 3, 166 28 Praha 6
soutovat@vscht.cz

Úvod

V evropských domácnostech je chováno téměř 3 miliardy domácích zvířat, nejvíce kočky a psi [1]. Komerčně připravená krmiva jsou v dnešní době nejpoužívanějším zdrojem výživy těchto zvířat, a to díky své nutriční vyváženosti, ekonomičnosti i jednoduchosti přípravy, a časové nenáročnosti [2]. Prostřednictvím obilovin, které jsou do těchto produktů přidávány, mohou být tyto produkty kontaminovány toxickými produkty mikroskopických vláknitých hub, mykotoxiny. Jsou to stabilní látky s odlišnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, které jsou velmi odolné vůči běžným výrobním postupům, způsobují tak četné ekonomické ztráty, a hlavně mohou představovat riziko pro zdraví domácích mazlíčků, což může být velmi citlivé pro jejich majitele [3, 4].

Experimentální část

Práce je zaměřena na výskyt mykotoxinů v krmivech pro domácí zvířata zakoupených na českém trhu. V první řadě bylo cílem práce validovat zavedenou analytickou metodu pro stanovení 57 mykotoxinů v matrici směsného cereálního krmiva a v rámci validace srovnat použitelnost dvou přístrojů využívajících ultra-účinnou kapalinovou chromatografií spojenou s tandemovou hmotnostní spektrometrií (přístroj QTRAP® 5500, Sciex) as vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií (přístroj Q-Exactive Plus™, Thermo Scientific).

Dále byla realizována analýza širokého rozsahu mykotoxinů v 10 vzorcích krmiv pro kočky a v 10 vzorcích krmiv pro hlodavce a zhodnocení získaných výsledků. Homogenizované vzorky byly extrahovány modifikovanou metodou QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe) a pro instrumentální analýzu byla zvolena detekční technika ultra-účinné kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (U-HPLC–MS) [5].

Výsledky a diskuze

Validací analytické metody bylo dosaženo nízkých limitů kvantifikace a dobré výtěžnosti (v rozsahu 70-120 % s výjimkou třech analytů včetně velmi polárního DON-3-glukosidu) a

opakovatelnosti (RSD ≤ 20 % s výjimkou patulinu v případě techniky MS/MS). Srovnání validačních dat ukázalo možné použití obou přístrojů pro analýzu krmiv, ale nižší limity kvantifikace a lepší opakovatelnosti pro některé analyty vykazoval vysokorozlišovací hmotnostní spektrometr Q-Exactive Plus™.

Z 57 analyzovaných mykotoxinů bylo v analyzovaných krmivech celkem detekováno 39. Nejčastěji se vyskytovaly enniatin B, beauvericin (v 95 %), zearalenon, enniatin B1 (v 90 %), alternariol a tentoxin (v 80 %). Zcela bez kontaminace nebyl žádný ze vzorků. Pouze jeden z nich obsahoval jediný mykotoxin, a to na úrovni limitu kvantifikace. Ovšem v ostatních vzorcích bylo přítomno minimálně 9 a nejvíce i 21 mykotoxinů. Nedošlo k překročení maximálních limitů stanovených legislativou ani v jednom případě a směrné hodnoty stanovené v doporučení komise 2006/576/ES byly překročeny jen v případě zearalenonu u jednoho vzorku [6].

Závěr

V rámci této práce byla úspěšně validována analytická metoda pro stanovení širokého spektra mykotoxinů a následnou analýzou krmiv pro domácí mazlíčky byl prokázán velmi frekventovaný výskyt těchto kontaminantů vláknitých plísní, z větší části na relativně nízkých hladinách. Ovšem potenciální nebezpečí představuje „koktejl“ mykotoxinů a jeho případné negativní vlivy na zdraví zvířat, kvůli možným aditivním a synergickým účinkům. Z tohoto důvodu je žádoucí, i vzhledem k velmi omezeným literárním datům, nadále monitorovat výskyt mykotoxinů v krmivech pro domácí mazlíčky a zkoumat jejich účinky.

Literatura

[1] Statista, Number of pet animals in Europe in 2019, by animal type*. https://www.statista.com/statistics/453880/pet-population-europe-by-animal/ (accessed 22. 10. 2020).
[2] FEDIAF, THE BENEFITS OF COMMERCIALLY PREPARED PET FOOD. https://fediaf.org/39-prepared-pet-foods/90-the-benefits-of-commercially-prepared-pet-food.html (accessed 26. 10. 2020).
[3] Pereira, V. L.; Fernandes, J. O.; Cunha, S. C., Mycotoxins in cereals and related foodstuffs: A review on occurrence and recent methods of analysis. *Trends in Food Science & Technology* **2014,** *36* (2), 96-136.
[4] Zachariasova, M.; Dzuman, Z.; Veprikova, Z.; Hajkova, K.; Jiru, M.; Vaclavikova, M.; Zachariasova, A.; Pospichalova, M.; Florian, M.; Hajslova, J., Occurrence of multiple mycotoxins in European feedingstuffs, assessment of dietary intake by farm animals. *Animal Feed Science and Technology* **2014,** *193*, 124-140.
[5] Dzuman, Z.; Zachariasova, M.; Lacina, O.; Veprikova, Z.; Slavikova, P.; Hajslova, J., A rugged high-throughput analytical approach for the determination and quantification of multiple mycotoxins in complex feed matrices. *Talanta* **2014,** *121*, 263-272.
[6] EU, DOPORUČENÍ KOMISE, ze dne 17. srpna 2006, o přítomnosti deoxynivalenolu, zearalenonu, ochratoxinu A, T-2 a HT-2 a fumonisinů v produktech určených ke krmení zvířat. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?qid=1600846876341&uri=CELEX:02006H0576-20160802.

PRÍPRAVA A HODNOTENIE SORPČNEJ KAPACITY ADSORBENTOV PRIPRAVENÝCH TECHNOLÓGIOU ODTLÁČANIA MOLEKÚL D-PANTENOLU

Andrea Špačková, Katarína Hroboňová

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

spackova.andrea@gmail.com

Úvod

Pantenol a hlavne jeho D-enantiomérna forma je zložkou rôznych farmaceutických prípravkov (lieky, výživové doplnky, atď.) a kozmetických prípravkov (telové mlieka, šampóny, kondicionéry, atď.) na ošetrenie dermatologických stavov a na zmiernenie svrbenia alebo na podporu hojenia rán [1].

Vývoj postupov prípravy zložitých vzoriek je zameraný na zvyšovanie selektivity. Popri tradičných technikách extrakcie v systéme kvapalina - kvapalina, kvapalina - tuhá fáza, sa do popredia dostávajú aj modernejšie prístupy. Na extrakciu pantenolu z kozmetických prípravkov, ako sú krémy a telové mlieka, je vhodná extrakcia v systéme kvapalina-kvapalina s extrakčným činidlom chloroform/voda. Vodný podiel je v prípade potreby možné prečistiť extrakciou na tuhej fáze (SPE). Výber adsorbentu pre SPE je dôležitým krokom vo vývoji metódy. Výskum v tejto oblasti je zameraný na vývoj materiálov s vysokou selektivitou pre cieľové analyty. Polyméry s odtlačkom molekuly (MIP) sú synteticky pripravované adsorbenty využívajúce tvarovú komplementaritu molekúl analytu s dutinami v štruktúre adsorbentu a špecifické interakcie medzi analytom a väzbovými miestami na MIP [2, 3].

Práca je zameraná na výber vhodného monoméru a porogénu pre prípravu MIP pre templát D-pantenol a prešetrenie ich sorpčných vlastností.

Experimentálna časť

V práci sa pripravili adsorbenty technológiou odtláčania molekúl blokovou polymerizáciou pri zvýšenej teplote (60°C) pre templát D-pantenol. Ako monoméry sa použili kyselina metakrylová, akrylamid a 4-vinylpyridín, iniciátorom bol azoisobutyronitril. Zložky polymerizačnej zmesi boli rozpustené v rozpúšťadlách chloroform alebo metanol (porogénne rozpúšťadlo). Na posúdenie miery špecifických interakcií polymérnych adsorbentov s analytmi sa pripravili aj adsorbenty bez odtlačku molekuly.

Výsledky a diskusia

Sorpčné vlastnosti pripravených polymérnych adsorbentov sa vyhodnocovali vsádzkovým spôsobom a sorpčná kapacita adsorbentov sa určila ako maximálne adsorbované množstvo D-pantenolu (vzťahované na dané množstvo adsorbentuô 0,1 g). Z výsledkov vyplynulo, že adsorbent pripravený pomocou polymerizačnej zmesi kyselina metakrylová, azoisobutyronitril, metanol (templát:monomér:iniciátor 6:28:1) dosahoval najvyššiu sorpčnú kapacitu.

MIP adsorbent sa použil pre SPE D-pantenolu. Pre porovnanie sa testovali aj komerčné adsorbenty typu NH2, CN, C8, C18. Extrakčný postup bol rovnaký pre všetky použité kolónky a pozostával z nasledujúcich krokov: kondicionovanie metanolom a vodou,

dávkovanie roztoku analytu, vysušenie sorbentu, elúcia rozpúšťadlom. Ako elučné rozpúšťadlo sa zvolil etanol. Extrakty sa analyzovali HPLC metódou so spektrofotometrickou detekciou.

Záver

V práci sa pripravil adsorbent pre extrakciu tuhou fázou D-pantenolu. Vhodným monomérom a porogénom pre MIP prípravu boli kyselina metakrylová a metanol. Výhodou využitia týchto adsorbentov v porovnaní s tradičnými je možnosť ich opakovaného použitia.

Poďakovanie

Práca bola finančne podporená grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (grant č. VEGA 1/0159/20).

Literatúra

[1] Kretz, A.; Moser, U. Vitamins, In: Handbook of Cosmetic Science and Technology, Barel, A.O.; Paye, M.; Maibach, H.I. (Ed.), Marcel Dekker Inc.,New York, **2005**, 163-172,
[2] Abedi, G.; Talebpour, Z.; Jamechenarboo, F. Trends Anal. Chem. **2018**, 102, 41-59.
[3] Khater, S.; West, C. J. Pharm. Biomed. Anal. **2015**, 102, 321-325.

Rychlá odstředivá dělící chromatografie: vývoj metody pro separaci a izolaci fytokanabinoidů

Bc. Matěj Malý

Vedoucí: Ing. Marie Fenclová, Ph.D.

Konzultanti: Ing. František Beneš, Ing. Petra Peukertová

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.

Klíčovým faktorem pro účinnou separaci je výběr vhodného systému rozpouštědel. Tato práce byla zaměřena na vytvoření nové metody, která by efektivně oddělila pozitivně působící kanabidiol (CBD) a jeho prekurzor kyselinu kanabidiolovou (CBDA) od psychotropních látek ze skupiny tetrahydrokanabinoidů ($^{\Delta}$9-THC, $^{\Delta}$9-THCA-A, $^{\Delta}$8-THC). [1-4]

Experimentální část

Na základě literatury bylo vybráno 46 modelových směsí rozpouštědel. Ty byly připraveny v objemu 4 mL do jednotlivých zkumavek, do nichž bylo následně přidáno malé množství konopného extraktu, získaného superkritickou fluidní extrakcí (SFE). Po protřepání a ustálení rovnováhy bylo z každé fáze odebráno 100 µl, doplněno 900 µl ethanolu a analyzováno pomocí ultra-účinné kapalinové chromatografie ve spojení s vysoko-rozlišovací hmotnostní spektrometrií (UHPLC-HRMS). Na základě zjištěných koncentrací pro 17 hlavních fytokanabinoidů byly vypočteny rozdělovací koeficienty (K_D) a separační faktory (α) pro každou modelovou směs rozpouštědel. Byly vybrány dva systémy, které byly následně úspěšně vyzkoušeny na přístroji FCPC.

Výsledky a diskuse

Z původních 46 směsí rozpouštědel bylo po vypočtení rozdělovacích koeficientů vybráno 16 potenciálně použitelných směsí pro separaci majoritních fytokanabinoidů. Jelikož cíl naší práce bylo primárně oddělit CBD/CBDA od legislativně regulovaných psychotropních látek ze skupiny tetrahydrokanabinoidů, byly následně vypočteny separační faktory pro tyto dvě skupiny. Podmínky pro separaci a izolaci každé zkoumané látky systémem FCPC jsou: $0.4 \leq K_D \geq 2.5$; $\alpha \geq 1.5$.

Tyto podmínky pro dané dvě skupiny splňovaly dvě směsi rozpouštědel: (1) Heptan:Ethyl-acetát:Ethanol:Voda (1,5:0,5:1,5:0,5; v:v:v:v) a (2) Hexan:Ethyl-acetát:Methanol:Voda (1,8:0,2:1,8:0,2; v:v:v:v). Systémy byly úspěšně vyzkoušeny a oba splnily cíl práce – zcela od sebe oddělili CBD/CBDA a látky ze skupiny tetrahydrokanabinoidů. Rozdíl mezi nimi spočíval v separační účinnosti v rámci jednotlivých skupin látek, což může být dále využitelné v závislosti na konkrétní aplikaci.

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 paní profesorce Hajšlové, bez které by tento projekt vůbec nevznikl, mé vedoucí doktorce Marii Fenclové a mým konzultantům Ing. Františkovi Benešovi a Ing. Petře Peukertové.

Literatura

1. Santos, J. H. P. M.; Almeida, M. R.; Martins, C. I. R.; Dias, A. C. R. V.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P.; Ventura, S. P. M., Separation of phenolic compounds by centrifugal partition chromatography. *Green Chemistry* **2018,** *20* (8), 1906-1916.
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.
3. Skalicka-Woźniak, K.; Garrard, I., A comprehensive classification of solvent systems used for natural product purifications in countercurrent and centrifugal partition chromatography. *Natural Product Reports* **2015,** *32* (11), 1556-1561.
4. Bojczuk, M.; Żyżelewicz, D.; Hodurek, P., Centrifugal partition chromatography – A review of recent applications and some classic references. *J. Sep. Sci.* **2017,** *40* (7), 1597-1609.

STUDIUM BIOAKTIVNÍCH LÁTEK V RŮZNÝCH ODRŮDÁCH KOSATCŮ

Bc. Tereza Jaegerová

Vedoucí práce: Ing. Marie Fenclová

Konzultanti: Ing. Petra Peukertová, Ing. František Beneš

Vysoká škola chemicko-technologická

Technická 5, 166 28 Praha 6

jeagerot@vscht.cz

Úvod

Kosatce (*Iris*) se pěstují nejen jako okrasné květiny, ale také za účelem využití v medicíně a kosmetice, a to zejména jako bohatý zdroj fenolických látek. Mezi ně se řadí například fenolkarboxylové kyseliny, (iso)flavonoidy či chinony a jejich biologický význam spočívá především v silné antioxidační aktivitě. Spektrum účinků látek obsažených v kosatcích je však široké, mimo jiné se zkoumá jejich antibakteriální, protizánětlivý či antikarcinogenní potenciál. [1]

Experimentální část

Cílem této práce bylo na základě literární rešerše vytvořit databázi bioaktivních látek dosud identifikovaných v kosatcích (více než 300) a následně provést cílený screening těchto látek v souboru vzorků kosatců pomocí metody ultra-účinné kapalinové chromatografie ve spojení s vysokorozlišovací tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC-HRMS/MS). Analýze byly podrobeny různé části 7 druhů kosatců, konkrétně se jednalo o 19 vzorků listů, kořenů a oddenků.

Výsledky a závěr

Nejvíce látek bylo detekováno v oddencích (85) a kořenech (78) *Iris germanica*, následovaly kořeny (75) a listy (73) *Iris Pallida*. Tyto dva druhy kosatců byly zároveň nejbohatší na sledované (iso)flavonoidy. Nejvyšší obsah terpenoidů a xanthonů pak byl prokázán v *Iris versicolor*. Naopak nejméně zkoumaných látek bylo nalezeno v listech (21) *Iris Brassica*. Získané informace o profilu bioaktivních látek, společně s dále zkoumanou biologickou aktivitou, budou v budoucnu využity pro výběr odrůd a částí rostlin vhodných pro výrobu různých kosmetických produktů.

Literatura

[1] Crisan, I.; Cantor, M. New perspectives on medicinal properties and uses of Iris sp.. Hop and Medicinal Plants [Online] **2016**.
https://www.researchgate.net/publication/322937447_New_perspectives_on_medicinal_properties_and_uses_of_Iris_sp (accessed Oct 03, 2020).

SEPARÁCIA A STANOVENIE KYSELÍN V KÁVE KAPILÁRNOU ZÓNOVOU ELEKTROFORÉZOU

Branislav Žabenský, Róbert Bodor

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

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

ÚVOD

Organické kyseliny s nízkou molekulovou hmotnosťou patria medzi látky ovplyvňujúce chemické a zmyslové vlastnosti potravín a zároveň dávajú informáciu o dodržaní výrobných procesov potravín. Medzi potraviny obsahujúce významné množstvá karboxylových a anorganických kyselín patrí aj káva, kde sú tieto kyseliny zodpovedné najmä za jej chuť a arómu [1]. Napriek týmto skutočnostiam, stanovením kyselín v káve sa v súčasnosti zaoberalo málo vedeckých článkov. Organické kyseliny v praženej káve boli stanovované hlavne pomocou GC a HPLC [2], avšak v posledných rokoch prevládajú metódy kapilárnej elektroforézy (CE) [3-6]. Vhodnou detekčnou technikou pre CE stanovenie kyselín v káve je vodivostná detekcia (s kontaktnými aj bezkontaktnými elektródami) [4,5], použiteľná je však aj nepriama UV fotometrická detekcia, a vzhľadom na schopnosť karboxylovej väzby slabo absorbovať svetlo s vlnovou dĺžkou 200 nm aj priama UV fotometrická detekcia [7].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

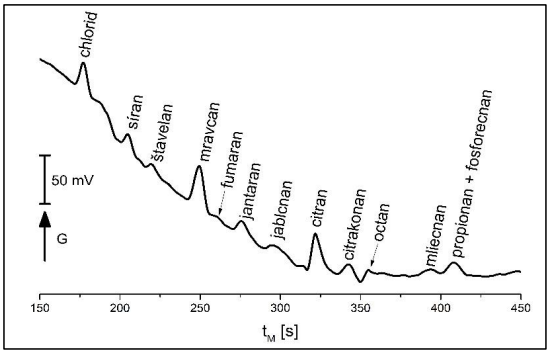
Experimenty boli uskutočnené na elektroforetickom analyzátore EA 202A (Villa Labeco, Spišská Nová Ves, Slovensko) v kapiláre s efektívnou dĺžkou 160 mm. Vnútorný priemer kapiláry, vyrobenej z kopolyméru fluorovaného etylénu a propylénu, bol 300 µm. Dávkovanie vzorky bolo zabezpečené autosamplerom (Triathlon, Spark Holland, Emmen, Holandsko) do dávkovacieho bloku s vnútorným objemom 2,35 µL. Detekcia bola zabezpečená kontaktným vodivostným detektorom (Villa Labeco). Kvôli práci v hydrodynamicky uzavretom systéme bola do elektrolytov pridávaná metylhydroxyetylcelulóza (mHEC) 30 000 s viskozitou 30 Pa.s (1% (w/V)) vo vode pri 20°C na potlačenie elektroosmotického toku.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Základné zloženie nosného elektrolytu (MES, Bis-Tris, Bis-Tris-propán) bolo vybrané na základe predošlých skúseností s problematikou stanovenia kyselín v potravinách [8], pričom koncentrácie jednotlivých zložiek boli upravené vzhľadom na dosiahnutie dostatočnej selektivity separácie. Výhodou použitého NE s nízkou koncentráciou jednotlivých zložiek je jeho nízka vodivosť (26 $mS.m^{-1}$), vďaka čomu je pri práci s kontaktným vodivostným

detektorom možné dosiahnuť vysokú citlivosť bez významnejšieho zhoršenia rozlíšenia píkov. Z hľadiska rozlíšenia maximálneho počtu analytov sa pristúpilo k použitiu modifikátorov efektívnych pohyblivostí analytov. Jedným z nich je samotný Bis-Tris-propán, ktorý ako dvojmocný koprotiión znižuje efektívne pohyblivosti dvojmocných aniónov. Otestované boli ďalej rôzne koncentrácie cyklodextrínov (α a β) v NE, nakoniec sa na základe meraní a z hľadiska finančných nákladov rozhodlo pre použitie NE bez obsahu cyklodextrínov.

Na kvantifikáciu aj identifikáciu analytov vo vzorke kávy bola použitá metóda prídavku štandardu. Úspešne sa podarilo identifikovať 13 aniónov kyselín v káve, ktorej príprava spočívala v jej uvarení automatickým kávovarom a následnom 300 násobnom riedení bez potreby použitia ďalších úpravných techník. Stanovené koncentrácie kyselín v káve boli v rozmedzí 0,2-23,6 μmol.L^{-1}.



Obr. 1 – migračné pozície identifikovaných analytov v 300x riedenej vzorke kávy. Nosný elektrolyt – 10 mmol.L^{-1} MES, 1,2 mmol.L^{-1} Bis-Tris, 2,2 mmol.L^{-1} Bis-Tris-propán, 0,1% mHEC.

ZÁVER

Prezentovaná metóda je vhodná na stanovenie aniónov kyselín v káve. Vďaka použitej inštrumentácii je stanovenie úplne automatizované a vďaka nízkej vodivosti nosného elektrolytu je možné detegovať nízke koncentrácie kyselín bez zložitej úpravy vzorky.

POĎAKOVANIE

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

LITERATÚRA

[1] Clarke, R., *Developments in Food Science B* 1986, *3*.
[2] Balzer, H., in, Blackwell Scientific Publications: UK, 2001, p. 18.
[3] Jeszka-Skowron, M., Zgola-Grzeskowiak, A., *Food Analytical Methods* 2017, *10,* 1245-1251.
[4] Klampfl, C. W., *Electrophoresis* 2007, *28,* 3362-3378.
[5] Klampfl, C. W., Buchberger, W., Haddad, P. R., *J. Chromatogr. A* 2000, *881,* 357-364.
[6] Truica, G., Teodor, E. D., Radu, G. L., *Revue Roumaine De Chimie* 2013, *58,* 809-+.
[7] Galli, V., Barbas, C., *J. Chromatogr. A* 2004, *1032,* 299-304.
[8] Lelova, Z., Ivanova-Petropulos, V., Masar, M., Lisjak, K., Bodor, R., *Food Analytical Methods* 2018, *11,* 1457-1466.

Stanovenie vybraných cytostatických zlúčenín v sedimente a odpadovom kale kombináciou MAE a UHPLC-MS/MS

Jozef Tuček[1], Sergio Santana-Viera[2], María Esther Torres-Padrón[2], Zoraida Sosa-Ferrera[2], José Juan Santana-Rodriguez[2], Radoslav Halko[1]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej chémie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava, Slovenská republika;
[2]Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Instituto Universitario de Estudios Ambientales y Recursos Naturales, 350 17, Las Palmas de Gran Canaria, Španielske kráľovstvo;

tucek4@uniba.sk

ÚVOD

Cytostatické zlúčeniny sú látky, ktoré interakciou s DNA inhibujú bunkový rast alebo vyvolávajú smrť bunky, a preto sú klasifikované ako karcinogénne, mutagénne a/alebo toxické látky ovplyvňujúce reprodukčný systém. V medicíne našli cytostatické zlúčeniny využitie na liečenie rakoviny, avšak môžu interagovať aj s necielenými bunkami [1]. Z tohto dôvodu vzniklo viacero článkov zaoberajúcich sa ich stanovením v environmentálnych vzorkách, ako odpadová voda [2], riečna voda [3], sediment a odpadový kal [4]. Cieľom našej práce bolo simultánne stanovenie vybraných cytostatík sedimente a odpadovom kale.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použité chemikálie: metanol (HPLC grade a LC-MS grade), acetonitril (HPLC grade),deionizovaná voda (LC-MS grade), kyselina mravčia,

Zásobné roztoky analytov s koncentráciou 1 000 mg l^{-1}: etopozid (ETO), xyklofosfamid (CP), tamoxifén (TAM), 5-fluorouracil (5-F), gemcitabín (GEM), metotrexát (MET), vinkristín (VINC) a vinblastín (VINB)

Odber a spracovanie vzoriek: vzorky boli odoberané každé 3 mesiace, v prípade odpadového kalu z čističky odpadových vôd a v prípade sedimentu v okolí 3 výtokov čističiek odpadových vôd v Las Palmas de Gran Canaria (Španielsko). Vzorky boli skladované pri teplote -20 °C. Pred extrakciou boli lyofilizované, rozdrvené, preosiate na 0,3 mm a uskladnené pri 4 °C.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Skúmanými parametrami boli hmotnosť návažku, výber a objem extrakčného činidla, čas a teplota extrakcie. Vplyv jednotlivých parametrov ale aj ich vzájomné pôsobenie bolo študované použitím Paretových diagramov. Najskôr sme porovnávali 5 parametrov s 2 alternatívami, hmotnosť návažku, 100 a 250 mg, výber rozpúšťadla, metanol a acetonitril, s objemom 7 a 12 ml, teplota, 60

a 80 °C a čas extrakcie, 5 a 10 minút. Z výsledkov vyplýva, že kritickými faktormi bola hmotnosť návažku a výber extrakčného činidla. Extrakčná účinnosť pre všetky analyty v oboch matriciach vyššia použitím metanolu ako extrakčného činidla, a preto sme v ďalších extrakciách používali metanol. Čas a teplota extrakcie ovplyvňovala extrakčnú účinnosť len minimálne, a preto sme v ďalších extrakciách použili kratší čas a nižšiu teplotu (5 minút pri 60 °C).

V ďalšom kroku optimalizácie sme porovnávali dva faktory s tromi alternatívami. Skúmali sme hmotnosť návažku (50, 75 a 100 mg) a objem metanolu (8, 11 a 14 ml). Z Parétových diagramov vyplýva, že pre obe matrice boli optimálne hodnoty hmotnosť návažku 50 mg, objem metanolu 14 ml, pri teplote 60 °C po dobu 5 minút. Kvôli nízkej extrakčnej účinnosti v prípade niektorých analytov sme v reálnych vzorkách stanovovali ETO, GEM, CP a TAM.

Po optimalizácií extrakcie sme určili analytické parametre, ako linearita, opakovateľnosť, medza detekcie a stanovenia. Kvôli silnému matricovému efektu v oboch matriciach sme používali matricové kalibračné štandardy v rozmedzí 0,2 – 12 µg g^{-1} v 10 bodoch, pričom korelačné koeficienty v grafe závislosti plochy píku od koncentrácie boli nad 0,990 pre obe matrice. Opakovateľnosť bola vypočítaná ako relatívna smerodajná odchýlka v 6 meraniach v 1 dni, pričom bola pre všetky analyty v oboch matriciach pod 15 %, a taktiež v priebehu 3 dní, pričom bola pod 18 %. Hodnoty LOD boli 0,10 – 87,46 ng g^{-1} v sedimente a 0,42 – 79,80 ng g^{-1} v odpadovom kale.

Optimalizovaný postup sme použili na analýzu 24 vzoriek sedimentu a 8 vzoriek odpadového kalu. V našom prípade boli koncentrácie nižšie ako medza detekcie, podobne ako v prípade ďalších článkov [5,6,7].

ZÁVER

V našej práci sa nám podarilo optimalizovať extrakciu vybraných cytostatických zlúčenín pred ich stanovením pomocou UHPLC-MS/MS.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla s finančnou podporou VEGA č. 1/0678/19, APVV-17-0373 a UK/41/2020

LITERATÚRA:

[1] Kovács, R.; Csenki Z.; Bakos, K., et al. Water Res. **2015,** 77, p. 201

[2] Yin, J.; Shao, B.; Zhang, J., et al. Bull Environ. Contam. Toxicol. **2010,** 84, p. 39

[3] Franquet-Griell, H.; Cornádo, D.; Caixach, J., et al. Sci. Res. Pollut. Res. **2017,** 24, p. 6492

[4] Santana-Viera, A.; Tuček, J.; Torrés-Padrón M. E., et al. Anal Bioanal Chem **2020,** 412, p. 3639

[5] Ternes, T. A.; Bonerz, M.; Hermann, N., et al. J. Chromatogr. A **2005,** 1067, p. 213

[6] Okuda, T.; Yamashita, N.; Tanake, H., et al. Environ, Int. **2009,** 35, p. 815

[7] Seira, J.; Claparols, C.; Joannis-Cassan, C., et al. J. Chromatgr. A **2013,** 1283, p. 27

MALDI MS ZOBRAZOVANIE IZOMÉROV LIPIDOV POMOCOU OFF-LINE OZONIZÁCIE

Bc. Dominika Bezdeková, Mgr. Antonín Bednařík, Ph.D., prof. Mgr. Jan Preisler, Ph.D.

Ústav chemie, Masarykova univerzita, Univerzitní kampus Bohunice – pavilon A14, Kamenice 5, 625 00 Brno - Bohunice

dominika.bezdekova8855.db@gmail.com

Úvod

Glycerofosfolipidy (GP) sa vyznačujú obrovským počtom existujúcich štruktúr, súvisiacim s dĺžkou acylového reťazca, typom polárnej hlavičky či stupňom a miestom nenasýtenosti. Klasické metódy hmotnostnej spektrometrie (MS) a tandemovej MS (MS^2) nás informujú o triede GP, celkovom počte uhlíkov a počte dvojitých väzieb uhlík-uhlík (C=C). Nie sú schopné však rozpoznať izoméry líšiace sa polohou dvojitej väzby v reťazci.[1,2] Jednou z metód, umožňujúcou zistenie polohy C=C, je reakcia s ozónom, ktorá špecificky v mieste nenasýtenosti tvorí tzv. ozonidy. Tie možno v MS^2 charakteristicky fragmentovať.[3]

Okrem štruktúry izomérov je dôležité poznať aj ich priestorové rozloženie v rámci vzorky, keďže sa ukázalo, že ich výskyt je príznačný pre dané typy tkaniva[4,5] a ich špecifická distribúcia môže byť použitá v diagnostike chorôb.[6]

Naša práca sa zamerala na preskúmanie potenciálu off-line derivatizácie pomocou ozónu pri priestorovom zobrazovaní polohových izomérov GP pomocou techniky zobrazovacej hmotnostnej spektrometrie s laserovou desorpciou a ionizáciou za účasti matrice (MALDI-MSI).

Experimentálna časť:

Potenciál ozonolýzy pre MS rozlíšenie a zobrazenie izomérov bolo testované na 10 μm rezoch tkanív myšieho mozgu a ľudského hrubého čreva. Rezy na mikroskopickom sklíčku boli najskôr odsolené pomocou 50 mM roztoku octanu amónneho a ozonizované po dobu 2 min. Ozón bol produkovaný O_3 generátorom napájaným technickým kyslíkom (99,5%) v množstve 7g/hod a vháňaný do reakčnej nádoby so vzorkou. Vzorky boli po reakcii pokryté MALDI matricou, kyselinou 2,5-dihydroxybenzoovou, sublimačnou metódou (teplota vyhrievania 120 °C, tlak 80 mTorr, čas 4 min 20 s) a analyzované technikou MALDI MS, MS^2 a MS^2I.

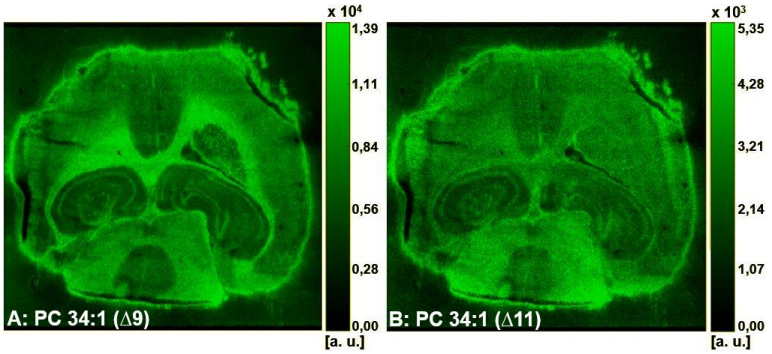
MS a MSI dáta boli získané pomocou hmotnostného spektrometra s orbitálnou pascou Q Exactive Plus Orbitrap so SubAP/MALDI iónovým zdrojom a s 355 nm Nd:YAG laserom, zaostreným na ~15 μm. Hmotnostné rozlíšenie bolo 140 000 (*m/z* 200), odchýlka od teoretickej hmotnosti ≤2 ppm, tlak v iónovom zdroji 4 Torr a energia laserového pulzu 0,70 μJ. Pri MS^2 experimentoch bola nastavovaná normalizovaná kolízna energia na 15 a šírka výberového okna 1 Da a pri MS^2I analýzach režim rastrového pohybu s konštantnou rýchlosťou CSR = 3,4446 $mm.min^{-1}$.

Výsledky a diskusia

V MS spektre rezu myšieho mozgu aj ľudského hrubého čreva boli k nenasýteným glycerofosfolipidom identifikovaným ako fosfatidylcholíny (PC), konkrétne PC 34:1 (*m/z* 760,586) a PC 36:1 (*m/z* 788,618), priradené zodpovedajúce ozonidy (*m/z* 808,571 a 836,602), a to pripočítaním hmotnostného prírastku 47,984 Da. Pre jednoznačné určenie izomérov boli ozonidy

daného lipidu podrobené fragmentácii v MS^2 analýze. Fragmentačné spektrum ozonidu PC 34:1 odhalilo dva páry iónov s hmotnostným rozdielom 15,995 Da – pár *m/z* 650,436/666,431 zodpovedajúci izoméru PC 34:1 (Δ9) a *m/z* 678,468/694,463 patriaci izoméru PC 34:1 (Δ11). V prípade PC 36:1 boli opäť nájdené dva izoméry: PC 36:1 (Δ9) s príslušnou dvojicou iónov s *m/z* 678,471/694,466 a PC 36:1 (Δ11) s *m/z* 706,502/722,497.

Po úspešnom MS^2 rozlíšení polohových izomérov pomocou ozonolýzy bola táto technika aplikovaná v MALDI MS^2I. Priložené obrázky znázorňujú zvlášť rozloženie polohového izoméru PC 34:1 (Δ9) (obrázok A) a zvlášť PC 34:1 (Δ11) (obrázok B) v rámci rezu myšieho mozgu. V bielej hmote bolo odhalené zvýšené relatívne zastúpenie izoméru Δ9 v súlade s výsledkami z predošlých štúdií[4,5]. MALDI MS mapy boli zhotovené aj z tkaniva čreva a poukázali na pomerne veľké rozdiely v distribúcii izomérov PC 34:1 (Δ9) a (Δ11). Porovnaním s histologickou analýzou bolo zistené, že oblasť so zvýšeným zastúpením izoméru Δ11 predstavuje sliznicu hrubého čreva a časť s prevládajúcim Δ9 prináleží svalu hrubého čreva.



Záver

Off-line ozonizácia je jednoduchá metóda vhodná k MALDI MSI rozlíšeniu polohových izomérov GP v rôznych tkanivách. V porovnaní s on-line rozpoznávacími technikami[4] nevyžaduje modifikáciu spektrometra a pri ozonizácii nehrozí delokalizácia analytov. Uskutočnením zobrazovacích experimentov sa podarilo vizualizovať rozdielne zastúpenie jednotlivých polohových izomérov GP v rôznych rezoch tkanív a rozlíšiť tak druh tkaniva (napr. biela a šedá hmota myšieho mozgu). Náš ďalší výskum sa venuje sledovaniu izomérov v ľudských tkanivách, keďže priestorová distribúcia molekúl môže byť diagnosticky príznačná, a teda uplatniteľná aj v medicínskom prostredí.

Poďakovanie:
Ďakujeme za finančnú podporu Grantovej agentúre Českej republiky (GJ19-20927Y).

Literatúra:

(1) Li, M.; Yang, L.; Bai, Y.; Liu, H. W. *Analytical Chemistry* **2014**, *86*, 161-175.
(2) Claes, B. S. R.; Takeo, E.; Fukusaki, E.; Shimma, S.; Heeren, R. M. A. *None* **2019**, *8*, A0078.
(3) Harrison, K. A.; Murphy, R. C. *Analytical Chemistry* **1996**, *68*, 3224-3230.
(4) Paine, M. R. L.; Poad, B. L. J.; Eijkel, G. B.; Marshall, D. L.; Blanksby, S. J.; Heeren, R. M. A.; Ellis, S. R. *Angewandte Chemie-International Edition* **2018**, *57*, 10530-10534
(5) Bednarik, A.; Bolsker, S.; Soltwisch, J.; Dreisewerd, K. *Angewandte Chemie-International Edition* **2018**, *57*, 12092-12096.
(6) Stahlman, M.; Pham, H. T.; Adiels, M.; Mitchell, T. W.; Blanksby, S. J.; Fagerberg, B.; Ekroos, K.; Boren, J. *Diabetologia* **2012**, *55*, 1156-1166.

Syntetická organická chémia

SYNTÉZA A VLASTNOSTI ANALÓGOV *POMAROSE*

Bc. Ľuboš Dráb

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 82137 Bratislava

lubos.drab@centrum.sk

Práca sa zaoberá štruktúrnym dizajnom, (retro)syntézou a senzorickou analýzou rôznych derivátov (2*E*,5*Z*))-5,6,7-trimetylokta-2,5-dién-4-ónu (*Pomarose*)[1], syntetického *seco*-analógu prírodného *β*-damaskónu, pričom obe zlúčeniny sa vyznačujú intenzívnou ružovo-ovocnou vôňou (*Obrázok 1*). *Pomarose* navyše vykazuje tóny sušených jabĺk, sliviek a hrozienok s detekčným limitom 0.5 ng/L (vo vzduchu). *Pomarose* sa komerčne využíva ako vonný komponent viacerých parfémov (*Be Delicious for Men, Unforgivable, 1 Million, CK free, Legend, Unforgivable Woman* a *John Galliano*).[2]

β-Damaskón *Pomarose*

Obrázok 1.

Dvojstupňová (retro)syntéza cieľových enónov je založená na iniciálnej Grignardovej adícii *in situ* pripravených organokovových nukleofilov na komerčné aldehydy za vzniku alylalkoholov, ktoré boli finálne oxidované burelom na príslušné ketóny (*Schéma 1*).

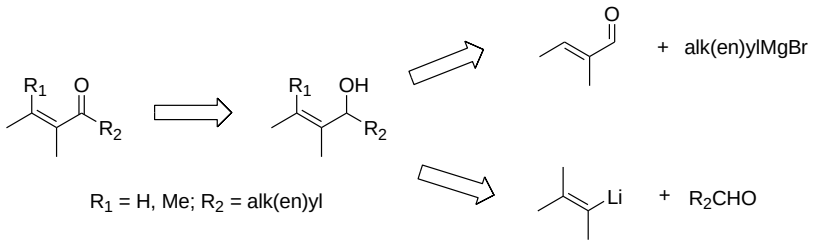
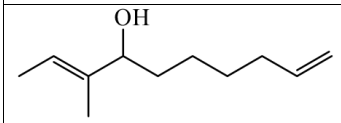
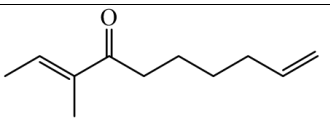
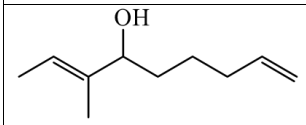
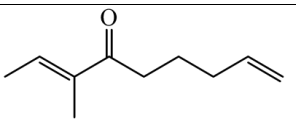
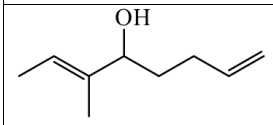
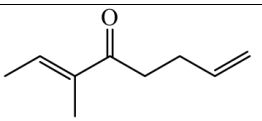
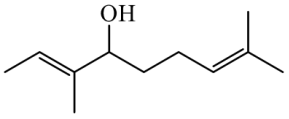
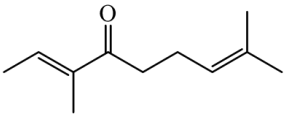
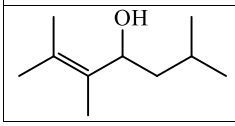
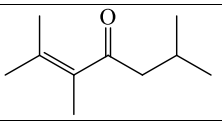


Schéma 1.

Novopripravené alylalkoholy a enóny boli následne podrobené senzorickej analýze, ktorej výsledky sú zhrnuté v *Tabuľke 1*.

Tabuľka 1.

Alkohol	Aróma	Ketón	Aróma
	Sladkastá, trpká, koreňová zelenina, zelená		Sladkastá, mierne horká, čerstvo nakrájané huby, hnilý citrus, zatuchlina
	Sladká, zelená, koreňová zelenina, uhorka		Sladké drievko, spráchnivené drevo, suché byliny, korenistá
	Horká, horko ovocná, trpká kôstka, sušený cesnak		Sladká, zemitá, klíčiace zemiaky, nahorklá
	Citrus, svieža, zelená, zemitá, sladkastá, borievka		Ovocná, horko-sladká, mierne zemitá
	Gáfor-mäta-eukalyptus, sladkastá hniloba		Sladká, rasca, eukalyptus

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou grantu VEGA MŠSR pre projekt č. 1/0162/20.

Literatúra

[1] P. Kraft, C. Denis, W. Eichenberger, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2363-2369; P. Kraft, *Eur. Pat. Appl*. EP 1149820, **2001**.

[2] G. Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft, *Scent and Chemistry. The Molecular World of Odors*. HCA Zürich, p. 217, **2012**.

SYNTHESIS OF NOVEL PYRROLIDINE ANTIBIOTICS

Lenka Rodriguez,[1] Mária Mečiarová[2]

[1]Synkola, Ltd. Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4
[2]Commenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Organic Chemistry, Ilkovičova 6, Mlynská Dolina, 842 15 Bratislava 4

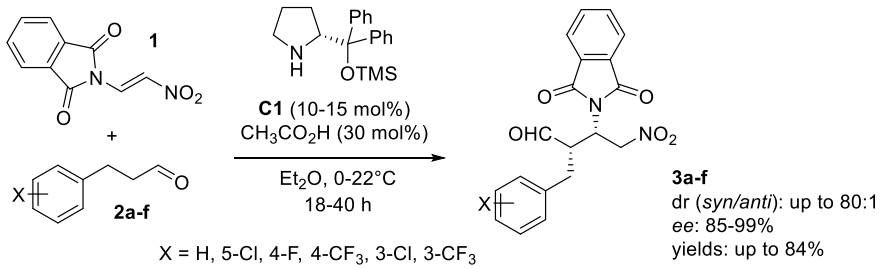
rodriguez@synkola.sk

Introduction

Pyrrolidine moiety is an important part of alkaloids and pharmaceutical agents. Therapeuticals possessing pyrrolidine structure are used in many medicinal fields (e.g. as antipsychotic drugs, anticholinergic drugs, antseizure drugs, etc.).[1] The need of new drugs inspires many synthetic groups for synthesis of compounds with potential biological activity. Herein we report short synthesis of pyrrolidine derivatives which inhibit growth of strains of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*.[2]

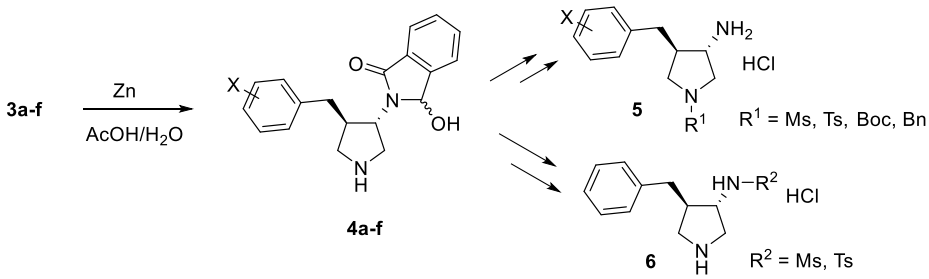
Results and Discussion

The key step of synthesis of chiral 3,4-disubstituted pyrrolidines is organocatalytic Michael addition of aldehydes **2a-f** to *trans*-nitroalkene **1**. The best results were achieved with catalyst **C1** in diethylether, using acetic acid as additive (Scheme 1).



Scheme 1. Organocatalytic Michael addition of aldehydes **2a-f** to nitroalkene **1**.

The initially prepared chiral *syn*-adducts **3a-f** were converted into pyrrolidines **4a-f** by reduction of nitro group followed by cyclization. Corresponding pyrrolidines were prepared in good yields (62–91%). Owning the chiral unprotected pyrrolidines **4a-f**, we started synthesis of pyrrolidine derivatives by implementing new functional groups. The series of sulfonamides, *N*-Boc-derivatives and *N*-benzyl derivatives were synthesized (Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of pyrrolidine derivatives.

In order to increase the solubility of pyrrolidines in aqueous media for biological testing, hydrochloride salts were prepared. The antimicrobial testing was provided on bacteria strains of *S. aureus* and *E. coli*, as well as on their resistant strains. Surprisingly sulfonamides did not have significant effect on bacteria; however *N*-benzylderivative possessing CF_3 group (**5a**) exhibited very strong activity against both bacterial strains. The same efficient concentrations suggest similar mechanisms of action on both Gram-positive and Gram-negative bacteria.

Table 1. Results of antimicrobial testing of pyrrolidine derivatives.

Pyrrolidine derivative	Effectiveness in [mmol/L]			
	MIC_{50}	MIC_{100}	MIC_{50}	MIC_{100}
	E. coli	*S. aureus*	*E. coli* resistant	*S. aureus* resistant
5a (X = 4-Cl, R = 4-CF_3Bn)	**0.017/0.037**	**0.017/0.037**	**0.017/0.027**	**0.017/0.037**
5b (X = 4-Cl, R = 4-OMeBn)	0.084/0.170	0.084/0.170	0.084/0.340	0.084/0.340
5c (X = 4-F, R = 4-ClBn)	0.087/0.176	0.087/0.176	0.087/0.176	0.087/0.176

Conclusion

We presented short and practical synthesis of *trans*-3,4-disubstituted pyrrolidine derivatives via organocatalytic Michael addition of various substituted propanals to protected nitroolefin. Antimicrobial testing of hydrochloride salts of these derivatives proved very promising activity against *S. aureus* and *E. coli*, as well as against their resistant strains.

Acknowledgments

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-15-0039.

References

[1] Yarmolchuk, V. S.; Shishkin, O. V.; Starova, V. S.; Zaporozhets, O. A.; Kravchuk, O.; Zozulya, S.; Komarov, I. V.; Mykhailiuk, P. K. Eur. J. Org. Chem. **2013**, 3086–3093.
[2] Rodriguez, L.; Fišera, R.; Gaálová, B.; Koči, K.; Bujdáková, H.; Mečiarová, M.; Górová, R.; Jurdáková, H.; Šebesta, R. Eur. J. Org. Chem. **2020**, 2565–2575.

ACYLOXYALYLÁCIE NEOCHRÁNENÝCH IZOXAZOLIDÍN-4,5-DIOLOV V STEREOSELEKTÍVNEJ SYNTÉZE SFINGOFUNGÍNU B

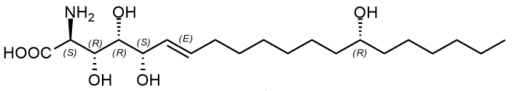
Lukáš Kerti

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

kerti.lukas@gmail.com

Štruktúra chirálnych aminopolyolov predstavuje esenciálnu súčasť mnohých biologicky aktívnych prírodných látok a ich analógov. Ich dôležité biologické vlastnosti podnecujú neutíchajúci záujem o vývoj nových syntetických metód s dôrazom na presne definované stereochemické usporiadanie substituentov.

Sfingofungín B (**1**) (Obrázok 1), zlúčenina s polárnou polyhydroxylovanou aminokyselinou a dlhým lipofilným reťazcom, je špecifickým a efektívnym inhibítorom enzýmu serín-palmitoyl-CoA transferázy, kľúčového katalyzátora v biosyntéze sfingolipidov.[1] Sfingofungín B bol izolovaný z extraktu termotolerantnej huby *Aspergillus fumigatus* ATCC 20857 a má významné imunosupresívne, imunomodulačné a antifungálne účinky.[2,3]



1

Obrázok 1. Štruktúra prírodného sfingofungínu B.

Predkladaná práca sa zaoberá štúdiom adičných acyloxyalylácií na izoxazolidín-4,5-dioly s dôrazom na presne definované stereochemické usporiadanie substituentov.

Syntéza vychádza z multikomponentnej organokatalyzovanej Knoevenagel-*aza*-Michaelovej cyklokondenzačnej reakcie za vzniku izoxazolidín-5-ónu **5**,[4] z ktorého boli sériou ďalších reakcií pripravené počiatočné izoxazolidín-4,5-dioly **7**.[5] Cyklické dioly predstavujú analógy poloacetálov a môžu reagovať svojou otvorenou formou ako aldehydy **8**, napríklad vo vysoko stereoselektívnych nukleofilných adičných reakciách Grignardových činidiel[6] alebo v acyloxyalylačných reakciách s *in-situ* generovaným organozinočnatým činidlom. Získané produkty, (hydroxyamino)trioly **10**, by mohli byť použité ako nové stavebné bloky v totálnej syntéze sfingofungínu B (Schéma 1).

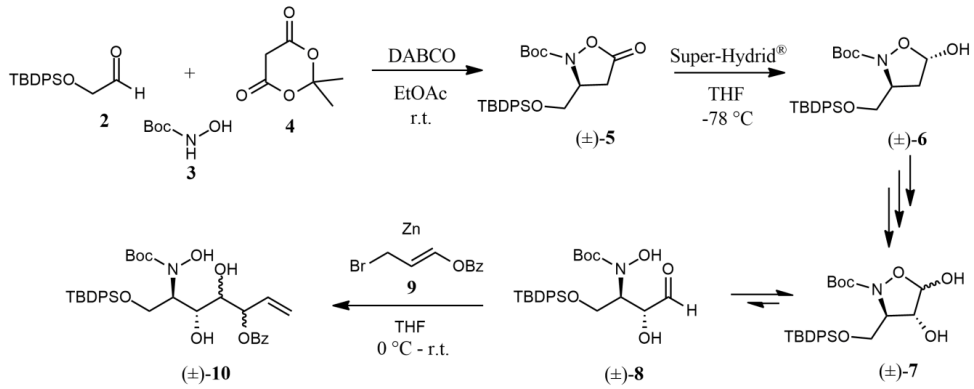


Schéma 1. Stereoselektívna adícia organozinočnatého činidla na izoxazolidín-4,5-dioly **7**.

Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr VEGA (1/0552/18) a ASFEU (26240120001 a 26240120025).

Literatúra

[1] Kobayashi, S.; Furuta, T.; Hayashi, T.; Nishijima, M.; Hanada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *5*, 908-919.

[2] Vanmiddlesworth, F.; Giacobbe, R. A.; Lopez, M.; Garrity, G.; Bland, J. A.; Bartizal, K.; Fromtling, R. A.; Polishook, J.; Zweerink, M.; Edison, A. M.; Rozdilsky, W.; Wilson, K. E.; Monaghan, R. L. *J. Antibiot.* **1992**, *6*, 861-867.

[3] Hanada, K.; Nishijima, M.; Fujita, T.; Kobayashi, S. *Biochem. Pharmacol.* **2000**, *10*, 1211-1216.

[4] Le Foll Devaux, A.; Deau, E.; Corrot, E.; Bischoff, L.; Levacher, V.; Brière, J.-F. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *22*, 3265-3273.

[5] Štadániová, R.; Sahulčík, M.; Doháňošová, J.; Moncol, J.; Janotka, Ľ.; Šimoničová, K.; Messingerová, L.; Fischer, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *30*, 4775-4786.

[6] Ďurina, L.; Malatinský, T.; Moncol, J.; Záborský, O.; Fischer, R. *Synthesis* **2020**, *52*, DOI: 10.1055/s-0040-1706543.

FOTOCHEMICKÉ ZESÍTĚNÍ BIODEGRADABILNÍHO HYDROGELU S MICELÁRNÍ SÍTÍ PRO UPLATNĚNÍ V MEDICÍNĚ

Nikola Křivánková[1], Lenka Michlovská[2], Kristýna Valová[2], Jana Brtníková[2], Lucy Vojtová[2]

[1]Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Purkyňova 116, 612 00 Brno, Česká republika
[2]Vysoké učení technické v Brně, CEITEC – Středoevropský technologický institut, Pokročilé biomateriály, Purkyňova 656/123, 612 00 Brno, Česká republika

xckrivankovan@vutbr.cz

Úvod

Termocitlivé polymery vykazují sol-gel přechod v reakci na změnu teploty prostředí. V předložené práci byl využit termocitlivý triblokový kopolymer založený na kyselině polymléčné a polyglykolové (PLGA) s polyethylenglykolem (PEG). Tento amfifilní kopolymer se ve vodě organizuje do micel s hydrofobním jádrem tvořeným PLGA bloky a hydrofilním obalem obsahujícím PEG bloky. Při laboratorní teplotě je kopolymer ve formě solu. S rostoucí teplotou okolí PLGA bloky difundují do okolních micel a vytvářejí můstky, které stabilizují strukturu a při fyziologické teplotě vytvářejí hydrogelovou síť [1].

Polymery schopné se samovolně uspořádávat do micelárních struktur představují vhodné materiály pro přípravu nosičů léčiv. Takové nosiče chrání obsažené léčivo před hydrolýzou a enzymatickou degradací a umožňují přenos aktivních látek na požadované místo a jejich postupné a řízené uvolňování [2].

Experimentální část

Pro přípravu hydrogelu s hybridní chemicko-fyzikální sítí byl použit triblokový kopolymer PLGA-PEG-PLGA syntetizovaný živou řízenou polymerací za otevřením kruhu. Kopolymer byl funkcionalizován anhydridem kyseliny itakonové [3]. Právě přítomnost nezreagovaných dvojných vazeb kyseliny itakonové na koncích kopolymerního řetězce umožňuje fotochemické kovalentní zesítění micel a zvýšení hydrolytické stability hydrogelu. Vzniku chemické sítě bylo docíleno ozářením fyzikálního hydrogelu, vzniklého z vodného roztoku změnou teploty na 37 °C, modrým světlem (430–490 nm) v přítomnosti hydrofilního biokompatibilního fotoiniciátoru.

Výsledky a diskuze

Vznik fyzikální sítě funkcionalizovaného kopolymeru při fyziologické teplotě byl potvrzen reologicky. Dokonce bylo zjištěno, že fyzikální hydrogel vykazuje nejvyšší tuhost při této teplotě. Byla stanovena hydrolytická stabilita a stupeň botnání hydrogelu s hybridní sítí ve fyziologickém roztoku při 37 °C. Hybridní hydrogel vykazoval po 3 dnech nejvyšší stupeň botnání, jeho hmotnost se zvýšila 11,8krát ± 2,5. Za daných podmínek se hybridní hydrogel rozpustil po 20 dnech.

Závěr

Byl připraven chemicky stabilizovaný hydrogel s micelární sítí, který by mohl být v budoucnu využit jako resorbovatelný kryt ran či jako nosič s postupným a velice dobře řízeným uvolňováním léčiv. Fotochemickým zesítěním hydrogelu byla hydrolytická stabilita v porovnání s hydrogelem stabilizovaným pouze fyzikálně téměř zdvojnásobena [4].

Poděkování

Tato práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektu CEITEC 2020 (LQ1601).

Literatura

[1] Michlovská, L. Synthesis and Characterization of Multifunctional Biodegradable Copolymers. dissertation, **2014**.

[2] Rösler, A.; Vandermeulen, G. W. M.; Klok, H.-A. Adv. Drug Delivery Rev. **2012**, 64, 270-279.

[3] Michlovská, L.; Vojtová, L.; Humpa, O.; Kučeřík, J.; Žídek, J.; Jančář, J. RSC Adv. **2016**, 6(20), 16808-16816.

[4] Zahoranova, A.; Vojtova, L.; Dusicka, E.; Michlovska, L.; Krivankova, N.; Baudis, S. **2020**, Macromol. Chem. Phys., 2000165.

SYNTÉZA ARYLAZOPYRIDÍN-SUBSTITUOVANÝCH BENZOTIAZOLOV S VYUŽITÍM BUCHWALD-HARTWIGOVEJ REAKCIE

Adam Nemčovič, Jakub Orvoš

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 82137 Bratislava

adam.nemcovic@gmail.com

Štúdium komplexných zlúčenín katiónov prechodných kovov s ligandmi, štruktúrne obsahujúcimi benzo[*d*]tiazol, nie je novinkou.[1] V týchto typoch koordinačných zlúčenín sa predpokladá dosiahnutie magneticky laditeľnej molekulovej bistability, ktorú možno definovať ako schopnosť molekulového systému vykazovať dva stabilné stavy v určitom rozsahu. Najtypickejším príkladom bistability je spinový prechod (spin-crossover efekt). Jedná sa o prechod medzi nízkym (LS) a vysokým (HS) spinom iónov, prevažne katiónov prechodných kovov.[2] Vďaka laditeľnej bistabilite, môžu byť pripravené zlúčeniny, ktoré majú využitie pri výrobe a štúdiách vysokokapacitných pamäťových nosičov, displejov alebo kontrastných látok pre magnetickú rezonanciu.[3] Spin-crossover efekt zlúčenín dokážeme ladiť pomocou vonkajších podnetov – zmenou teploty, tlaku, magnetického alebo elektrického poľa, ako aj excitáciou žiarením.

Na základe iniciatívy študovať magnetické vlastnosti spin-crossover komplexov železa a kobaltu bol prvotne zosyntetizovaný 2,6-bis(benzo[*d*]tiazol-2-yl)pyridínový ligand **1**,[4] substituovaný fotolabilnou fenyldiazenylovou funkčnou skupinou. Avšak v koordinačných reakciách bis-benzotiazolového ligandu **1** s katiónmi kovov častokrát dochádzalo k značným problémom v procese tvorby komplexu, ktoré boli pravdepodobne zapríčinené slabou rozpustnosťou ligandu, neochotou komplexu vznikať, ako aj jeho spontánnym rozpadom na východiskové zložky, predovšetkým po znížení reakčnej teploty.

Na základe týchto poznatkov sme sa rozhodli modifikovať štruktúru bis-benzotiazolového ligandu **1**, zabudovaním elektrón-donorného NMe_2 substituenta do *para*-polohy benzénového jadra fenylazoskupiny, s primárnym cieľom zvýšiť elektrónovú hustotu na dusíku pyridínu a vylepšiť tak jeho komplexačné vlastnosti. Tento druh zmeny by mohol zároveň viesť k lepšej rozpustnosti nového ligandu **2**, a k zvýšeniu stability jeho komplexov (Schéma 1).

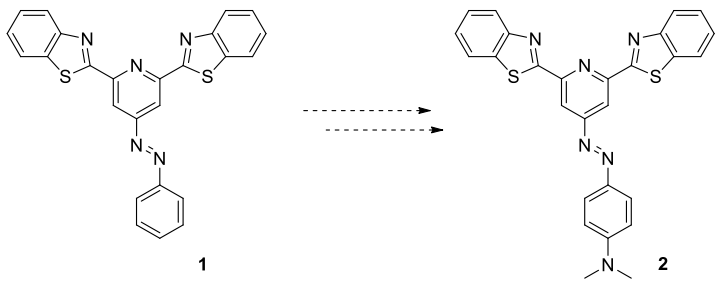


Schéma 1. Modifikácia štruktúry bis-benzotiazolového ligandu **1**.

Syntéza vychádza z komerčne dostupného dimetylesteru kyseliny 4-chlóropyridín-2,6-dikarboxylovej (**3**), z ktorého je v piatich krokoch pripravený 2,6-bis(benzotiazol-2-yl)-4-jódpyridín **4**, v celkovom výťažku 34 % (Schéma 2).[5]

Nasledujúcou, a zároveň kľúčovou reakciou, je Buchwald-Hartwigov Pd-katalyzovaný cross-coupling jódderivátu **4** s *N*-Boc-ochráneným hydrazínom **5**.[6] Vytvorenie azo-väzby v cieľovom ligande **2** je uskutočnené v jednom kroku a to pôsobením oxidu manganičitého v prítomnosti kyseliny trifluóroctovej, kedy najprv dochádza k odstráneniu Boc-ochrannej skupiny v hydrazo-medziprodukte a okamžite k oxidácii NH-NH skupiny (Schéma 2).[7,8]

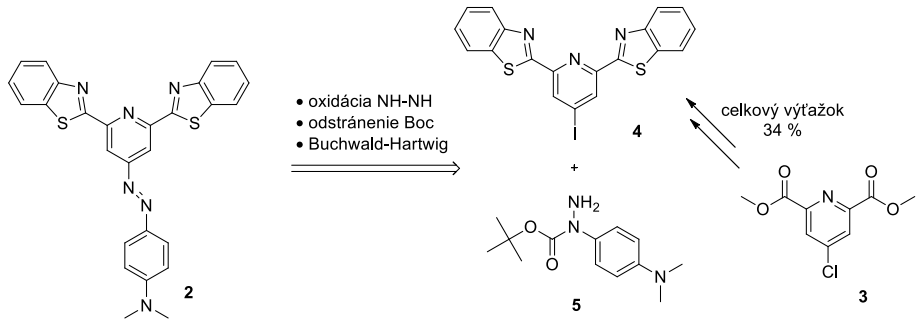


Schéma 2. Retrosyntetická analýza ligandu **2**, pomocou Buchwald-Hartwigovej reakcie.

Poďakovanie
Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr VEGA (1/0552/18), APVV (18-0197) a ASFEU (26240120001 a 26240120025).

Literatúra

[1] Addison, A. W.; Sudhir, B.; Wahlgren, C. G.;Rajan, O. A.; Rowe, T. M.; Sinn, E. *Dalton Trans*. **1987**, 2621-2630.
[2] Kahn, O. *Curr. Sci.* **1996**, *1*, 547-554.
[3] Jureschi, C. M.; Linares, J.; Boulmaali, A.; Dahoo, P. R.; Rotaru, A.; Garcia, Y. *Sensors* **2016**, *1*6, 187-196.
[4] Orvoš, J.; *Dizertačná práca*, nepublikované výsledky.
[5] Leas, D. A.; Dong, Y.; Vennerstrom, J. L.; Stack, D. E. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2518-2521.
[6] Wolter, M.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2001**, *23*, 3803-3805.
[7] Lim, Y.-K.; Lee, K.-S.; Cho, C.-G. *Org. Lett.* **2002**, *7*, 979-982.
[8] Hyatt, J. A. *Tetrahedron Lett.***1977**, *2*, 141-142.

SKRÍŽENÉ KAPLINGY NITROZLÚČENÍN

Bc. Katarína R. Detková, doc. Ing. Pavol Jakubec, PhD., Ing. Michaela Marčeková, Ing. Branislav Ferko, PhD.

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 82137 Bratislava

katka.detkova@gmail.com

Skrížené kaplingy predstavujú už viac ako storočie sa vyvíjajúcu metódu tvorby väzieb uhlík-uhlík alebo uhlík-heteroatóm. O ich dôležitosti svedčí aj Nobelova cena udelená Heckovi, Negishimu a Suzukimu v roku 2010 za paládiom-katalyzované kaplingy[1]. Napriek tomu, že dané reakcie sú v chemickom svete veľmi obľúbené a ich prínos pre syntézu je nespochybniteľný, majú niekoľko neprehliadnuteľných principiálnych nedostatkov. Jedným z nich je využitie prevažne „vzácnych" tranzitných kovov. Problematickým je tiež obmedzený počet funkčných skupín vhodných na kaplingy.

V posledných rokoch sa do popredia začali dostávať reakcie indukované viditeľným svetlom. Nielenže je tento spôsob katalýzy nenáročný na technické prevedenie, medzi jeho početné výhody patrí aj vysoká tolerancia funkčných skupín, dobrá selektivita a mierne reakčné podmienky [2]. Taktiež je táto alternatíva vhodná pre uplatnenie v zelenej chémii, ktorej cieľom je prepojiť požiadavky priemyselnej výroby a životného prostredia.

Cieľom našej práce je vývin ekologickejších a ekonomicky prijateľnejších skrížených kaplingov použiteľných na široké spektrum substrátov. Ako kaplingoví partneri našich svetlom katalyzovaných reakcií boli použité nitrostyrény a Katritzkého soli, populárne radikálové prekurzory[3]. Nielenže sú dané látky výnimočnými stavebnými blokmi organickej syntézy, vhodné sú tiež pre jednoduchosť ich prípravy, stabilitu a výbornú komerčnú dostupnosť.

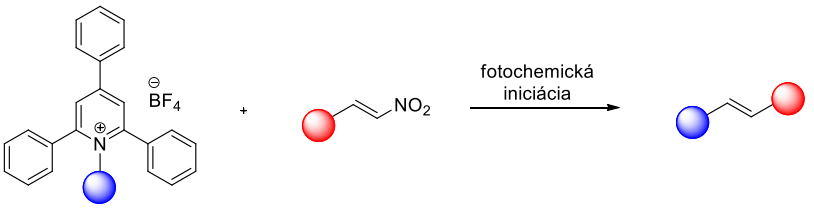


Schéma: Skúmané skrížené kaplingy nitrozlúčenín

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou APVV pre projekt APVV-16-0258.

Literatúra

[1] C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5062-5085

[2] M. Uygur, O. G. Mancheño, *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17, 5475-5489

[3] J. T. M. Correia, V. A. Fernandes, B. T. Matsuo, J. A. C. Delgado, W. C. Souza, M. W. Paixão, *Chem. Commun*., **2020**, 56, 503-514

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* v roku 2019. 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.

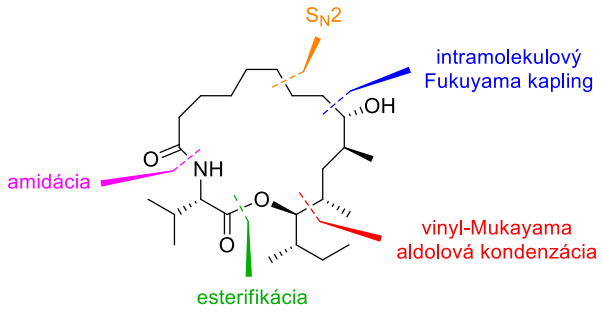


Schéma 1: *štruktúra dysoxylaktámu A s návrhom synteticky tvorených väzieb*

Predmetom príspevku sú moje doterajšie výsledky pri realizácii totálnej syntézy dysoxylaktámu A v našom laboratóriu a príprava na jeho ďalšiu syntézu.

Výzvou pri príprave dysoxylaktámu A je vysoký počet možných stereoizomérov, v syntéze preto využívame chirálnu Evansovu auxiliáriu ako mediátor chirality zabezpečujúci stereoselektivitu vinyl-Mukayama aldolovej kondenzácie a redukcií dvojných väzieb a dá sa z reťazca jednoducho odstrániť či pretransformovať na inú funkčnú skupinu. Túto transformáciu je možné využiť pri intramolekulovom Fukuyamovom kaplingu, eventuálne pri cyklizačnej forme reakcie Barbierovho typu aldehydu s chirálnym prolínovým katalyzátorom.

Vykonaná časť syntézy generuje 5 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]. Popri tom bola syntetizovaná *N*-oktanoylvalínová časť dysoxylaktámového kruhu a zmienený prolínový katalyzátor.

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

SYNTÉZA CHIRÁLNÍCH KATEXŮ A JEJICH VYUŽITÍ V KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFII

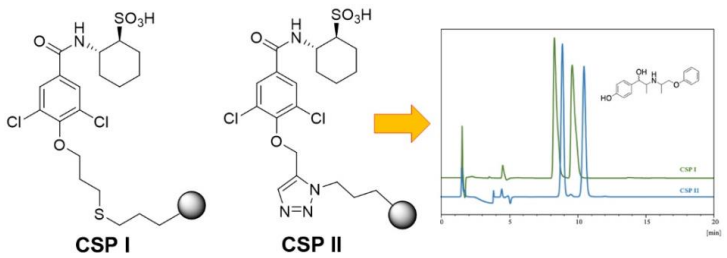
Bc. Magdaléna Labíková; doc. Ing. Michal Kohout, Ph.D.

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

labikovm@vscht.cz

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) s použitím chirálních stacionárních fází je bezesporu jednou z nejrozšířenějších metod separace enantiomerů, a to jak v analytickém, tak preparativním měřítku. V současné době je k dispozici více než 100 typů chirálních stacionárních fází, které umožňují separaci téměř libovolného racemátu. Výjimku tvoří ionizované a ionizovatelné látky a jejich směsi, které nejsou vhodnými analyty pro většinu komerčně dostupných chirálních chromatografických kolon. Sloučeniny tohoto typu lze však efektivně separovat na chirálních ionexech.

Cílem této práce je syntéza chirálních stacionárních fází povahy katexů, které ve své struktuře obsahují (1*S*, 2*S*)-2-aminocyklohexan-1-sulfonovou kyselinu jako chirální jednotku. Syntéza vycházela z ethylesteru 3,5-dichlor-4-hydroxybenzoové kyseliny, který byl sekvencí reakcí převeden na příslušné amidy s terminální dvojnou a trojnou vazbou. Připravené selektory byly každý jiným způsobem imobilizovány na vhodně modifikovaný silikagel a získané chirální sorbenty byly naplněny do chromatografických kolon. Chromatografické vlastnosti připravených stacionárních fází byly vyhodnoceny vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií při separaci racemických směsí biologicky aktivních aminů.



Obrázek 1: *Struktury cílových molekul a příklad chirální separace racemické směsi isoxsuprinu.*

Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika

EKOTOXIKOLOGICKÝ VPLYV ARZÉNU NA VYBRANÉ DRUHY ORGANIZMOV

Bálint Czíferi[1], Ronald Zakhar[2]

[1]Ústav biochémie a mikrobiológie FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
[2]Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

balint.cziferi@gmail.com

Úvod

V súčasnej dobe sa problém kontaminácie prostredia arzénom dostáva do popredia, nakoľko arzén vykazuje karcinogénne, mutagénne a teratogénne účinky. Jeho zlúčeniny boli používané v poľnohospodárstve v podobe pesticídov a taktiež vznikajú počas priemyselnej výroby a spaľovania, čím sa postupne dostávajú do životného prostredia. Ekotoxikológia sa zaoberá primárne testovaním toxických látok, ktoré sa nachádzajú v životnom prostredí a môžu vyvolať negatívny vplyv na vývin organizmov [1]. Toxické látky môžu poškodzovať aj fylogenetický vývin jedinca. Faktory, ktoré ovplyvňujú biotesty sú vlastnosti testovanej látky, t.j. chemické a fyzikálne vlastnosti arzénu. Biotesty závisia tiež od faktorov prostredia, ako je pH, teplota, prítomnosť kyslíka a oxidu uhličitého [2].

Experimentálna časť

Pri experimente sme použili na test ekotoxicity horčicu bielu a cibuľu kuchynskú. Horčica biela (z lat. *Sinapis alba*) patrí do čeľade kapustovité (*Brassicaceae*). Princíp testovania sa zakladá na sledovaní rastu koreňa v prítomnosti skúmaných látok. Test prebieha na Petriho miskách, kde sú kultivované semená horčice bielej v prítomnosti toxickej látky. Na ďalšej Petriho miske je kontrolný pokus, kde sa kultivujú semená bez škodlivých látok. Tento test sa využíva na hodnotenie pitných, prírodných a odpadových vôd. Cibuľa kuchynská (z lat. *Allium cepa*) je prevažne určená ako citlivá rastlina, hlavne na fytotoxické účinky látok. Test na *Allium cepa* patrí medzi základné metódy zisťovania a merania stupňa karcinogenity, mutagenity v prítomnosti toxických látok. Môže popísať účinky jednotlivých toxikologicky významných chemických látok. Využíva sa na hodnotenie pitných, prírodných, odpadových vôd z domácností, taktiež k hodnoteniu toxických účinkov chemických látok, ktoré sú rozpustné vo vode a v organických rozpúšťadlách. Pri teste toxicity na horčici bielej aj na cibuli kuchynskej sme pripravili roztoky As(III) resp. As(V) s presne známou koncentráciou, t.j. 1, 2, 3, 4, 5 a 6 $mg \cdot l^{-1}$ zo zásobného roztoku riedením. Na kontrolu sme použili v prípade horčice bielej riediacu vodu a v prípade cibule kuchynskej vodu z vodovodu s pH približne 7.

Na vyhodnotenie anaeróbnych biodegradačných potenciálov jednotlivých substrátov sa môžu používať rôzne druhy experimentálnych testov. Jeden z najlacnejších a najľahšie nastaviteľných takýchto experimentálnych testov je test bioplynového potenciálu. Testovacie fľaše sme zazátkovali butylovou gumou. Polovica objemu pozostávala zo zmesi inokula (anaeróbne stabilizovaného kalu) a pitnej vody v pomere 1:1 a zvyšná polovica tvorila bioplynový priestor. Testovacie fľaše obsahovali aj organický substrát (glukóza a octan sodný) a As(III) a As(V) so šiestimi rôznymi koncentráciami, a to 1 $mg \cdot l^{-1}$, 2 $mg \cdot l^{-1}$, 3 $mg \cdot l^{-1}$, 4 $mg \cdot l^{-1}$, 5 $mg \cdot l^{-1}$ a 6 $mg \cdot l^{-1}$. Ako kontrola sa používal systém nariedeného anaeróbneho kalu s organickým substrátom, t.j. s koncentráciou As(III) a As(V) 0 $mg \cdot l^{-1}$. Tieto testy prebiehali za mezofilných podmienok 45 dní. Objem bioplynu sme merali v 24 hodinových intervaloch. Na zvýšenie presnosti metódy sme pre každú testovanú koncentráciu As(III) a As(V) vybrali 3 paralelné anaeróbne systémy, takže sme mali spolu 42 testovacích fliaš.

Výsledky a diskusia

Nami získané experimentálne údaje sme vyhodnotili na základe závislosti inhibície rastu korienkov od koncentrácie jednotlivých roztokov As. Fytotoxicita u horčice bielej a cibule kuchynskej sa prejavovala postupným zmenšovaním rastu koreňa. U horčice bielej, As(III) pri koncentráciách 4 až 5 $mg \cdot l^{-1}$ vykazoval výrazne negatívne účinky, nakoľko sa dosiahla viac ako 50 % inhibícia rastu korienkov. Roztoky s obsahom As(V) pri 4 $mg \cdot l^{-1}$ spôsobovali 55,19 % inhibíciu. Pri cibuli kuchynskej vzorky vykazovali zvýšené poškodenie koreňa pri roztokoch, ktoré obsahovali As(III). Arzenitanové aj arzeničnanové roztoky už pri 3 $mg \cdot l^{-1}$ spôsobili viac ako 50 % inhibíciu rastu koreňa.

Na posúdenie vplyvu arzénu na mikroorganizmy anaeróbneho kalu a tým spojenú produkciu bioplynu sme využili testy bioplynového potenciálu. Vďaka týmto testom sme získali množstvo vyprodukovaného bioplynu, čiže bioplynový potenciál. Naše experimentálne poznatky preukázali, že mikroorganizmy v prostredí menších koncentrácií arzénu vyprodukovali väčší objem bioplynu. Anaeróbne mikroorganizmy počas tohto testu sa museli prispôsobovať daným nepriaznivým podmienkam. Z toho vyplýva, že pri roztokoch s väčšou koncentráciou As nastala na začiatku experimentu ich výrazná inhibícia a teda aj inhibícia produkcie bioplynu. Postupne so zvyšujúcou sa koncentráciou arzénu, produkcia bioplynu začala klesať. Najvyššiu inhibíciu produkcie bioplynu sme zaznamenali pri koncentráciách oboch foriem arzénu 5 a 6 $mg \cdot l^{-1}$, pričom arzenitanové roztoky spôsobili až 80–85 % inhibíciu a arzeničnanové roztoky okolo 75–85 %.

Záver

Z nameraných údajov a z výsledkov vyplýva, že arzén mal výrazný negatívny vplyv na vývin rastu koreňa horčice bielej a taktiež v prípade cibule kuchynskej. Pri porovnaní hodnôt získaných z testu toxicity na horčici bielej a cibuli kuchynskej je možné konštatovať, že horčica biela bola odolnejšia voči prítomnosti oboch foriem arzénu ako cibuľa kuchynská. Pri cibuli kuchynskej aj As(III), aj As(V) roztoky spôsobili výrazné poškodenie vývoja rastlín. Pri testoch bioplynového potenciálu nastala pri vyšších koncentráciách oboch foriem arzénu výrazná inhibícia mikroorganizmov anaeróbneho kalu, čo sa prejavilo v nižšej produkcii bioplynu.

Poďakovanie
Publikácia bola vytvorená v rámci Programu na podporu mladých výskumníkov STU v Bratislave.

Literatúra

[1] Fargašová, A. Ekotoxikologické biotesty. Bratislava: Perfekt a.s. **2009**.
[2] Angelidaki, I. et. al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. In Water Science and technology. **2009**, 59, 927934.

ODSTRAŇOVANIE TROJMOCNÉHO ARZÉNU Z VÔD ADSORPCIOU

Juraj Chrenák[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

jchrenaak@gmail.com

Úvod

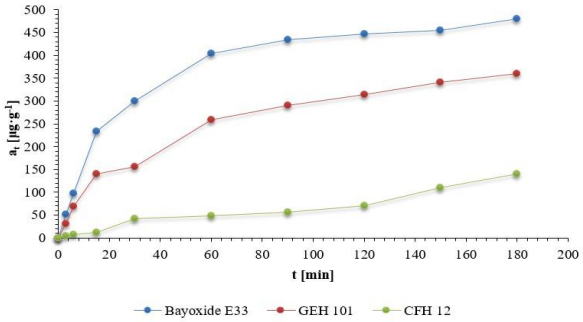
Jednou zo základných každodenných ľudským potrieb je okrem príjmu potravy príjem pitnej vody. Jej kvalita a čistota je v rôznych častiach sveta odlišná, no čoraz častejšie sa stretávame s mnohonásobne vyšším znečistením oproti minulosti. Toto znečistenie predstavuje prítomnosť ťažkých kovov, ktoré sa do životného prostredia dostávajú prirodzenou geogénnou cestou, no taktiež vo vysokej miere v dôsledku priemyselnej činnosti. Medzi kontaminanty, ktoré si za posledné desaťročia vyslúžili výraznú pozornosť patrí arzén. Jeho toxické zlúčeniny sa vo vodnom prostredí vyskytujú najčastejšie v dvoch oxidačných stavoch, ako As^{III} a As^{V}. V práci sme sa zaoberali možnosťami odstraňovania viac toxickej trojmocnej formy arzénu, pričom sme sa bližšie zamerali na proces adsorpcie. Testovali sme viacero druhov komerčných sorpčných materiálov a následne pre ten najvhodnejší sme adsorpciu trojmocného arzénu z vôd popísali rôznymi adsorpčnými a kinetickými modelmi [1].

Experimentálna časť

Na skúmanie adsorpčnej techniky sme použili roztok arzenitanu pripraveného z oxidu arzenitého (As_2O_3). Presnú koncentráciu As^{III} sme stanovili pomocou prietokovej rozpúšťacej chronopotenciometrie. V práci sme pracovali s tromi druhmi sorpčných materiálov. Všetky nami testované sorpčné materiály boli na báze železa – Bayoxide E33 (oxid železitý), CFH 12 (oxihydroxid železitý) a GEH 101 (hydroxid železitý). Pri stanovovaní adsorpčnej kapacity sme pracovali so sústavou 9 Erlenmayerových baniek s roztokmi, ktoré sa miešali na orbitálnej trepačke (150 rpm) a boli odoberané v presných časových intervaloch. Následne sme roztoky prefiltrovali do vzorkovníc, zakonzervovali a stanovovali koncentráciu As^{III}. Pre najefektívnejší adsorbent sme stanovili rovnovážny čas na základe dosiahnutia rovnovážneho stavu adsorpcie, pričom sme pozorovali ustaľovanie adsorpčnej kapacity a tiež účinnosti adsorpcie v čase. Pri stanovovaní rovnovážnej adsorpčnej izotermy sme pracovali so 6 Erlenmayerovými bankami, pričom sme využili najefektívnejší sorbent a pracovné roztoky so stúpajúcou koncentráciou As^{III} (100, 200, 400, 600, 800 a 1000 $\mu g \cdot l^{-1}$). Banky sme odobrali všetky súčasne v stanovenom rovnovážnom čase a postupovali sme rovnako ako v predchádzajúcom stanovení. Opis rovnovážnej adsorpčnej izotermy sa vykonal graficky a následne skupinou piatich rovnovážnych adsorpčných izoteriem: Langmuirova, Freundlichova, Dubinin-Radushkevichova, Redlich-Petersonova a Sipsova. Parametre jednotlivých izoteriem sme získali metódou postupného delenia intervalov v programovacom jazyku Fortran. Na základe získaných údajov sme taktiež popísali kinetiku adsorpcie kinetickými modelmi – modelom pseudo-prvého poriadku a pseudo-druhého poriadku a zároveň dvojicou difúznych modelov – modelom vonkajšej a vnútornej difúzie.

Výsledky a diskusia

Pre všetky testované sorpčné materiály platili rovnaké pracovné podmienky – reakčný čas 0 až 180 min, množstvo adsorbentu 0,2g, laboratórna teplota 20 ± 2°C, neutrálne pH (7), rýchlosť miešania 150 rpm, počiatočná koncentrácia As^{III} 1000 $\mu g \cdot l^{-1}$ a objem použitého roztoku 100 ml. Naším cieľom bolo nájsť najefektívnejší pre opis adsorpcie As^{III}. Na základe poznatku, že adsorpčná kapacita je úmerná množstvu naadsorbovaného kontaminantu na jednotku hmotnosti sorbentu, sme vedeli určiť ten najvhodnejší. Experimentálne sme dospeli k záveru, že najvhodnejší sorpčný materiál spomedzi testovaných je Bayoxide E33, čo nám aj graficky potvrdil Obr. 1. V čase 180 min dosiahla adsorpčná kapacita hodnotu 479,4 $\mu g \cdot g^{-1}$, čomu prislúchala adsorpčná účinnosť 95,9 %. Rovnovážny čas sme určili rovný 120 min, nakoľko v tomto čase došlo k ustáleniu adsorpcie. Na opis adsorpcie sme použili skupinu piatich vyššie uvedených izoteriem. Z parametrov jednotlivých adsorpčných izoteriem nám vyplynulo niekoľko skutočností o adsorpcii As^{III} na Bayoxide E33. Pri posudzovaní vhodnosti rovnovážnych adsorpčných izoteriem popisujúcich danú adsorpciu sme sa riadili hodnotou koeficientu korelácie R_{xy}. Na základe tejto skutočnosti vyplynulo, že Redlich-Petersonova izoterma najlepšie opisovala adsorpciu As^{III} na Bayoxide E33, pričom koeficient korelácie R_{xy} bol rovný 0,9806. Pri určovaní vhodnosti kinetických modelov sme sa tiež riadili podľa koeficientu korelácie, pričom vhodnejší pre opis adsorpcie As^{III} na Bayoxide E33 bol model pseudo-prvého poriadku s R_{xy} = 0,9938 a čo sa týka difúznych modelov, tak vhodnejší bol model vonkajšej difúzie s R_{xy} = 0,9974.



Obr. 1 Grafický časový priebeh adsorpcie As^{III} na Bayoxide E33, GEH 101 a CFH12

Záver

Z výsledkov vyplýva, že najvhodnejším sorpčným materiálom na odstraňovanie As^{III} z vodného prostredia procesom adsorpcie je Bayoxide E33. Rovnovážny čas tejto adsorpcie sme stanovili rovný 120 min. Proces danej absorpcie najlepšie opisovali Redlich–Petersonova a Langmuirova izoterma na základe koeficientu korelácie R_{xy}. Lepšie opisujúci kinetiku adsorpcie As^{III} na Bayoxide E33 je model vonkajšej difúzie a model pseudo-prvého poriadku.

Poďakovanie
Publikácia bola vytvorená v rámci Programu na podporu mladých výskumníkov STU v Bratislave.

Literatúra

[1] Hughes, M. F.; Beck, B. D.; Chen, Y.; Lewis, A. S.; Thomas, D. J. Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective. Toxicological Sciences. **2011**, 123, 305–332.

ŠTÚDIUM MOŽNOSTÍ VYUŽITIA POPOLA VZNIKAJÚCEHO PRI SPAĽOVANÍ KOMUNÁLNEHO ODPADU V REZORTE STAVEBNÍCTVA.

Bc. Katarína Berláková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

katarinacehulova2@gmail.com

Práca sa zaoberá možnosťou priemyselného využívania popolčeka vznikajúceho v zariadení na energetické zhodnotenie komunálneho odpadu. Je orientovaná na vyšpecifikovanie vlastností, ktoré musí popolček spĺňať, aby sa mohol začleniť ako druhotná surovina pre výrobu vybraných stavebných materiálov.

Spaľovňa odpadu je stacionárne technické zariadenie, ktoré slúži na tepelnú úpravu odpadu s využitím tepla vznikajúceho pri spaľovaní. Produktami spaľovacieho procesu sú škvara, popolček a energia vo forme tepla. Teplo sa využíva v parnej turbíne na vytvorenie elektrickej energie. Škvara je zvyškový inertný produkt spaľovacieho procesu, ktorý sa skládkuje. Popolček, ktorý je výsledkom čistenia spalín, sa zatiaľ tiež skládkuje. Spaliny vychádzajúce z kotlov sú čistené polosuchou metódou. Polosuché čistenie spalín pozostáva zo súprudného rozprašovania kvapalného absorpčného činidla do prúdu spalín, bez vzniku kvapalných odpadov. Zariadenie na čistenie spalín pozostáva z rozprašovacieho absorbéru, z vápenného hospodárstva, z dávkovača uhlíkového sorbentu, z textilného filtra a z umelého ťahu so spalinovým ventilátorom [1].

V spaľovni OLO a.s. v Bratislave vzniká ročne približne 2500 t popolčeka. Možnosť využiť popolček zo spaľovne napr. v stavebníctve by znížilo náklady na jeho skládkovanie a prispelo k zníženiu enviromentálnych záťaží [2].

Dôležitým faktorom využívania popolčeka v stavebníctve je jeho zloženie a homogenita v priebehu roka. Tento faktor je z pohľadu spaľovne veľmi problematický a ťažko dosiahnuteľný. Zatiaľ nie je možné komunálny odpad privezený do spaľovne pred vložením do kotla triediť. V tejto problematike zohrá v budúcnosti úlohu aj rastúca uvedomelosť občanov, ktorí by mali komunálny odpad dôslednejšie triediť.

Doteraz sa popolček vznikajúci pri spaľovaní komunálneho odpadu skládkuje. Pre ukladanie popolčeka na skládku je dôležité jeho zaradenie do príslušnej triedy vyluhovateľnosti – platí STN EN norma 12457-4, ktorá pre stanovenie jednotlivých prvkov predpisuje analýzu výluhov pripravených v pomere 10 l vody na 1 kg popolčeka. Obsah stanovených prvkov je uvádzaný v mg na liter výluhu.

Možnosť využívať popolček zo spaľovania komunálneho odpadu v rezorte stavebníctva však súvisí nielen so zložením výluhov, ale aj s celkovým chemickým zložením, ktoré sa však doteraz systematicky nesledovalo. Elektrárenský popolček, ktorý sa už bežne využíva v stavebníctve znižuje množstvo slinku a tým aj emisií CO_2 pri výrobe cementu, Znižuje množstvo jemného kameniva a cementu pri výrobe betónu, čo prispieva k zlepšeniu kvality betónu. Tieto pozitívne vplyvy súvisia s jeho pucolánovými vlastnosťami, ktoré súvisia s množstvom a formou prítomného oxidu kremičitého. Reaktivita popolčeka je tým vyššia, čím viac oxidu kremičitého je zabudovaného v sklovine. Sú to práve pucolánové vlastnosti, ktoré pozitívne ovplyvňujú vývoj pevností, odolnosť voči mrazu ako aj trvanlivosť betónu [3].

Kľúčové slová: popolček, spaľovňa, stavebníctvo

	Jednotka	Trieda vyluhovateľnosti II*.	Trieda vyluhovateľnosti III.*	2016**	2019**	2020**
Hliník	mg / l	max. 50	-	0,27	0,022	0,095
Arzén	mg / l	max. 0,20	max. 2,5	<0,020	<0,020	<0,020
Bárium	mg / l	max. 10	max. 30,0	1,6	3,6	5,1
Kadmium	mg / l	max. 0,1	max. 0,50	0,00087	0,0015	<0,00030
Chloridy	mg / l	max. 80	max. 2500	2520	15500	19600
Kobalt	mg / l	max. 1,0	max. 5,0	<0,0020	<0,0020	<0,0020
Chróm	mg / l	max. 1	max. 7,0	0,21	0,27	0,13
Meď	mg / l	max. 5,0	max. 10,0	0,5	0,035	0,031
Fluoridy	mg / l	max. 15	max. 50	1,59	2,33	2,3
Fenolové indexy	mg / l	max. 50	max. 100	<0,10	<0,10	<0,10
Ortuť	mg / l	max. 0,020	max. 0,20	0,0016	0,00016	<0,00010
Kyanidody celkové	mg / l	max. 1	max. 2	<0,010	<0,010	<0,010
Molybdén	mg / l	max. 1,0	max. 3,0	0,13	0,13	0,077
Nikel	mg / l	max. 1,0	max. 4,0	0,0086	<0,0050	<0,0050
Olovo	mg / l	max. 1,0	max. 5,0	0,048	32,1	17,6
pH	bez jedn.	5,5-13	4 - 13,5	11,22	>12	12,32
Rozpustné látky šušením pri 105 °C	mg / l	max. 6000	max. 10000	14910	34280	38450
Antimón	mg / l	max. 0,070	max. 0,50	0,014	<0,0010	<0,0010
Selén	mg / l	max. 0,050	max. 0,70	<0,0010	0,02	<0,0010
Cín	mg / l	max. 5,0	max. 20,0	<0,010	<0,010	<0,010
Sírany	mg / l	max. 200	max. 5000	100	2050	1470

Tab .č.1: : *)Limitné hodnoty vybraných prvkov vo výluhu z popolčeka pre triedu vyluhovateľnosti II. resp. III.(podľa Z. z. 372/2015) a **) stanovený obsah vybraných prvkov vo výluhu

Záver

Cieľom tejto etapy práce bolo zmapovať dostupné informácie o popolčeku zo spaľovania komunálneho odpadu, ako aj požiadavky na vlastnosti, aby sa mohol priemyselne využiť.

Popolček, ktorý sa môže pridávať do betónu musí spĺňať STN EN 450 [3].

Z výsledkov v tab. 1, vyplýva, že v posledných rokoch sú veľkým problémom najmä obsah olova a chloridov. Tento problém by mohlo odstrániť dôslednejšie triedenie odpadu. §Fungoavnie! popolčeka zo spaľovania komunálneho odpadu v cementovej matrici súvisí s jeho celkovým chemic kým zložením. Ak sa aj nepotvrdia jeho pucolánové vlastnosti, teda nebude prispievať k nárastu pevností betónu, mohol by ako jemné plnivo v betóne vytvoriť natoľko hutnú matricu, ktorá bude eliminovať vyluhovateľnosť nebezpečných prvkov, čo by umožnilo jeho používanie napr. pri stavbe ciest, rôznych hrádzí a pod.

Poďakovanie

Chcela by som poďakovať pani Ing. Eve Smrčkovej, CSc., za cenné rady pri vzniku tejto práce.

Literatúra

[1] OLO a.s., Integrované povolenie SIŽP, 2004, 3-4.

[2] OLO a.s., Výročná správa, 2019, 24.

[3] Ledererová Jaroslava: Popílky. a jejich využívání při výrobě stavebních hmot ve stavebné výrobě, Odpadové fórum, ročník 11, č. 10/2011, str. 16-17.

[4] STN EN 450-1 (72 2064) Popolček Do Betónu. Bratislava: Slovenský ústav technickej normalizácie, 2006.

MOŽNOSTI DEGRADÁCIE A DETEKCIE VYBRANÝCH TYPOV MIKROPOLUTANTOV V ODPADOVÝCH VODÁCH POMOCOU ELEKTROCHEMICKÝCH POSTUPOV

Jasmína Mičiaková

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

xmiciakova@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti predstavuje prítomnosť mikropolutantov v odpadových vodách veľký problém, nakoľko dopady na životné prostredie sú zatiaľ neznáme. Ohrozené sú najmä živočíchy, ktoré sú v priamom kontakte napr. ryby, raky, planktón atď. Bioakumuláciou sa prostredníctvom potravinového reťazca môžu mikropolutanty dostať až do ľudského organizmu.

Veľkú skupinu mikropolutantov predstavujú nelegálne drogy, legálne stimulanty a liečivá buď voľne dostupné alebo na predpis. Po konzumácii mnohé z týchto látok sa vplyvom metabolizmu rozkladajú a vznikajú metabolity, ktoré môžu mať podobné alebo aj iné vlastnosti ako ich pôvodná forma. Do odpadových vôd sa splaškami dostávajú pôvodné formy týchto látok, ich metabolity a taktiež ich transformačné produkty až na čistiarne odpadových vôd (ČOV) (1-3).

Prítomnosť mikropolutantov v odpadových predstavuje čoraz vyššie riziko vzhľadom ku všeobecnému rastu populácie, čím sa zvyšuje spotreba liečiv ale aj nelegálnych drog. Je dôležité pracovať na ďalšom vývoji degradačných metód na odstránenie týchto rizikových látok. Ich úplné odstraňovanie na ČOV je mnohokrát nedostatočne účinné. V popredí sú elektrochemické postupy na analýzu a možnú elektrochemickú degradáciu pomocou prietokových modelov.

Experimentálna časť

Elektrochemickými meraniami potenciostatom DropSens µSTAT 200 a využitím komerčných uhlíkových elektród C110 od firmy DropSens vyrobených sieťotlačou sa pozorovali signály kofeínu, ktorý patrí k najčastejšie sa vyskytujúcim mikroplutantom v odpadových vodách. Použila sa metóda voltametrie v rozsahu 0,1 až 1,6 V s amplitúdou striedavého signálu 25 mV, frekvenciou 25 Hz a potenciálovým krokom 20 mV. Roztok kofeínu sa pripravil v 0,1 $mol.dm^{-3}$ fosfátovom tlmivom roztoku obsahujúcom 10 $mmol.dm^{-3}$ KCl, uskladňoval sa pri teplote 4 ºC.

Na odstránenie mikropolutantov z odpadových vôd sa v práci použil prietokový model s bórom dopovanou diamantovou elektródou (BDD). Použitá elektróda mala priemer 4 cm a hrúbku 1,5 cm. Na elektródu sa vkladalo napätie 30 V (OWON ODP 3032), elektrické prúdy sa pohybovali v rozmedzí hodnôt 0,016 mA až 60 mA.

Analyzovaná vzorka odpadovej vody pochádzala z psychiatrickej liečebne na severe Slovenska. Odpadová voda z liečebne je čistená pomocou biologického čistenia s mechanickým predstupňom. Prietok vody sa pohybuje okolo 60 m^3 za deň. Vzorka na prítomnosť mikropolutantov bola analyzovaná kvapalinovou chromatografiou s hmotnostným spektrometrom (4). Koncentrácie vybraných mikropolutantov boli následne porovnávané so vzorkou odpadovej vody pochádzajúcej z reálnej ČOV.

Výsledky a diskusia

Za presne zadefinovaných podmienok merania poskytuje kofeín typický dvoj-pík v oblasti 0,85 až 0,95 V. Merané boli roztoky o koncentráciách 20 mg/L, 40 mg/L a 70 mg/L. Pri meraní roztoku kofeínu o koncentráciách 20 mg/L a 40 mg/L neboli zaznamenané žiadne signály. Signál bol zaznamenaný až pri roztoku s vyššou koncentráciou, 70 mg/L, to znamená, že detekčný limit pre túto zlúčeninu je veľmi vysoký. Riešením je zvýšiť citlivosť senzora napríklad modifikovaním povrchu elektródy.

Pri degradácii mikropolutantov bolo nutné regulovať prietoky (prietok 1 = 0,04 ml/s, prietok 2 = 0,055 ml/s, prietok 3 = 0,075 ml/s). Celková priemerná účinnosť degradácie bola 56,6%.

Realizovali sa analýzy vzoriek z liečebne a z reálnej ČOV a porovnávala sa prítomnosť jednotlivých látok s cieľom dokázať, že práve liečebne a zdravotnícke zariadenia sú primárnym zdrojom mikropolutantov v OV. Pri sledovaní liečiv určených na psychiatrické ochorenia, najmä antidepresív, sa zistili vyššie hodnoty zo vzorky odpadovej vody z psychiatrickej liečebne ako z reálnej ČOV. Príkladom je mitrazepín, ktorého je v priemre 343 ng/L, čo predstavuje takmer 25násobok koncentrácie zo vzorky z ČOV (14 ng/L). Ďalej alprazolam(71,3 ng/L), dostupný pod predajným názvom Xanax, carbamazepin (1833 ng/L), amitryptylín (373 ng/L) a clomipramín (13 ng/L), ktoré sú prítomné v značne vyššej miere vo vzorke z psychiatrickej liečebne ako z ČOV. Pri sledovaní nelegálnych drog bolo zjavné, že zvýšená prítomnosť týchto látok je práve vo vzorke pochádzajúcej z prítoku na reálnu ČOV. Nachádzali sa tu látky ako kokaín (147 ng/L) spolu s jeho metabolitom bezoylecgnonínom (287ng/L), metamfetamín (547 ng/L) a MDMA (29 ng/L). Všetky z vymenovaných látok neboli prítomné vo vzorke zo psychiatrickej liečebne. Z legálnych stimulantov sa vybral kofeín, prítomný vo vzorke z ČOV (5967 ng/L) ako aj vo vzorke zo psychiatrickej liečebne (5000 ng/L).

Záver

Výsledky ukázali, že nami využitá metóda bola do veľkej miery účinná, ale sú nutné určité úpravy, ako je presné zadefinovanie rozsahu vodivosti, v ktorom je daný model funkčný s dostatočnou účinnosťou, aby mohol byť zvolený degradačný postup aplikovateľný na praktické využitie.

Literatúra

[1] Mao, K.; Zhou, Z.; Han, S. a i. A novel biosensor based on Au@Ag core-shell nanoparticles for sensitive detection of methylamphetamine with suface enhanced Raman scattering. Talanta. **2017**, 30, 263-268.

[2] Raktim, P.; Mallavarapu, M.; Kirkbride, K. P.; Naidu, R. Illicit drugs and the environment – A review. In Science of the Total Environment. **2012**, 14, 463-464.

[3] Evgenidou, E. N.; Konstantinou, I. K.; Lambropoulou, D. A. Occurence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewater: A review. In Science of the Total Environment 505. **2014**, 22 , 0048-9697.

[4] Fedorová, G. a i. Comparison of the quantitative performance of a Q-Exactive highresolution mass spectrometer with that of a triple quadrupole tandem mass spectrometer for the analysis of illicit drugs in wastewater. Rapid Communications in Mass Spectrometry. **2013**, 27, 1751–1762.

ZRÁŽANIE SULFIDOV Z ODPADOVÝCH VÔD POMOCOU KOAUGULANTOV S OBSAHOM ŽELEZA

Bc. Tomáš Lukáč, Ing. Zuzana Imreová, PhD.

FCHPT STU, Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

tomass.lukac@gmail.com

Úvod

Medzi dôsledky výskytu síry v OV patrí korózia, kt. súvisí so vznikom agresívnej kyseliny sírovej. Ďalším je zápach, ktorý vo veľkej miere predstavujú sulfidy, vznikajúce biochemickou redukciou síranov. Z pohľadu eliminácie sulfidov a zapáchajúceho sulfánu je riešením dávkovanie železnatých iónov priamo do kanalizácie. Podľa reakcie (1) sa sulfidy vyzrážajú v reakcii s Fe^{2+} a spolu s OV budú transportované až na ČOV. Po prítoku do oxickej zóny Fe^{2+} zoxidujú na Fe^{3+} a následne budú viazať PO_4-P.

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+ \quad (1)$$

Venovali sme sa najmä problematickej mestskej stokovej sieti s priemyselným producentom. Cieľom bolo v laboratórnych podmienkach overiť vplyv zdržnej doby na produkciu sulfidov v OV. Následne sme použili koagulačné činidlá s obsahom Fe^{2+} resp. Fe^{3+}, ktoré sa bežne dávkujú na ČOV pre zrážanie fosforu (Drtil M., 2007). Zisťovali sme potrebnú dávku pre vyzrážanie sulfidov z OV - elimináciu zápachu.

Experimentálna časť

Vzorky sme odoberali priamo zo zdroja OV - komunálnu OV bez prítoku priemyslu z kanalizačnej šachty a vzorku priemyselného producenta pred vstupom do tlakovej kanalizácie. Analýzy boli realizované ihneď po prevoze do laboratória – bez potreby stabilizácie. V kyslíkovej banke (celkom 6) sme uzavreli vzorky OV. Najprv boli zmerané parametre pH, ORP, CHSK, SO_4^{2-} a S^{2-}. V zvolenom časovom intervale - 1 hod, 3 hod, 5 hod a 7 hod, sme odoberali vzorku a stanovovali rovnaké parametre ako v pôvodnej vzorke. Sledovali sme tým vplyv zdržnej doby OV v anaeróbnych podmienkach – tie sme sledovali podľa parametra ORP. Podľa Huisman (2001) je potrebná zdržná doba v rozsahu 4 - 6 hod. Ďalej sme stanovili CHSK, S^{2-} a pH v pôvodnej vzorke bez použitia koagulačného činidla. Následne sme realizovali zrážanie sulfidov využitím koagulácie. Spustili sme miešanie, pridali koagulant a zavreli kyslíkovú banku. Po 5 minútach sme miešadlo spomalili na čo najnižšie otáčky po dobu 15 min. Po otvorení baniek sme zmerali pH a nechali sedimentovať. Hodnotu pH sme neupravovali. Stanovili parametre CHSK, S^{2-} a ORP. Postup sme opakovali pre zvolené dávky koagulantu. Parametre pH a ORP sme merali pomocou sond pripojených k prístroju Hach HQ40. Stanovenie CHSK, SO_4^{2-}, S^{2-} sme realizovali pomocou kyvetových testovacích sád Hach: LCK 153, LCK 653, LCA 704.

Výsledky a diskusia

Prvá časť experimentu bola zameraná na vplyv zdržnej doby (Tab.č. 1) a tvorbu sulfánu redukciou síranov. Z nameraných hodnôt vyplýva, že síran redukujúce baktérie sú v priemyselnej OV buď v minimálnej miere zastúpené, resp. nemajú vhodné podmienky pre rast a redukciu síranov.

***Tab.č.1**: Hodnoty ukazovateľov pri rôznych zdržných dobách pre komunálnu (KOV) aj priemyselnú OV (POV)*

Zdržná doba (hod)	Parametre					
	ORP		S^{2-} [mg/l]		SO_4^{2-} [mg/l]	
	KOV	POV	KOV	POV	KOV	POV
0	198,3	109	0	0,079	79,7	63,2
1	80,4	9,6	0	0	67,8	73,7
3	63,3	-47,1	0,01	0	69,3	68,4
5	59,0	-85,5	0,034	0	50,9	61,5
7	43,7	-124,4	0,12	0	51,2	67,2

V ďalšej časti experimentu bolo cieľom zistiť, aký pomer železa ku síre je potrebný na vyzrážanie sulfidov z OV. Dávkovali sme ióny železnaté a železité.

***Tab.č.2**: Namerané hodnoty ukazovateľov vo vzorke pred koaguláciou*

Vzorka	$CHSK_0$	S^{2-}_0	pH_0
	c [mg/l]	c [mg/l]	-
OV pred koag. s Fe^{2+}	3150	21	6,2
OV pred koag. s Fe^{3+}	2286	19	6,2

Účinnosť zrážania sulfidov bola na úrovni 85 % (Tab.č.3) pre obe činidlá, avšak v prípade železitých iónov bol potrebný vyšší pomer Fe : S. Dôležitú úlohu v tomto experimente zohrávalo pH, ktorého ideálny rozsah je pre zrážanie sulfidov železa podľa Pittera (2015) na úrovni neutrálneho až alkalického.

***Tab.č.3**: Namerané hodnoty ukazovateľov po pridaní koagulačného činidla (Fe^{2+}/Fe^{3+})*

Pomer	$pH_{zač}$	Fe^{2+}/ Fe^{3+}	pH po koag. s Fe^{2+}	pH po koag. s Fe^{3+}	$CHSK_{Cr}$ po koag. s Fe^{2+}	$CHSK_{Cr}$ po koag. s Fe^{3+}	S^{2-} po koag. s Fe^{2+}	S^{2-} po koag. s Fe^{3+}
		[mol]			[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
1:1	6,2	0,16	6,17	5,8	1760	2211	4,35	7,43
2:1	6,2	0,32	6,10	5,64	1650	2197	3,23	7
3:1	6,2	0,48	6,19	5,32	1250	2174	3,18	8,9
5:1	6,2	0,785	-	5,08	-	1770	-	2,86

Záver

Železnaté ióny sú z pohľadu rýchlosti a množstva vyzrážaných sulfidov z OV vhodnejšie, pretože už pomer 1:1 postačí na odstránenie približne 80% sulfidov pri pH na úrovni 6,2. Dávkovanie oboch iónov železa však prinieslo odstraňovanie síry vo forme sulfidov z odpadovej vody, vo forme viditeľných častíc. Častice nemali tendenciu rýchle sedimentovať, je predpoklad, že budú prúdom odplavené až na ČOV, kde by mohli v oxickej zóne oxidovať a uvoľniť tak ióny železa pre zrážanie fosforu. Experimenty bude potrebné opakovať pre rôzne zdržné doby a hodnoty pH.

Literatúra

[1] Drtil M, Hutňan M. Technologický projekt. Bratislava : FCHPT STU Bratislava. **2007**.
[2] Huisman J. Transport and transformation processes in combined sewers, Zurich. **2001**.
[3] Pitter, P. Hydrochemie. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. **2015**.

SUROVINOVÁ RECYKLÁCIA POLYKARBONÁTOV

Bc. Dávid Koreň

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

koren1701@gmail.com / xkorend@stuba.sk

Plastový odpad sa v posledných rokoch stáva celosvetovým problémom a čoraz viac výskumných tímov sa zameriava na hľadanie spôsobov, ako nakladať s takýmto znečistením. Jednou zo zaujímavých možností spracovania odpadu je surovinová recyklácia, kedy z plastového odpadu získavame chemickou dekompozíciou monoméry, ktoré je možné opätovne použiť pri výrobe plastov, prípadne ďalšie cenné chemikálie so širokou škálou použitia.

Technologické procesy využiteľné pri surovinovej recyklácii PC sú podmienené štruktúrou polyméru. Polykarbonáty obsahujú chemicky labilnú karbonátovú skupinu, na ktorej prítomnosti sú založené chemické postupy ako hydrolýza, alkoholýza, aminolýza a čiastočne aj pyrolýza, ktorá využíva aj prítomnosť väzieb uhlík-uhlík s rôznou energiou.

Táto práca spracováva najnovšiu literatúru, ktorá je zameraná na chemickú (surovinovú) recykláciu odpadu z polykarbonátov. V rámci článku sú uvedené aj experimentálne výsledky, ktoré hrajú kľúčovú rolu v rozvoji a optimalizácii chemických metód recyklácie plastového odpadu ako takého. Experimentálna časť bola vykonaná aplikáciou pyrolýzy, hydrolýzy, alkoholýzy a aminolýzy polymérneho materiálu, pričom bol skúmaný vplyv viacerých katalyzátorov, ktorých zloženie podmieňuje účinnosť chemickej dekompozície.

Pyrolýza je rozklad materiálu v inertnej atmosfére pôsobením vysokej teploty, čím sa predchádza horeniu polyméru. Nízka účinnosť termického rozkladu a nutnosť práce pri vysokých teplotách sú dôvodom použitia katalyzátorov. Medzi najčastejšie používané katalyzátory sa radia rôzne typy chloridov kovov, pričom je preukázané, že voľba kovu má značný vplyv na katalytickú aktivitu. Použitie chloridov sodíka, medi, prípadne hliníka nemá takmer žiaden vplyv na reakciu, zatiaľ čo použitie chloridu ciničitého a zinočnatého vedie k značne zvýšenému termickému rozkladu materiálu, pričom je potlačený vznik tuhého zvyšku. Ako ďalší typ katalyzátorov sú skúmané oxid horečnatý a oxid vápenatý, ktoré výrazne znižujú teplotu pyrolýzy za produkcie kvapalnej frakcie s vysokým obsahom fenolických zlúčenín.

Polykarbonáty sú za bežných podmienok hydrofóbne, za čo môže vysoký obsah aromatických jadier v štruktúre, avšak pri zvýšenej teplote už materiál hydrolýze podlieha v dôsledku prítomnosti karbonátovej skupiny. Vodu je možné použiť v kvapalnom skupenstve, ale aj ako paru v kritickom stave, kedy sú prekonané prekážky s nižšou hydrofilnosťou materiálu. Prídavkom aditív rôzneho pH je možné riadiť selektivitu reakcie s rôznou výťažnosťou. V prípade hydrolýzy boli hodnotené vplyvy katalyzátorov, ako napríklad hydroxidy a oxidy kovov alkalických zemín a ďalších aditív, ktorými je možné získať frakciu s vysokým obsahom BPA a znížiť aktivačnú energiu chemického rozkladu. Použitie organických rozpúšťadiel s katalytickým množstvom NaOH vedie k zmierneniu reakčných podmienok a kvantitatívnej fragmentácii polymérneho reťazca, rovnako ako aj v prípade použitia tuhého katalyzátora pozostávajúceho z nanočastíc oxidu zinočnatého a chloridu tetrabutylamónneho ako kokatalyzátora.

Ďalšie spôsoby chemickej dekompozície PC sú v rámci výskumu a je potrebná optimalizácia. Alkoholýza a aminolýza sú reakcie s podobným priebehom, kedy dochádza k vzniku karbonátov, karbamátov a cyklickej močoviny, v závislosti od typu použitých reaktantov. Alkoholýza pri určitých podmienkach neprebieha ako bolo predpokladané a dochádza k reakcii medzi produktmi.

Tento jav je zamedzený použitím metanolu alebo etanolu v superkritickom stave, kedy dochádza k efektívnej depolymerizácii a vzniku karbonylov a bisfenol A (BPA). Ako ďalší katalyzátor pre alkoholýzu možno použiť organické superbázy, kedy je možné v závislosti od dávkovania skrátiť reakčný čas. Reakcie možno viesť aj pri teplotách okolo 50°C, ale len v prípade použitia rozpúšťadla, kedy nastáva kvantitatívna fragmentácia polyméru s výťažkom BPA viac ako 99%. Pri použití heterogénnych nanokatalyzátorov na báze oxidu ceričitého a vápenatého v metanole je pozorovaný úplný rozpad na bisfenol A za 2 hodiny, pričom je možné katalyzátory oddeliť jednoduchou filtráciou a opätovne použiť.

Aminolýza je zatiaľ najmä v štádiu výskumu. Ako najúčinnejší reakčný systém je v súčasnosti považované použitie sekundárnych amínov v kombinácii s uhličitanom sodným/vápenatým v prostredí DMI. V takýchto podmienkach dochádza ku kvantitatívnemu rozkladu polyméru za vzniku zmesi bisfenolu A s cyklickou močovinou.

Na základe doteraz vykonaných experimentov viacerými výskumnými skupinami sa chemická recyklácia plastového odpadu javí ako vhodná alternatíva ku klasickej mechanickej recyklácii, keďže poskytuje neobmedzený počet opakovaní bez zmeny aplikačných možností materiálu.

Nakoľko BPA je toxická látka, je nevyhnutné správne nakladanie s odpadom z polykarbonátov. V tejto práci bolo dokázané, že už v súčasnosti je možné pomocou vhodných reakčných systémov recyklovať polykarbonáty chemicky za vzniku monoméru BPA, ktorý je možné použiť pri produkcii ďalších polykarbonátov, ale aj ako surovinu pri výrobe epoxidov. Okrem použitia organických katalyzátorov a rozpúšťadiel sú postupne preskúmavané možnosti použitia nanokatalyzátorov a ionogénnych rozpúšťadiel, ktoré rovnako preukazujú výbornú katalytickú aktivitu a výťažnosť.

Po optimalizácii a pri použití najvhodnejšieho reakčného systému bude možné implementovať takúto recyklačnú linku do praxe, vďaka čomu budeme schopní recyklovať odpad, ktorý má vysokú odolnosť voči atmosférickým vplyvom a rovnako zabránime úniku BPA do prírody.

Literatúra

[1] J. G. Kim, “Chemical recycling of poly(bisphenol A carbonate),” *Polym. Chem.*, 2020.

TOXICITA ODPADOVÝCH VÔD CELULÓZO−PAPIERENSKÉHO PRIEMYSLU

Nikola Šoltýsová*, Oľga Čizmárová, Ján Derco

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

**soltysova.nikola@gmail.com*

Úvod

Celulózo-papierenský priemysel je jedným z veľkých producentov ťažko znečisťovanej odpadovej vody, ktorá môže mať negatívny vplyv na životné prostredie a zdravie človeka. Je známe, že odpadová voda celulózo-papierenského priemyslu obsahuje celkovo viac ako 98% rôznych vlákien, plnidiel, škrobu a farbív [1].

Častokrát práve reziduálne farbivá v procese čistenia odpadových vôd nie sú degradované a spolu s prečistenou odpadovou vodou sa odvádzajú do recipienta. Takéto farbivá môžu mať za následok rôzne problémy ako napr. absorpcia slnečného žiarenia farbivami spôsobuje zníženie fotosyntetickej činnosti rias, čím sa ovplyvní potravinový reťazec vodného ekosystému alebo znižovanie schopnosti rozpúšťania kyslíka vo vode [2].

Cieľom práce bolo sledovať vplyv jednotlivých vzoriek farbív na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu a posúdiť tak okamžitú biologickú rozložiteľnosť. Vykonaný bol aj testy toxicity na semenách horčice bielej (*Sinapsis alba).*

Experimentálna časť

K dispozícii boli tri vzorky, ktoré boli poskytnuté celulózo-papierenskou spoločnosťou, ktorá sa zaoberá spracovaním buničiny a vyrába intenzívne sfarbený papier, pričom dve vzorky boli modelové roztoky farbív (DB, DY) a vzorka reálnej odpadovej vody (OV), ktorej $CHSK_{Cr}$ nadobúdala hodnotu 1085 $mg \cdot l^{-1}$. Modelový roztok DB o hmotnostnej koncentrácií 0,2 $g \cdot l^{-1}$ bol pripravený z farbiva Direct Blue 290. O rovnakej hmotnostnej koncentrácií bol pripravený aj modelový roztok DY z farbiva Direct Yellow 132. Obe použité farbivá sa využívajú v celulózopapierenskom priemysle a podľa použitia patria medzi priame farbivá. Z hľadiska ich štruktúry sa zaraďujú do skupiny azofarbivá.

Posúdenie vplyvu na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu bolo realizované pomocou zjednodušeného respirometra. Na základe závislosti pomeru exogénnej a endogénnej respiračnej rýchlosti bolo možné určiť aj okamžitú biologickú rozložiteľnosť [3,4].

Tabuľka 1. Charakterizácia aktivovaného kalu použitého na respirometrické merania

Pôvod kalu	***Sušina kalu*** $(g \cdot l^{-1})$	***Strata žíhaním (%)***	***Udržiavaný vek kalu (dní)***
ČOV Vrakuňa	11,5	75%	13,3

Na základe testu toxicity na semenách horčice bielej bol posúdený vplyv jednotlivých vzoriek na rast korienkov semien oproti kontrolnej vzorke, ktorá bola pripravená z riediacej vody s obsahom základných nutrientov vo forme solí.

Výsledky a diskusia

Z respirometrických meraní bolo zistené, že vzorka DY má inhibičný vplyv na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu a z hľadiska okamžitej biologickej rozložiteľnosti ide o toxický substrát. Pri dávkovaní vzorky DB bola respiračná rýchlosť pomerne zvýšená a ide o biologicky rozložiteľný substrát. Pri nižších koncentráciách vzorky OV sa prejavila výrazná stimulácia respiračnej rýchlosti, kdežto pri vyšších koncentráciách táto stimulácia klesala. V takomto prípade hovoríme o biologicky rozložiteľnom substráte, ktorý je pri vyšších koncentráciách toxický.

Pri porovnávaní dĺžok vyklíčených korienkov horčice bielej bola pozorovaná inhibícia rastu pri modelových vzorkách farbív, 25% inhibícia rastu pri vzorke DB a pre vzorku DY bola inhibícia rastu 39%. Pre vzorku OV boli dĺžky korienkov približne o 4% dlhšie ako pri kontrolnej vzorke, nastala teda stimulácia rastu.

Záver

Z výsledkov jednotlivých experimentov vyplýva, že vzorka modelového roztoku DY má inhibičné vplyvy na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu a rast korienkov horčice bielej, zatiaľ čo modelový roztok DB aj napriek tomu, že má tiež inhibičný vplyv na rast korienkov *Sinapsis alba*, tak stimuluje respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu. Pri práci so vzorkou OV bol pozorovaný stimulačný účinok pri oboch typoch experimentov.

Literatúra

[1] Aichberger, R. Removal of residual dyes in paper mill wastewater. **2018**.
[2] Malik, A.; Grohmann, E. Environmental Protection Strategies for Sustainable Development. Netherlands: Springer, ISBN: 978-94-007-1590-5. **2012**.
[3] Pitter P., Tuček F., Chudoba J., Záček I. Laboratórní metody v technologii vody. SNTL Alfa Praha. **1983**.
[4] Bodík I. a kol. Laboratórium odboru II – environmentálne technológie. Kap. 3.5. Drtil, M., Stanovenie biologickej rozložiteľnosti. Bratislava: FCHPT STU. ISBN 978-80-89597-47-5. **2016**, 272.

REOLOGIE ALKALICKY AKTIVOVANÉ STRUSKY V RANÝCH STÁDIÍCH JEJÍ HYDRATACE

Bc. Miroslav Pazour, Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.

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

xcpazour@vutbr.cz

Úvod

Cement je po vodě druhá v pořadí nejvíce používaná látka na světě [1]. Již toto tvrzení evokuje fakt, že vyprodukované a následně použité množství cementu je enormní. Celkový objem produkce cementu celosvětově dosáhl v roce 2019 přibližně 4,2 miliardy tun. S tím jsou úzce spojeny uvolňované emise v podobě CO_2 a dalších nežádoucích látek ať už během výroby, dopravy či zpracování. Cementářský průmysl patří k největším zdrojům oxidu uhličitého, a to i přes přísné kontroly v cementárnách, využívání sofistikovaných systémů redukujících emise, emisní povolenky zavedené Evropskou unií a také tlak, který je vyvíjen ze strany Mezivládního panelu pro změnu klimatu (IPCC) na vlády a společnosti po celém světě.

Je tedy snahou cement nahradit alternativními materiály nebo alespoň částečně nahradit pojivy, u kterých nedochází k tak výrazné produkci emisí. Mezi taková pojiva patří alkalicky aktivovaná struska (AAS). V současnosti existují tři hlavní problémy, které brání standardizaci a praktickému využití tohoto materiálu. Jedná se o vysokou míru smršťování při vysychání materiálu, absenci legislativy, a s tím vším je spojená potřeba pochopit a popsat chování těchto materiálů během hydratačních reakcí. K tomu by mohlo přispět studium reologických parametrů během hydratace, které mohou poskytnout více informací o chování alkalicky aktivované strusky například oproti praktickým testům zpracovatelnosti rozlitím na střásacím stolku.

Drtivá většina studií zabývajících se reologií alkalicky aktivované strusky se zabývá tokovými křivkami čerstvě namíchaných směsí, které jsou však omezeny pouze na čerstvé tekuté vzorky. Studií, které by sledovaly vývoj viskoelastických parametrů během strukturních změn v čase, je velmi málo. Reologická měření v čase jsou ovlivněna mnoha faktory a obestřena některými obtížemi, mezi které patří například velké množství různě velkých částic, případné interakce mezi nimi, smrštění, vysychání a chemické reakce během hydratace, se kterými je spojena změna reologických parametrů.

Tento příspěvek se zabývá sledováním vlivu hydratace směsí alkalicky aktivované strusky na vývoj viskoelastických vlastností vzorku pomocí oscilačního režimu hybridního reometru, optimalizací měřící metody a zároveň ověřením této metody pro daná měření.

Experimentální část

Vzorky byly připravovány z mleté granulované vysokopecní strusky (400 m^2/kg), sodného vodního skla (křemičitý modul Ms = 2,24) a demineralizované vody vždy stejným postupem i stejnou dobu. Dávka aktivátoru byla volena tak, aby množství Na_2O z aktivátoru odpovídalo 4, 5, 6, 8 a 10 % hmotnosti strusky a dávka demineralizované vody tak, aby vodní součinitel směsi w byl vždy 0,35 (započítána i voda obsažená ve vodním skle).

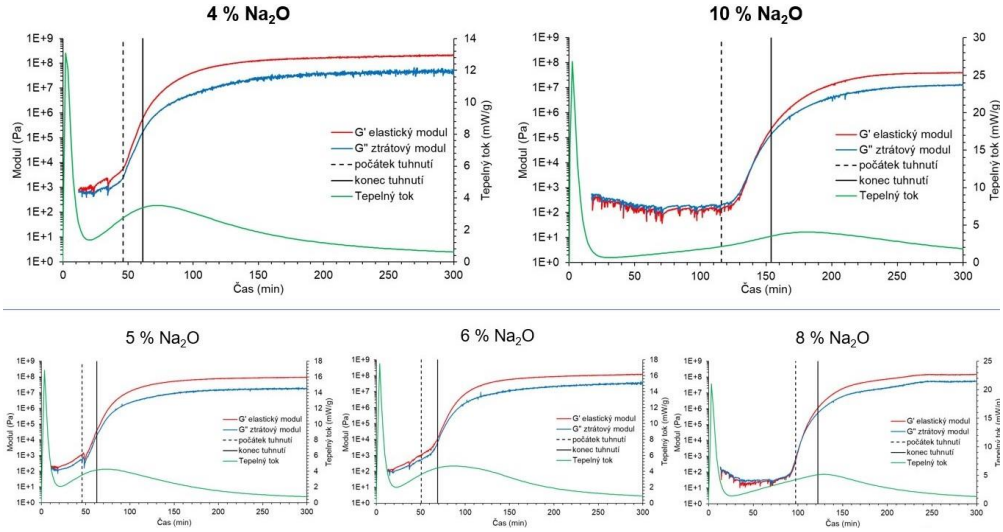
Pro sledování vývoje viskoelastických parametrů v čase během hydratace vzorků byl použit hybridní reometr řady Discovery HR-2 od společnosti TA Instruments. Samotné měření v oscilačním režimu reometru bylo prováděno při teplotě 25 °C, při konstantní smykové deformaci 0,05 % v oblasti SAOS (small amplitude oscillation strain), tzn. s malými deformacemi a v lineární viskoelastické oblasti (LVO), aby nedocházelo k poškození struktury materiálu, což by zkreslovalo výsledky. Rozsah LVO byl proměřen u každé ze směsí.

Optimalizací metody reologického měření byly zjištěny níže zmíněné nejvhodnější podmínky a parametry. Jako nejvhodnější pro tato měření se osvědčila geometrie dvou paralelních desek s horní deskou o průměru 20 mm. Vhodný počáteční gap, měřící mezera mezi deskami, byl volen o velikosti 1 mm (~ 10× větší, než je velikost největších částic v měřeném vzorku). Dále byla nastavena kontrola hodnot normálové síly, kdy reometr kompenzuje smrštění vzorku AAS přitlačováním horní desky, tak aby byla hodnota této síly (0,0 ± 0,1) N. Se smrštěním tohoto materiálu je spojeno vysychání a vznik prasklin. To bylo úspěšně potlačeno používáním na míru vyrobeného solvent-trapu, který izoluje vzorek od okolního prostředí a potlačuje vypařování rozpouštědla. Vhodný vodní součinitel byl zvolen 0,35. Při příliš velkém vodním součiniteli by byl vzorek příliš tekutý a mohl by vytékat z geometrie a zároveň by se se projevovala sedimentace částic ve vzorku, s tím, že by odpověď vzorku na deformaci nebyla odpovídající. Pokud by byl vodní součinitel příliš malý byla by příprava i dávkování vzorků nerealizovatelné.

Při proceduře time-sweep, pro sledování vývoje viskoelastických parametrů v čase, byla nastavena konstantní úhlová frekvence 1 rad/s a konstantní smyková deformace 0,05 %, vybraná z proměřených LVE oblastí daných vzorků.

Výsledky a diskuze

Na obr. 1 je vývoj elastického a ztrátového modulu porovnán s kalorimetrickými křivkami a dobami tuhnutí směsí s různou dávkou aktivátoru. Oblast prudkého nárustu hodnot obou modulů odpovídala momentu na kalorimetrických křivkách, kde dochází k intenzivní tvorbě primárních hydratačních produktů a ke strukturním změnám. Tomu odpovídaly a tvrzení potvrdily stanovené doby tuhnutí. S rostoucí dávkou vodního skla docházelo k posunu prudkého nárůstu modulů k pozdějším časům, stejně tak jak se posouvaly maxima dodatečných píků na kalorimetrické křivce. Počáteční hodnoty modulů měly tendenci klesat u vyšších dávek aktivátoru a zároveň se u směsí s 8 a 10 % Na_2O začínal více projevovat ztrátový modul, vlivem adsorpce křemičitanových iontů na částice strusky.



Obr. 1: *Srovnání vývoje elastického a ztrátového modulu s kalorimetrickými křivkami a stanovenými dobami tuhnutí směsí alkalicky aktivované strusky s různou dávkou aktivátoru.*

Literatura

[1] Scrivener, K. L.; John, V. M.; Gartner, E. M. Eco-Efficient Cements: Potential Economically Viable Solutions For A Low-Co2 Cement-Based Materials Industry. *Cement and Concrete Research* **2018**, *114*, 2-26. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015.

STUDIUM VLIVU APLIKACE BIOUHLU NA ORGANICKOU HMOTU V PŮDĚ

Marie Kurková, Michal Kalina

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

Masakurkova@seznam.cz

Úvod

Lidská populace na Zemi narůstá stále rychlejším tempem. Aby nedocházelo k světovému hladomoru, je potřeba zajistit větší množství potravy. Se zvyšujícím se počtem obyvatel planety, se ale také zvyšují plochy, které zabírají jejich obydlí, továrny apod, a místa na zemědělské plochy tudíž ubývá. Zemědělská půda je v dnešní době v nevyhovujícím stavu díky nedostatečnému či nevhodnému hnojení, okyselování a znečišťování cizorodými látkami. Většina zemědělských půd trpí nedostatkem organické hmoty, dochází k poklesu pH a má nevyhovující strukturu. Je tedy potřeba zlepšit její kvalitu, aby měla vhodné složení a poskytovala, například díky vhodným hnojivům, co nejlepší úrodu.

Další problém pro ornou půdu představují sucha, která se v posledních letech ještě zintenzivňují. Zemědělská půda měla dříve lepší schopnost držet vodu, ale hlavně díky erozím a často nevhodnému způsobu obdělávání ji postupně ztrácela.

K řešení těchto problémů by mohl napomáhat biouhel [1, 2]. Biouhel je pevný produkt tepelného rozkladu organického materiálu (jako je dřevo, listí, slupky či hnůj) za omezeného přístupu kyslíku a teploty nepřekračující 700 °C [3]. Je charakteristický svou pórovitostí a hydrofobní povahou. Díky svým retenčním schopnostem zadržuje v půdě vodu.

Experimentální část

Experimentální část této práce byla rozdělena na tří hlavních částí – charakteristiky půdy před kultivací, samotnou kultivací modelových rostlin kukuřice seté (Zea mays) a charakteristikou vzorků půd po kultivaci.

Při charakteristice vlastnosti použitých modelových půd se využila termogravimetrie pro stanovení celkového obsahu organiky, vlhkosti a popela ve vzorcích půd. Dále se postupovalo dle certifikované metody pro izolaci huminových a fulvinových kyselin. Tato metoda se skládala z dvojnásobné extrakce a následného okyselení na požadované pH, kdy tímto postupem byly vyizolovány huminové kyseliny. Následně se roztok, zbavený těchto kyselin, promýval přes kolonu naplněnou neiontovou makroporézní akrylo-esterovou pryskyřicí se střední polaritou při nízkém pH (tj.DAX-8). Z alkalického roztoku fulvinových kyselin se kation Na^+ odstranil pomocí katexu AMBERLITE IR 120 výměnou za iony H^+. hmotnost izolovaných kyselin se pak stanovila po vysrážení a vysušení [3].

Samotná kultivace modelové rostliny kukuřice seté probíhala v pěstebním boxu, který byl opatřen umělým řízeným osvětlením. Kultivace probíhala 126 dní. Rostlina během této doby byla pravidelně ručně zavlažována. Pro posouzení vlivu na organickou hmotu v půdě byly rostliny z květináčů vyjmuty, vysušily se v sušárně a následně byly jednotlivé části rostlin separovány a zváženy.

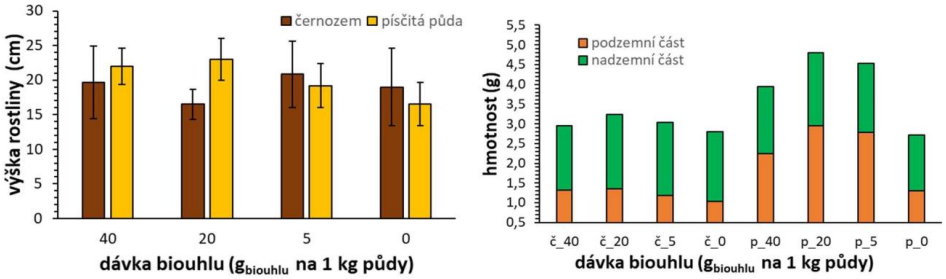
Po ukončení kultivací se opět za pomocí termogravimetrie stanovil obsah organické hmoty, vlhkosti a popela a dle certifikované metody byly vyizolovány huminové a fulvinové kyseliny.

Výsledky a diskuze

V tabulce 1 lze pozorovat, že obsah huminových kyselin je vždy vyšší než obsah fulvinových kyselin. Černozem obsahuje větší množství jak huminových, tak i fulvinových kyseliny než půda písčitá. Přítomnost biouhlu u obou typů půd vedla ke zvýšení obsahu huminových i fulvinových kyselin ve vzorcích po kultivaci oproti kontrolnímu vzorku bez biouhlu a původnímu vzorku půdy.

Tabulka 1: Vyizolované množství huminových a fulvinových kyselin u obou typů půd.

typ půdy	dávka biouhlu (g/kg)	rostlina	přepočet H.K. na 100 g půdy	přepočet F.K. na 100 g půdy	Poměr H.K/F.K.
černozem	0	NE	2,1261	0,2920	7,28
	40	ANO	2,6118	0,5916	4,41
	20	ANO	2,3624	0,5216	4,53
	20	NE	2,2932	0,5260	4,36
písčitá půda	0	NE	1,1026	0,1602	6,88
	40	ANO	1,4572	0,4334	3,36
	20	ANO	1,6182	0,4534	3,57
	20	NE	1,5502	0,4358	3,56



Obrázek 1: Vlevo-porovnání výšky rostlin v závislosti na dávce biouhlu a typu půdy, vpravo-celkové hmotnosti rostlin v závislosti na dávce biouhlu a typu půdy.

Z grafu vlevo na obrázku 1 lze vyčíst, že přítomnost biouhlu vedla k vyššímu růstu modelové rostliny. Na obrázku vpravo lze pozorovat vliv biouhlu na vyšší hmotnosti a výnosnost rostliny. Největší rozdíly bylo možné pozorovat u písčité půdy, protože se jedná o půdy s nízkým obsahem organické hmoty, a tedy i malá dávka biouhlu vedla k výraznějším rozdílům.

Závěr

Tato práce vedla k potvrzení optimální dávky 20 g biouhlu/kg půdy pro růst a výnosnost rostlin. Také se potvrdilo, že nadměrné množství biouhlu má negativní vliv na rostlinu a její výnosnost. Přítomnost rostliny v půdě vedla k mírnému poklesu obsahu organické hmoty. Přítomnost biouhlu v půdě vedla ke zvýšení obsahu huminových látek v půdě.

Literatura

[1] Plesník, J.; Ochrana přírody [online]. Praha: Agentura ochrany přírody a krajiny ČR, **2016**.
[2] Boj se suchem: naše půda potřebuje vrátit kondici. Ministerstvo životního prostředí [online]. Praha: ISPOP, **2017**.
[3] Lamar, R.; Olk, D.; Mayhew, L.; Bloom, P. A New Standardized Method for Quantification of Humic and Fulvic Acids in Humic Ores and Commercial Products. Journal of AOAC International. **2014**, 97, 721-730.

NÁVRH SPRACOVANIA FERMENTAČNÉHO ZVYŠKU Z BIOPLYNOVEJ STANICE

Silvia Čičková, Kristína Hencelová, Miroslav Hutňan

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

sisacickova@gmail.com

Úvod

V posledných rokoch nastal významný nárast počtu bioplynových staníc (BPS) najmä vďaka štátnym dotáciám. Nárast počtu BPS priniesol otázku využitia a spracovania fermentačného zvyšku (FZ). Fermentačný zvyšok je vedľajší produkt anaeróbnej fermentácie pri produkcii bioplynu v BPS. Medzi najdôležitejšie vlastnosti fermentačného zvyšku patrí obsah dusíka, fosforu a minerálov, preto sa obvykle využíva ako poľnohospodárske hnojivo. Problém nastáva vtedy, keď BPS nemá priamy kontakt s poľnohospodárskym podnikom alebo pokiaľ FZ obsahuje látky znečisťujúce životné prostredie (patogény, ťažké kovy, pesticídy a i.). Z týchto dôvodov je preto nevyhnutné hľadať alternatívne riešenia na zaistenie bezpečného a ekonomicky udržateľného spracovania alebo zneškodňovania fermentačného zvyšku [1]. Táto práca pozostáva z návrhu čistiarne odpadových vôd (ČOV) pre spracovanie kvapalného podielu FZ z BPS Budča a USB reaktora pre terciárne dočistenie FZ.

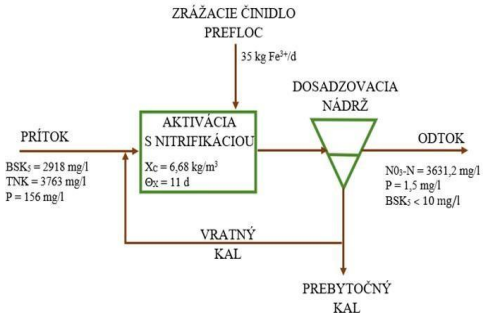
Experimentálna časť

Fermentačný zvyšok pochádzal z BPS Budča, ktorá spracováva biologicky rozložiteľný odpad a vedľajšie živočíšne produkty. Základné parametre FZ ako aj parametre kvapalného podielu FZ sú uvedené v tabuľke 1.

Tab. 1 Charakteristiky FZ a kvapalnej frakcie FZ

	Fermentačný zvyšok	
CS	30,18 g.l^{-1}	3%
SŽ	18,74 g.l^{-1}	62%
pH	8,2	
	Kvapalná frakcia FZ	
CHSK	5820 mg.l^{-1}	
TKN	3763 mg.l^{-1}	
N_{amon}	3101 mg.l^{-1}	
P_C	156 mg.l^{-1}	
NMK	737 mg.l^{-1}	

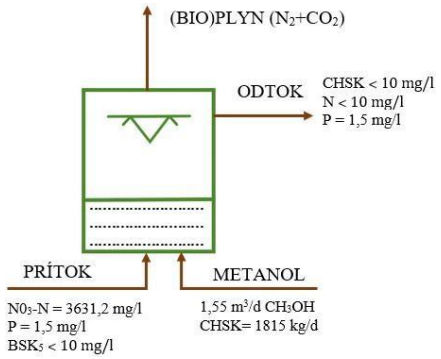
Pre spracovanie kvapalného podielu FZ bola navrhnutá ČOV na odstránenie organického znečistenia, oxidáciu amoniakálneho dusíka a chemické zrážanie fosforu. Na obr. 1 je zobrazená schéma navrhnutej ČOV. Prietok FZ je 100 m^3.d^{-1}. Namerané parametre kvapalnej frakcie boli použité na výpočet technologických parametrov aktivácie. Návrhovým parametrom je koncentrácia sušiny aktivovaného kalu 4 kg.m^{-3}.



Obr. 1 Schéma aktivácie

Objem navrhovanej aktivačnej nádrže je 360 m^3, množstvo prebytočného kalu 131 $kg.d^{-1}$, zdržná doba 3,6 d, vek kalu 11 d a potrebné množstvo vzduchu na aeráciu 2136 $m^3.h^{-1}$. Na odstraňovanie fosforu bolo navrhnuté chemické zrážanie s Preflokom a denná spotreba je 35 kg $Fe^{3+}.d^{-1}$. Po zavedení zrážania v aktivácii je nutné urobiť bilanciu aktivovaného kalu, pretože vek kalu po zavedení zrážania klesol 1,67-krát. Opatrenia, ktorými by sa udržal pôvodný vek kalu 11 d potrebný pre úplnú nitrifikáciu sú zväčšenie aktivačnej nádrže alebo zvýšenie koncentrácie sušiny kalu. Zvýšením koncentrácie sušiny kalu 1,67-krát na 6,68 $kg.m^{-3}$ sa zabezpečí udržanie veku kalu 11d.

Pre odstránenie dusíka v kvapalnej frakcii FZ bola navrhnutá denitrifikácia v USB reaktore s anoxickou granulovanou biomasou. Na obr. 2 je zobrazená schéma terciárneho dočistenia v USB reaktore. Odtok z aktivácie je zároveň prítokom do USB reaktora s prietokom 100 $m^3.d^{-1}$ a koncentráciou dusičnanového dusíka 3,62 $kg.m^{-3}$. Navrhovým parametrom je objemové zaťaženie 4 kg $N\text{-}NO_3.m^{-3}.d^{-1}$. Objem navrhovaného USB reaktora je 91 m^3, zdržná doba 0,91 d. Na dosiahnutie pomeru $CHSK/N\text{-}NO_3$ = 5, ktorý je potrebný na udržanie kompaktných granúl anoxickej biomasy je nutné dávkovanie externého substrátu metanolu s dennou spotrebou 1,55 $m^3.d^{-1}$.



Obr. 2 Schéma USB reaktora

V prípade zohľadnenia spotreby dusíka a fosforu na asimiláciu do granulovanej biomasy sa ovplyvní spotreba Prefloku a metanolu. Navrhnutým parametrom je vek kalu 25 dní. Zohľadnenie spotreby dusíka a fosforu na asimiláciu do granulovanej biomasy v USB reaktore zníži spotrebu metanolu o 0,13 $m^3.d^{-1}$ a spotrebu Fe^{3+} o 15,58 $kg.d^{-1}$.

Záver

Na spracovanie kvapalnej frakcie FZ bola navrhnutá ČOV a terciárne dočistenie v USB reaktore. Z výsledkov vyplýva, že objem USB reaktora je takmer 4-krát menší než objem aktivačnej nádrže, pretože v USB reaktoroch je možné udržať vysoké koncentrácie biomasy vďaka vynikajúcim sedimentačným vlastnostiam biomasy. V jednom reaktore je separačný aj reakčný objem, čo je ďalšou výhodou USB reaktorov. Možnosť spracovania kvapalného fermentačného zvyšku biologickými spôsobmi na ČOV je teoretická. Pre posúdenie jej reálnosti by bolo potrebné posúdiť prevádzkové náklady takéhoto spracovania a porovnať tieto náklady so ziskom BPS za zneškodnenie prijatých odpadov a za predaj elektrickej energie.. Ich najväčšími položkami bude spotreba elektrickej energie na prevzdušňovanie, spotreba metanolu a spotreba Prefloku.

Literatúra

[1] Monlau, F.; Sambusiti, C.; Ficara, E.; Aboulkas, A.; Barakat, A.; Carrère, H. New opportunities for agricultural digestate valorization: Current situation and perspectives. Energy Environ. Sci., **2015**, 8, 2600–2621.

NÁBEH KOREŇOVEJ ČISTIARNE ODPADOVÝCH VÔD

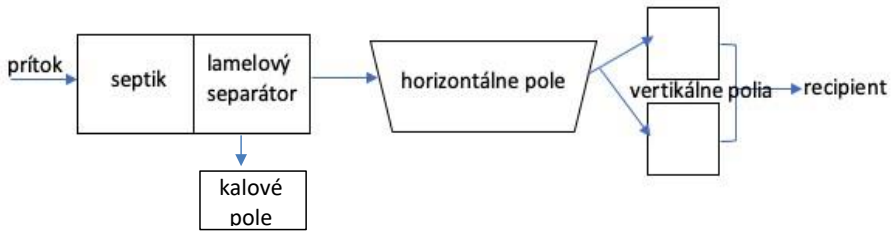
Anna Ondrigová, Zuzana Imreová, Igor Bodík

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

xondrigova@stuba.sk

Úvod

Koreňové ČOV (KČOV) sú zaujímavým riešením, kde typický mechanický systém nie je možný, prípadne predstavuje vysoké investičné a prevádzkové náklady. Princípom je odstránenie hrubých nečistôt z odpadovej vody (OV) v mechanickom predčistení, ktoré najčastejšie predstavuje septik. Následne sa OV vedená filtračnou vrstvou čistí kombináciou fyzikálnych, chemických a biologických procesov. Súčasťou filtračnej vrstvy je vegetácia, ktorá znižuje znečistenie dusíka a fosforu viazaním do koreňového systému [1, 2]. V prostredí Malých Karpát sa nachádza neďaleko obce Častá zariadenie, kde sú organizované rôzne spoločenské podujatia. OV bola zhromažďovaná do žumpy a zvážaná pomocou fekálneho vozidla do komunálnej ČOV. V prípade vyššej obsadenosti zariadenia, predstavoval tento spôsob likvidácie OV finančné náklady. Zároveň je predpoklad využívania objektu v celoročných kapacitách. Preto sa prevádzkovatelia rozhodli vybudovať koreňovú ČOV, ktorá bola projekčne navrhnutá na kapacitu znečistenia, ktoré predstavuje 60 EO (Obr.1).



Obr. 1: Schéma inštalovanej KČOV

Zaujímavosťou tejto KČOV je inštalovaný lamelový separátor, ktorý sa na Slovensku použil prvýkrát. Jeho úlohou je zvýšiť účinnosť usadzovacej nádrže, v tomto prípade septika.

Experimentálna časť

Navrhnutá a KČOV predstavujú takmer bezúdržbový systém, preto súčasťou experimentálnej časti bol odber vzoriek a popis účinnosti ČOV počas letnej sezóny s obsadenosťou do 100 ľudí. Miestom odberu bolo potrubie vpustené do prvej komory septika, ktoré predstavovalo prítok na ČOV. Ďalším odberným miestom bol odtok z lamelového separátora. Vďaka tomu sme získali účinnosť mechanického predčistenia KČOV. V prípade filtračných vrstiev sme odoberali vzorky za horizontálnym poľom, teda v šachte s plavákom, ktorým je regulovaný prietok na vertikálne polia. Posledným vzorkovacím miestom je odtok z ČOV, ktorý zároveň predstavuje odtok z vertikálnych polí.

Pomocou kyvetových testov spoločnosti Hach sme stanovovali nasledovné parametre: pH, $CHSK_{Cr}$, BSK_5, NL, N_{celk}, P_{celk}, $N\text{-}NH_4$, $N\text{-}NO_3$ a vyhodnocovali tak účinnosti jednotlivých stupňov KČOV.

Výsledky a diskusia

KČOV má vydané rozhodnutie pre vypúšťanie vyčistenej OV v parametroch CHSK, BSK a NL, nakoľko spadá do kategórie ČOV do 2000 EO [3]. V období júl až september sme namerali nasledovné koncentrácie parametrov na odtoku z KČOV (Tab. 1) :

Tab. 1: Parametre dosiahnuté na odtoku z KČOV

Dátum odberu	$CHSK_{Cr}$ (mg/l)	BSK_5 (mg/l)	NL (mg/l)
9.7.2020	14,9	-	5
5.8.2020	24,7	-	4,5
14.8.2020	41,8	13,4	4
19.8.2020	52,8	5,22	12
26.8.2020	58,1	6,5	4
3.9.2020	38,7	7,1	24

Na základe získaných hodnôt koncentrácií parametrov v jednotlivých vzorkovacích uzloch sme vyhodnotili účinnosť jednotlivých objektov KČOV nasledovne (Tab.2):

Tab. 2: Priemerné účinnosti (v %) jednotlivých odberných uzlov vypočítané na základe analýz

Odberné miesto	Mechanické predčistenie	Horizontálne pole	Vertikálne polia
$CHSK_{Cr}$	12,76	44,1	89,2
NL	77,7	72,7	71,9
$N\text{-}NH_4$	4,9	9,7	72,0
P_{celk}	19	25,9	68,0

Záver

Výsledky, ktoré boli dosahované počas letnej sezóny objektu pri obci Častá boli viac než uspokojivé. Boli splnené limitné hodnoty na odtoku z KČOV a zároveň aj účinnosti jednotlivých objektov dokazujú vysoký čistiaci efekt ČOV. Z tohto hľadiska vyplýva, že alternatívne spôsoby čistenia odpadových vôd pomocou KČOV má svoje miesto a opodstatnenie najmä v tých častiach, kde by typická ČOV alebo stavba kanalizácie bola najmä finančne náročná. KČOV zároveň príjemne zapadá aj do lesného extravilánu.

Literatúra

[1] Vymazal, J. Čistění odpadních vod v kořenových čistírnach, ENVI s.r.o., Třeboň. **2004**.
[2] Bodík, I.; Dunajský, M. K.; Gemeran, D.; Jurík, L.; Mackuľak, T.; Zamkovský, J.; Žember, J. Analýza podmienok správneho návrhu a aplikácie extenzívnych systémov čistenia odpadových vôd vo vybraných obciach okresu Rimavská Sobota, Podpora najmenej rozvinutých okresov, Cerogena n.o. **2017**.
[3] Drtil, M.; Hutňan, M. Technologický projekt. Bratislava: FCHPT STU Bratislava, ISBN 978-80-89088-57-7. **2007**, 214.

PRÍPRAVA A CHARAKTERISTIKA LEPIDLA NA BÁZE PHBV Z BIOODPADU

Bc. Lukáš Šatura

Fakulta chemicko-inženýrská, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

satural@vscht.cz

Úvod

Zvyšujúce sa nároky na rozložiteľnosť mnohých obalových materiálov—predovšetkým obalov potravín, kompostovateľného riadu, či pestovateľských potrieb—motivujú vývoj nových udržateľnejších materiálov, ktoré okrem uvedenej rozložiteľnosti a dostupnosti spĺňajú množstvo ďalších kritérií. Pre materiály, ktoré prichádzajú do kontaktu s potravinami, sú týmito kritériami najmä nulová toxicita, dobrá spracovateľnosť a vhodné mechanické vlastnosti. V tejto práci sme sa zamerali na vývoj potenciálne biologicky rozložiteľného lepidla na báze poly(3-hydroxybutyrát-*co*-3-hydroxyvalerátu)—známeho aj ako PHBV—ktoré by našlo uplatnenie najmä v obalových materiáloch potravín, napr. lepidlo papierových škatúľ či etikiet na fľašiach. Doterajšie využitie v týchto aplikáciách mali najmä lepidlá živočíšneho pôvodu, ktorých etickosť môže byť v súčasnosti problematická pre marketing, či lepidlá na báze nerozložiteľného etylénvinylacetátu (EVA).

Experimentálna časť

Keďže táto práca bola vypracovaná v spolupráci s holandskou TU Delft a tiež s konzorciom holandských firiem spracovávajúcich biologicky rozložiteľný komunálny odpad, PHBV produkované z bioodpadu v rámci pilotného projektu bolo použité ako základ pre vývoj lepidla. Napriek tomu, že súčasná kvalita produkovaného polyméru je nízka (veľkosť približne 40–50 kDa) vzhľadom na vyvíjajúci sa proces jeho produkcie, bola jeho spracovateľnosť dostatočná aspoň na primárne testy a prípravu rôznych adhéznych zmesí. Ako prídavné látky boli použité plastifikátory: tributylcitrát, etylbutyrát, kyselina sebaková a dimetylsebakát; ďalej látky na báze živicových esterov zlepšujúce priľnavosť (napr. ester kyseliny abietovej) a chlórované rozpúšťadlá pre jednoduchšiu laboratórnu prípravu (v reálnej aplikácii sa predpokladá termoplastické tavné lepidlo). Celkovo bolo pripravených 8 rôznych testovacích adhéznych kompozícií, ktoré boli porovnané s čistým PHBV a zmesou PHBV s priľnavým činidlom. Primárna analýza vhodnosti prídavných látok bola vyhodnotená najmä na základe diferenčnej skenovacej kalorimetrie a vizuálnej inšpekcie vzoriek rozličných materiálov lepených pripravenými lepivými zmesami.

Výsledky a diskusia

Prvotné merania pripravených vzoriek ukázali potenciálnu vhodnosť všetkých prídavných látok, no zároveň vynikli dôležité aspekty každej z nich. V prípade živicových látok sa potvrdila zvýšená priľnavosť vizuálnou inšpekciou. Analýza zmesí odhalila rôzne príspevky plastifikátorov na zníženie teploty skleného prechodu, predovšetkým v prípade dimetylsebakátu bola nameraná táto teplota až -30°C. Takáto teplota umožňuje vhodné využitie lepidla napríklad v obaloch mrazených a hlbokomrazených potravín, ktorých teplota býva –18°C, prípadne menej. Medzi ďalšie zaujímavé vlastnosti zistené meraniami a testovaním bol vplyv kyseliny sebakovej na podporu nukleácie

a tuhnutia pomaly kryštalizujúceho PHBV. Keďže táto tuhá kryštalická látka má teplotu topenia v blízkosti bodu topenia použitého PHBV (medzi 130–140°C), pri tuhnutí taveniny pôsobili vznikajúce kryštáliky kyseliny sebakovej ako nukleačné centrá pre rast sférolitov PHBV, čo bolo pozorované aj na polarizačnom mikroskope. Pripravené adhézne zmesi boli v prvom priblížení testované na dreve, papieri, skle, plastoch a banáne, pričom najlepšie lepila papier, drevo a banán. Po prvotnom dobrom priľnutí na skle stratilo tuhnutím lepidlo dokonalú priľnavosť a odlepilo sa použitím menšej sily. Lepenie povrchovo neupravenej plastovej LDPE fólie bolo zatiaľ problematické.

Záver

Adhézne zmesi pripravené na báze PHBV v tejto práci ukázali obrovský potenciál v špecifickej aplikácii ako lepidlo obalových materiálov nielen potravinárskeho priemyslu. Hoci zatiaľ neboli testované rôzne kombinácie prídavných látok pre prípadné synergistické efekty, spomedzi vybratých testovaných zmesí sa ukázal dimetylsebakát, kyselina sebaková a tributycitrát ako sľubné plastifikátory. Z primárnych testov sa ukazuje vhodná najmä aplikácia lepidla na lepenie papierových materiálov (papierové škatule či etikety na ovocie), menej vhodne tiež na lepenie papierových etikiet na sklenené fľaše. Pre výsledné aplikácie by bolo nevyhnutné zloženie optimalizovať metódami priemyselného vývoja adhéznych formulácií. Napriek tomu, že výsledné zmesi neboli testované na biologickú rozložiteľnosť, je možné ju predpokladať, keďže jednotlivé prídavné látky nie sú syntetického pôvodu. Pre obmedzené laboratórne kapacity neboli štandardizované mechanické testy vykonané, v prípade ustálenej vyššej kvality polyméru by ich bolo pre vybrané adhézne kompozície nutné vykonať pre určenie plného potenciálu možného použitia takéhoto lepidla.

Literatúra

[1] Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., & Alvarez, V. A. (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging.

[2] Vieira, M. G. A., da Silva, M. A., dos Santos, L. O., & Beppu, M. M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, *47*(3), 254-263.

[3] Bengtsson, S., Werker, A., Visser, C., & Korving, L. (2017). *PHARIO: stepping stone to a sustainable value chain for PHA bioplastic using municipal activated sludge*. Foundation for Applied Research on Water Management.

[4] Da Silva, L. F., Öchsner, A., & Adams, R. D. (Eds.). (2011). *Handbook of adhesion technology*. Springer Science & Business Media.

Tlačové technológie a technológie spracovania a ochrany dreva a papierových nosičov informácií

CHARAKTERISTIKA ALGINÁTOVÝCH BIOATRAMENTOV PRE 3D INKJETOVÚ BIOTLAČ

Dominika Tóthová, Pavla Hájovská

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

domca.tothca@gmail.com
pavla.hajovska@stuba.sk

Úvod

Biotlač je rozvíjajúca sa vedná oblasť, ktorej cieľom je využitím trojrozmernej tlače pripraviť ľudské tkanivá, prípadne celé orgány, vhodné na transplantáciu do ľudského organizmu. Biotlač je založená na presnom priestorovom usporiadaní buniek. Poznáme tri hlavné techniky biotlače: extrúzna, laserová a inkjetová biotlač, pričom každá z uvedených techník má svoje výhody a nevýhody. [1] Experimentálna časť tejto práce je navrhovaná pre piezoelektrickú inkjetovú tlač.

Na prípravu vzoriek bioatramentu bol vybraný prírodný polymér alginát sodný. Alginát je rastlinný polysacharid, ktorý sa prirodzene vyskytuje v morských riasach. V súčasnosti sa vďaka svojím dobrým vlastnostiam (biologické vlastnosti, dostupnosť, cena, a pod.) využíva v množstve biomedicínskych aplikácií. [2]

Cieľom práce bola charakteristika základných fyzikálno-chemických vlastností pripravených bioatramentov a roztokov sieťovacieho činidla, na základe ktorých je možné vypočítať bezrozmerný parameter *Z*, ktorý predstavuje spoľahlivosť piezoelektrickej inkjetovej tlače. Závisí od hustoty kvapaliny ρ, povrchového napätia γ, dynamickej viskozity η a charakteristickej dĺžky prístroja (priemer trysky) α, podľa nasledujúceho vzťahu:

$$Z = \frac{\sqrt{\rho\gamma\alpha}}{\eta}$$

Interval charakterizujúci oblasť tlačiteľnosti materiálu je uvádzaný ako $1 < Z < 10$. [1]

Experimentálna časť

Roztoky alginátu sodného sme pripravili v príslušných hmotnostných koncentráciách rozpustením práškového alginátu sodného v deionizovanej vode a nechali sme ich miešať na magnetickom miešadle 20 hodín pri laboratórnej teplote a 500 rpm.

Nakoľko samotné vodné roztoky sieťovacieho činidla chloridu vápenatého nemajú potrebnú viskozitu pre trojrozmernú inkjetovú tlač, potrebná viskozita je zabezpečená prostredníctvom 2-hydroxyetylcelulózy (HEC). Roztoky chloridu vápenatého o príslušnej hmotnostnej koncentrácii sme pripravili rozpustením práškového $CaCl_2$ v roztoku HEC s koncentráciou 0,003 kg/L.

Na meranie hustoty všetkých pripravených roztokov sme použili pyknometre v objemoch 10 a 25 cm^3. Hustota bola získaná ako priemer z troch nameraných hodnôt. Váženie sme vykonávali na analytických váhach. Pomocou Ubbelohdeho viskozimetra sme ako priemer z troch nameraných prietokových časov zistili kinematickú viskozitu jednotlivých roztokov. Stálu teplotu sme zabezpečili prietokovým termostatom značky Julabo F250, ktorý bol nastavený na 25 °C. Dynamickú viskozitu sme zistili z nameraných hodnôt kinematickej viskozity a hustoty. Povrchové napätie sme merali metódou analýzy visiacej kvapky na prístroji Ossila a výsledné hodnoty sme získali vyhodnotením v príslušnom softvéri, ako priemer zo štyroch nameraných hodnôt.

Inkjetová tlačiareň, ktorá je súčasťou ďalšej plánovanej experimentálnej činnosti disponuje dvoma typmi tlačových hláv s priemerom trysiek 80 µm (pre tlač alginátových bioatramentov) a s priemerom 22 µm (pre tlač roztokov sieťovacieho činidla). Hodnoty parametra *Z* boli počítané s ohľadom na uvedené hodnoty.

Výsledky a diskusia

Výsledky meraní sú uvedené v Tabuľke 1 a 2.

Tabuľka 1 – namerané a vypočítané hodnoty pre vzorky alginátu sodného

ALGINÁT SODNÝ							
ω	$\rho[g/l]$	$\Delta\rho[g/l]$	$\eta[mPas]$	$\Delta\eta[mPas]$	$\gamma[mNm^{-1}]$	$\Delta\gamma[mNm^{-1}]$	Z
0,012	1003,11	0,47	7,92	0,02	59,52	2,32	8,72
0,014	1003,87	0,16	10,25	0,00	59,96	0,93	6,77
0,016	1004,85	0,38	12,54	0,00	61,84	1,84	5,62
0,018	1005,46	0,20	14,97	0,01	62,15	1,93	4,72
0,020	1006,91	0,43	18,35	0,03	64,40	1,55	3,92
0,022	1007,83	0,60	21,96	0,03	65,08	0,84	3,30
0,024	1008,86	0,35	26,68	0,04	66,22	1,21	2,74

Tabuľka 2 – namerané a vypočítané hodnoty pre vzorky chloridu vápenatého

CHLORID VÁPENATÝ							
ω	$\rho[g/l]$	$\Delta\rho[g/l]$	$\eta[mPas]$	$\Delta\eta[mPas]$	$\gamma[mNm^{-1}]$	$\Delta\gamma[mNm^{-1}]$	Z
0,02	1013,81	1,53	7,10	0,02	58,72	1,53	5,09
0,04	1028,32	1,11	7,27	0,02	61,03	1,11	5,11
0,07	1052,01	1,06	7,55	0,02	61,64	1,06	5,00
0,10	1072,79	0,62	7,86	0,01	61,52	0,62	4,85

Z výsledkov môžeme usudzovať, že so zvyšujúcou sa koncentráciou sa zvyšuje hustota, dynamická viskozita a aj povrchové napätie. Meniace sa koncentrácie pre alginát sodný majú veľký vplyv na parameter *Z*, na rozdiel od chloridu vápenatého, koncentrácia ktorého ovplyvňuje parameter *Z* len málo.

Záver

Pre spoľahlivosť piezoelektrickej inkjetovej tlače má parameter Z nadobúdať hodnoty z intervalu od 1 do 10. Všetky merané vzorky nadobúdajú hodnoty v tomto rozsahu a teda by mali byť danou tlačiarňou tlačiteľné. Namerané teoretické hodnoty budú ďalej slúžiť ako podklad pre výber vhodných vzoriek na samotné testovanie 3D tlače pripravených materiálov.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou STU, prostredníctvom programu na podporu mladých výskumníkov: Vývoj a optimalizácia zloženia biomateriálov pre 3D inkjetovú biotlač (projekt 1860 – Bioink).

Literatúra

[1] I.T. Ozbolat, 3D Bioprinting: Fundamentals, Principles and Applications, Elsevier Inc., 2016.

[2] B.H.A. Rehm, M.F. Moradali, ed. Alginates and Their Biomedical Applications, Singapore: Springer Singapore, 2018.

ČISTENIE ŽELATÍNOVEJ FOTOGRAFIE POMOCOU HYDROGÉLOV NA BÁZE POLY(2-OXAZOLÍNOV)

Bc. Zuzana Olšavská, doc. Ing. Viera Jančovičová, PhD.

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 2101/9, Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie - ÚPSP FCHPT

zuzana22296@gmail.com

Želatínové fotografie patria medzi jedny z najrozšírenejšie používaných fotografických techník 20. storočia, preto aj tvoria významnú časť zbierok v archívoch, múzeách a galériách. Často môžu byť tieto fotografie poškodené, buď nesprávnym uskladnením, či zlým zásahom. Rôzne nečistoty, ktoré môžu byť mastné, abrazívne, špinavé, chemicky alebo biologicky aktívne, môžu spôsobiť na fotografiách fyzikálne, či chemické poškodenie. Preto je potrebné ich povrchovo očistiť. (1)

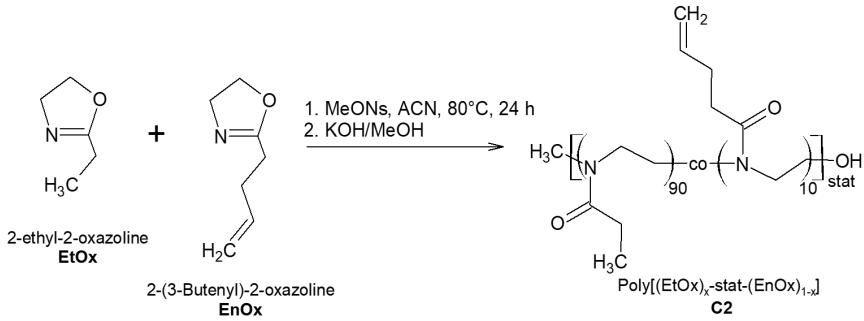
V minulosti sa uplatňovali na konzerváciu fotografií hlavne techniky mokrého čistenia. Avšak ponorenie do vody alebo aplikácia vody na povrch môže spôsobiť nezvratné zmeny na povrchu fotografie, či už na želatínovej obrazovej vrstve, alebo môže poškodiť štruktúru papierovej podložky. Preto bolo treba vyvinúť takú techniku, pri ktorej nedôjde k žiadnemu poškodeniu pôvodnej fotografie v procese čistenia, prípadne neskôr počas uloženia alebo vystavenia.

V konzervačnej praxi sa čoraz častejšie predstavujú aplikačné potenciály gélov na čistenie povrchov objektov kultúrneho dedičstva. Výhody gélov spočívajú hlavne vo vysokej schopnosti zadržiavať rozpúšťadlá, sú mechanicky odolnejšie, bezpečne čistia artefakt, a to aj vrátane podkladov citlivých na vodu. Ich čistiaci účinok je obmedzený len na povrch, pričom sa zabráni rozšíreniu a zapíjaniu rozpúšťadla do väčšej hĺbky. (2)

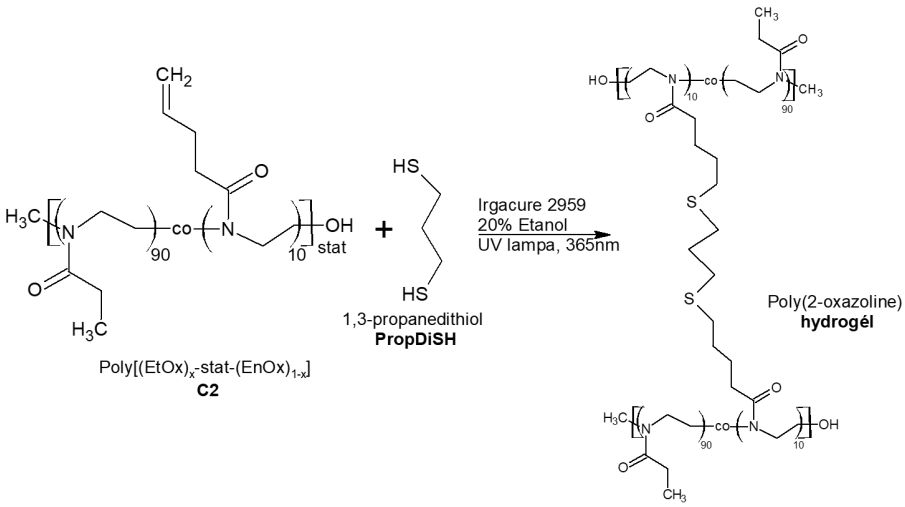
Cieľom tejto práce je na základe literárnej rešerše alebo skúseností z pamäťových inštitúcií vytypovať najčastejšie typy znečistenia, pripraviť modelové vzorky znečistených želatínových fotografií a pomocou spektroskopických techník a kolorimetrie ich charakterizovať. Ďalším cieľom je pripraviť hydrogély na báze poly(2-oxazolínov) v procese fotosieťovania kopolymérov za použitia ditiolov pomocou tiolénovej click reakcie, ktoré by sa dali využiť pri čistení a reštaurovaní znečistených želatínových fotografií.

Táto práca sa venuje príprave polymérnych amfigélov na báze poly(2-oxazolínov) a následnému čisteniu želatínových fotografií pomocou týchto hydrogélov. Ich výhody spočívajú prevažne v tom, že sa ich vlastnosti, ako sú použitie rôznych rozpúšťadiel pri čistení, stupeň napučiavania v rozpúšťadlách, či mechanická odolnosť, dajú ovplyvniť v procese ich prípravy. Odlišné vlastnosti týchto hydrogélov je možné docieliť použitím rôznych monomérov a ich rozličným pomerom pri príprave kopolymérov, použitím rôznych sieťovadiel s odlišnou polaritou alebo aj výberom rôzneho pomeru sieťovadla k dvojitej väzbe kopolyméru.

V tejto práci sa ako východiskový kopolymér vybral Poly[(MeOx)x-sta-(EnOx)1-x] (C2), ktorý sa pripravil z monomérov 2-ethyl-2-oxazoline (EtOx) a 2-(3-butenyl)-2-oxazoline (EnOx). Ako sieťovadlo sa pri príprave hydrogélu vybral 1,3-propanedithiol (PropDiSH), kvôli jeho menšej polárnosti, takže aj vybrané organické rozpúšťadla na čistenie fotografií by mali v ňom dobre napučiavať. Na porovnanie vlastností a sledovanie efektívnosti čistenia sa vybrali pomery monomérov EtOx a EnOx pri príprave kopolyméru 90:10 a 80:20. Tieto pomery sa vybrali na základe toho, že čím je vo výslednom hydrogély menej EtOx, tým je mechanicky odolnejší, avšak dokáže absorbovať viac rozpúšťadla oproti hydrogélu s pomerom monomérov 90:10. Schéma syntézy kopolyméru a jeho sieťovania na hydrogél poly-(2-oxazolín) je znázornená na obrázku 1 a 2.



Obrázok 1 Syntéza kopolyméru z monomérov EtOx a EnOx v pomere 90:10



Obrázok 2 Schéma reakcie sieťovania kopolyméru

Poďakovanie
Tento projekt vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt „Príprava a štúdium polymérnych gélov s využitím v ochrane kultúrneho dedičstva (1/0602/19)“.

Literatúra

[1] Bonelli A., Chelazzi D., Baglioni M. a kol. Confined Aqueous Media for the Cleaning of Cultural Heritage: Innovative Gels and Amphiphile-Based Nanofluids. [aut. knihy] P. Dillmann a kol. *Nanoscience and Cultural Heritage.* Florence, Italy : s.n., 2016.

[2] Ali M., Ali M., Darwish S. a kol. *Solvent cleaning of antique chromogenic prints: an analytical comparative studyy.*, 3, Giza, Egypt; Catania, Italy : Mediterranean Archaeology and Archaeometry, 2017, Zv. Vol. 17. DOI: 10.5281/zenodo.1005426.

ATLAS IR SPEKTIER LIGNOCELULÓZOVÝCH MATERIÁLOV-PAPIERA

Veronika Jančíková, Michal Jablonský

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

Vytvorenie znalostnej databázy spektier lignocelulózových materiálov-papiera je prostriedkom, ktorý pomáha konzervátorom a reštaurátorom ľahšie identifikovať materiál a určiť typ alebo zloženie skúmaného objektu. Nevyhnutnou súčasťou práce reštaurátora a konzervátora je diagnostika, analýza a dokumentácia objektov alebo artefaktov, ktorá ich pomáha uchovať pre budúce generácie. Na základe vedecky získaných informácií je možné navrhnúť vhodnú metódu na zachovanie objektov a zabezpečiť minimálny zásah, reverzibilitu zásahu aj kompatibilitu použitých materiálov (Katuščák 2003). Vo výskume, ale aj v praxi sa často kladie požiadavka na použitie semi-deštruktívnych, ale najmä nedeštruktívnych metód, ktoré by relatívne rýchlo a presne identifikovali materiál, jeho zloženie, či určili typ daného materiálu a zmeny, ktoré nastali v dôsledku degradačného procesu.

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bolo vytvoriť databázu spektier lignocelulózových materiálov- papiera pomocou FTIR spektrometra. .. Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR) je v súčasnosti rutinnou analytickou metódou, ktorá sa v súčasnosti využíva v rôznych oblastiach pri analýze biotických a abiotických zložiek. Medzi jej prednosti patrí: nepoškodenie materiálu, rýchlosť merania, finančne a environmentálne šetrná prevádzka, možnosť detekcie organických aj anorganických štruktúr súčasne, dostupnosť rôznych technologických modifikácií (transmisné alebo reflexné techniky), možnosť analyzovať látky v rôznych skupenstvách (Šimkovič 2017). Celkové spektrum, ktoré získame pomocou IR je v podstate zložené zo skupinových frekvencií, pričom intenzity pásma čiastočne súvisia s prínosom každej funkčnej skupiny v molekule. Predtým, ako začneme skúmať situáciu, je dôležité porozumieť dôležitosti interpretácie a určiť skutočné požiadavky.

Tu je uvedených niekoľko príkladov:

1. Vzorka (alebo spektrum) je „celkom neznáma“ a vyžaduje sa identifikácia
2. Vzorka (alebo spektrum) je neznáma a je potrebné ju charakterizovať alebo klasifikovať
3. Vzorka je všeobecne známa, ale je potrebné určiť existenciu niektorých látok/zmien ktoré nastali v dôsledku degradácie vzorky účinkom prostredia v ktorom bola skladovaná/uložená.
4. Vzorka je úplne známa a na potvrdenie zloženia a / alebo kvality materiálu je potrebná interpretácia

Výsledky a diskusia

V rámci riešenia sa vytvoril atlas IR spektier pre rôzne typy papierov, ktoré sú uvedené v Tab. 1.

Tab. 1 Vzorky papierov z ktorých sa vytvoril atlas IR spektier

Vzorka	**Vzorka**	**Vzorka**
Baliaci papier impregnovaný	Ručný papier hungaria	Kopírovací papier
Bezdrevný papier	Ručný papier	Recyklovaný
Drevitý papier	Voskovaný papier	Plotrový papier
ALBINO papier	Baliaci papier hnedý	Písací papier
Nebielený sulfát papier	Pergamen	Biely papier
Papier + 6% parafín	Papier bituménový-asfalt	Farebný (ž,b,č,m,z)
Pergamenová náhrada	Kancelársky papier	Farebný (ž,b,č,m,z)
Podkladový papier	Voluminózny papier	Security paper
Ručný papier	Ručný grafický	Antikorózny papier
Ručný papier biely	Duplikačný	Advantage kraft
Ručný papier	Kopírovací biely	Advantage semi-extensible
Ručný papier žltý	Kopírovací s priesvitkou	

Rýchla a nedeštruktívna metóda ako je FTIR je nástrojom, ktorý umožňuje vytvoriť atlas spektier, ktorý sa postupne môže stať rutinným nástrojom v práci reštaurátora alebo konzervátora. Postupné budovanie databázy takýchto spektier a vytvorenie reálneho atlasu vzoriek, z ktorých sa vytvoril atlas IR spektier je dôležitý pre ďalší rozvoj metód identifikácie a materiálovej analýzy v konzervačnej vede.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-18-0155.

Literatúra

[1] Katuščák, S. Záchrana, Stabilizácia a Konzervovanie tradičných nosičov informácii v Slovenskej republike (KNIHA SK). *Priebežná správa Kniha SK*. **2003**, s. 6, 11.
[2] Šimkovič, I. Chemometrické nástroje pre kvantitatívnu FTIR spektroskopiu pôd. *Chem. listy*. **2017,** 111 (1), s. 22-34.

VYUŽITIE VODIVÉHO POLYMÉRU PEDOT:PSS AKO TLAČENEJ PROTIELEKTRÓDY PRE FARBIVOM SENZIBILIZOVANÉ SOLÁRNE ČLÁNKY

Tatiana Buchlová

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

buchlova.tatiana@gmail.com

Úvod

Jedna z hlavných výziev spoločnosti v súčasnosti aj v nadchádzajúcich rokoch súvisí s globálnym nárastom dopytu po energii. [1] V poslednom prehľade z hľadiska spotreby energie z roku 2019, ktorý každoročne aktualizuje U.S. Energy Information Administration, je spomínané, že v rokoch 2018 až 2050 sa predpokladaná celosvetová spotreba energie zvýši až o 50 %. [2]

Obmedzené a rýchlo vyčerpávajúce sa zdroje fosílnych palív a ich nežiadúce vplyvy na životné prostredie sú dôvodom rozvoja technológií výroby energie z ekologických a obnoviteľných zdrojov energie. V tejto súvislosti sa využívanie slnečnej energie javí ako najlepšia alternatíva, pretože slnko vyžiari na zemský povrch $1{,}2.10^6$ TW energie ročne a môžeme ho považovať za nevyčerpateľný zdroj energie. Práve preto je fotovoltaika jedným z najrýchlejšie rastúcich odvetví obnoviteľných zdrojov energie na trhu. Solárne články na báze vysokokryštalického kremíka zatiaľ dominujú na trhu s fotovoltaikou, pretože dosahujú najvyššiu účinnosť 26,7 %. Avšak kryštalický kremík vhodný na výrobu článku musí byť veľmi čistý a jeho výroba je vysoko nákladová v porovnaní s fosílnymi palivami vzhľadom na vyprodukovanú energiu. Toto obmedzenie posunulo vývoj alternatívnych technológii s použitím lacnejších materiálov. [2]

Farbivom senzibilizované solárne články (DSSC) sú sľubnou alternatívou klasických kremíkových článkov, najmä pri aplikáciách, v ktorých je použitie kryštalického kremíka limitujúce. Môžu byť vyrobené vo forme veľkých flexibilných plôch pomocou tlačových a ovrstvovacích techník, ktoré sú v porovnaní s litografiou jednoduchšie, lacnejšie a energeticky menej náročné. DSSC pozostávajú z fotoanódy TiO_2, fotocitlivého farbiva a protielektródy, väčšinou platinovej. Platina tvorí približne polovicu nákladov celého článku (~ 27 800 USD/kg), a jej degradácia účinkom elektrolytu znižuje životnosť článku. Vodivé polyméry, hlavne PEDOT:PSS, sa osvedčili ako spoľahlivá alternatíva, pretože sú stabilné, lacné v porovnaní s platinou a sú ekologicky výhodné. Boli študované aj vlastnosti ich kompozitov, ktoré vznikli kombináciou s rôznymi 2D materiálmi, napríklad nanočasticami kovov, oxidov, karbidov, nitridov a sulfidov kovov, uhlíkovými nanorúrkami, grafénom, s cieľom zvýšiť vodivosť protielektródy a tak dosiahnuť hodnoty účinnosti DSSC článkov porovnateľné s DSSC článkom s protielektródou na báze platiny. [2]

Záver

DSSC článok je charakterizovaný fotovoltaickými parametrami, ktorými sú účinnosť, faktor plnenia, prúd nakrátko a napätie naprázdno. Tieto parametre závisia od štruktúry jednotlivých častí článku a od spôsobu, akým boli tieto časti pripravené a nanášané. Táto teoretická práca je zameraná na spracovanie poznatkov zo súčasného stavu problematiky tlačených alebo ovrstvovacími technikami pripravených protielektród z vodivého polyméru PEDOT:PSS a na vylepšovanie jej

vlastností tak, aby DSSC článok dosiahol porovnateľné hodnoty s DSSC s platinovou protielektródou.

Na základe viacerých vedeckých analýz môžeme tvrdiť, že pridanie 2D materiálu vo forme nanočastíc vďaka ich pravidelnej štruktúre výrazne zlepšuje vlastnosti protielektródy tým, že uľahčujú transport elektrónov pri redoxnej premene iónov elektrolytu $I^-/(I_3)^-$ a tak sa zmenšuje množstvo bariér, ktoré musia elektróny prekonať, čím sa zmenšuje odpor vrstvy a zvyšuje sa jej vodivosť. Zároveň zväčšujú aktívnu plochu, kde by mohlo dôjsť k redukcii elektrolytu, čím sa tiež zvyšuje katalytická aktivita protielektródy. Protielektródy PEDOT:PSS spolu s uhlíkovými nanorúrkami alebo grafénom, teda alotrópmi uhlíka, dosahovali vysoké hodnoty účinnosti, dokonca konkurujúce účinnosti DSSC s platinovou CE. Spolu s PEDOT:PSS vytvárajú priehľadnú disperziu, ktorá má dobrú adhéziu k substrátu a ich veľkou prednosťou je, že nepodliehajú korózii elektrolytom. Niektoré oxidy kovov, napríklad TiO_2 alebo ZnO sa tiež ukázali ako vhodné dopanty, ktoré dobre interagujú s vodivým polymérom za vzniku mezoporéznych vrstiev s dobrou katalytickou aktivitou. Niektoré však môžu degradovať účinkom elektrolytu. DSSC s CE na báze kompozitu PEDOT:PSS/TiO_2 [3] dosahoval účinnosť až 8,49 % a s CE na báze kompozitu PEDOT:PSS/ZnO 8,17 % [4]. Účinnosť článku stúpa aj s ich zvyšujúcim sa obsahom, avšak tento trend je limitovaný. PEDOT:PSS sa viaže s dopantmi, kým má k dispozícii aktívne miesta. Keď dôjde k ich zaplneniu a množstvo dopantu stále pribúda, začne sa zvyšovať odpor katalytickej vrstvy a znižovať sa vodivosť.

Pri príprave vrstiev protielektród v jednotlivých výskumoch boli použité rôzne ovrstvovacie techniky. Najviac sa osvedčila ovrstvovacia technika doctor-blade, ktorá umožňuje vytvárať rovnomerné vrstvy s malou odchýlkou a technika drop-coating, ktorú je však vhodné použiť skôr pre laboratórne účely, pretože môžu byť ovrstvované len malé plochy a navyše je ťažké dosiahnuť definovanú štruktúru. Použitie techniky spin-coating neviedlo k dosiahnutiu dostatočne vysokých účinností DSSC, ako napríklad pri CE PEDOT:PSS, PEDOT:PSS/grafén alebo PEDOT:PSS/MWCNT. Dôvodom môže byť rýchle zasychanie vrstvy, čo môže viesť k vzniku nerovnomernej vrstvy. Použitie tlačovej techniky sieťotlače zabezpečuje vznik tenkých ostrých štruktúrovaných vrstiev s požadovanou hrúbkou. Sieťotlač môže byť navyše použitá na laboratórne účely aj vo výrobe pre potlač veľkých plôch substrátov a tak by tiež mohla byť vhodnou technikou prípravy vrstiev protielektród pre DSSC s porovnateľnými fotovoltickými vlastnosťami ako má DSSC s Pt protielektródou.

Literatúra

[1] Carella, A.; Borbone, F.; Centore, R.; Research progress on photosensitizers for DSSC. Front Chem. **2018**, 1-24.

[2] Administration usei. International Energy Outlook 2019 with projections to 2050. Choice Rev Online. **2019**, 7-13.

[3] Chun-Ting L.; Chuan-Pei L.; Yu-Yan L.; Min-Hsin Y.; Kuo-Chuan H.; A composite film of TiS2/PEDOT:PSS as the electrocatalyst for the counter electrode in dye-sensitized solar cells. J. Mater. Chem. A, **2013**, 1, 14888.

[4] Hui W.; Wei W.; Yun H. H.; Efficient ZnO-based Counter Electrodes for Dye-sensitized Solar Cells. J. Mater. Chem. A, **2013**, 3-23.

IZOLÁCIA EXTRAKTÍVNYCH LÁTOK Z BREZOVEJ KÔRY

Klaudia Madleňáková, Aleš Ház

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

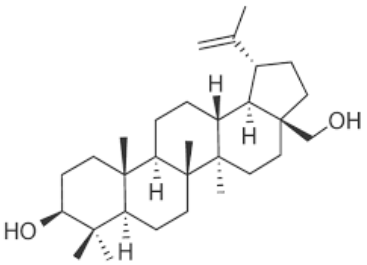
kaja.madlenakova@gmail.com

Úvod

Brezová kôra je najlepšou surovinou na izoláciu alebo výrobu betulínu nielen pre obsah triterpénov, ale aj pre veľké množstvo kôry, ktorá je drevárskym priemyslom, najmä papierenským, produkovaná ako odpad. Tieto zložky sú známe svojou biologickou aktivitou, ktorú je možné zvýšiť syntetickou modifikáciou s cieľom získať zlúčeniny so zaujímavými farmakologickými vlastnosťami a širokým rozsahom využitia.

Betulín a ďalšie triterpény majú širokú škálu dôležitých biologických účinkov na zdravie zvierat a ľudí. Mnohé z vlastností ako protizápalové, antivírusové, gastroprotektívne či protirakovinové už boli preukázané. Betulín tiež potláča biosyntézu cholesterolu a mastných kyselín, a tak zmierňuje obezitu [1, 2].

Práca má za cieľ, na základe vhodných podmienok, pripraviť extrakty brezovej kôry. Bola vykonaná Soxhletova extrakcia a aplikáciou hlboko eutektického rozpúšťadla (DES) sa sledovala kinetika extrakcie pri teplote 60 °C.



Obr. 1 Štruktúra betulínu

Experimentálna časť

Práca bola realizovaná na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave. Ako materiál bola na extrakciu použitá kôra Brezy bielej (*Betula alba*) o frakcii 2 mm. Izolácia extraktívnych látok bola vykonaná Soxhletovou extrakciou za použitia 6 rôznych extrakčných činidiel. Použitím daných rozpúšťadiel bol sledovaný vplyv rôznej teploty a polarity na výťažok samotnej extrakcie.

Pre účely sledovania kinetiky extrakcie brezovej kôry pomocou DES bola pripravená séria vzoriek. Vzorka pozostávala z brezovej kôry a DES v hmotnostnom pomere 1:10, ktoré boli

umiestnené v plastovej uzatvárateľnej skúmavke. Extrakcie boli uskutočnené pri teplote 60 °C za stáleho miešania vzoriek. Odber prvej vzorky bol vykonaný po 30 minútach. Ostatné vzorky boli postupne odoberané v časovom rozmedzí každých 15 minút tak, aby kinetika zahŕňala časový úsek 30 – 180 min.

Výsledky a diskusia

Uskutočnením Soxhletovej extrakcie, ako referenčného spôsobu extrakcie, boli získané rôzne extrakty. Podľa Šimana a kol. [1], extrakty získané polárnymi rozpúšťadlami mali viac ako 6-krát vyšší obsah prímesí ako bol pozorovaný v prípade extraktov získaných nepolárnymi rozpúšťadlami. Tento trend bol pozorovaný aj v našom prípade, nakoľko najvyšší výťažok bol dosiahnutý za použitia metanolu ako rozpúšťadla. Takisto platila aj skutočnosť, že v prípade nepolárnych rozpúšťadiel bola farba extraktov v zásade biela [3].

Súčasťou experimentu bola aj termogravimetrická analýza extrahovanej a neextrahovanej kôry. Pri porovnávaní výsledkov analýzy extrahovanej a neextrahovanej kôry bolo zistené, že neextrahovaná kôra odolávala podstatne vyšším teplotám než kôra, ktorá už bola extrahovaná. Jedným z dôvodov môže byť fakt, že v dôsledku extrakcie boli izolované látky, ktoré zvyšujú termickú stabilitu.

Záver

V predkladanej práci bola uskutočnená Soxhletova extrakcia na vzorke brezovej kôry za použitia polárnych a nepolárnych rozpúšťadiel bez akejkoľvek predchádzajúcej úpravy. Ako najvhodnejšie podmienky s cieľom získania betulínu a jeho derivátov bola zvolená Soxhletova extrakcia metanolom pri teplote 64,7 °C s dosiahnutým výťažkom 17,64% a extrakcia s DES, ktorá trvala 75 min, pričom výťažok predstavoval 12,75%. Na základe dosiahnutých výťažkov bolo preukázané, že brezová kôra je významnou surovinou umožňujúcou rozvoj mnohých oblastí priemyslu.

Literatúra

[1] Šiman, P.; Filipová, A.; Tichá, A.; Niang, M.; Bezrouk, A.; Havelek, R. Effective Method of Purification of Betulin from Birch Bark: The Importance of Its Purity for Scientific and Medicinal Use. *Plos One* **2016**, *11* (5).

[2] Dehelean, C. A.; Şoica, C.; Ledeţi, I.; Aluaş, M.; Zupko, I.; Găluşcan, A.; Cinta-Pinzaru, S.; Munteanu, M. Study of the betulin enriched birch bark extracts effects on human carcinoma cells and ear inflammation. *Chem. Cent. J.* **2012**, *6* (1).

[3] Rizhikovs, J.; Zandersons, J.; Dobele, G.; Paze, A. Isolation of triterpene-rich extracts from outer birch bark by hot water and alkaline pre-treatment or the appropriate choice of solvents. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *76*, 209–214.

TESTOVANIE NOVÝCH HYDROTALKITOV PRE VÝVOJ STABILIZAČNÝCH SÚSTAV

Eva Guzikiewiczová, Soňa Malečková

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

evulag12@gmail.com

Jedným z hlavných problémov stabilizácie lignocelulózových nosičov informácií, kníh a archívnych dokumentov, je v súčasnosti nedostatočná kapacita konzervovania. Je 2 až 3-krát nižšia ako by bolo potrebné, pri súčasnej rýchlosti prírastku nových nosičov informácií. Úlohou stabilizácie je zachovanie súčasného stavu alebo predĺženie životnosti. Nutnosť rýchlejšieho a kvantitatívneho spôsobu ochrany týchto materiálov riešia masové deacidifikačné technológie. V dnešnej dobe sa ich v praxi využíva mnoho, žiadna z nich však nie je bezproblémová a preto sa aj naďalej hľadajú nové spôsoby stabilizácie a deacidifikácie papierových nosičov informácií.

V tejto práci sme sa zamerali na výskum novej účinnej látky z hľadiska stabilizácie papierových nosičov informácií - hydrotalkity. Patria medzi aniónové íly. Názov „hydrotalkity“ sa používa ako referenčný názov pre viaceré izomorfné zlúčeniny. Sú to zásadité zlúčeniny s vysokým špecifickým povrchom. Tvoria homogénne zmesi s drobnými kryštálikmi a majú možnosť rekonštrukcie originálnej, pôvodnej štruktúry. Pre ich vlastnosti sú vhodné na deacidifikáciu a stabilizáciu tradičných nosičov informácií – kníh a archívnych dokumentov. Cieľom práce je testovanie rôznych vzoriek hydrotalkitov a overenie ich vhodnosti použitia na stabilizáciu a deacidifikáciu kyslých papierových nosičov informácií.

V experimentálnej časti sme testovali 17 druhov rôzne pripravených hydrotalkitov vo forme prášku alebo gélu. Pripravovali sme sústavy disperzií hydrotalkit:zmesné rozpúšťadlo. Otestovali sme 25 modifikačných sústav. Pomery v použitom zmesnom rozpúštadle (pérfluórheptán – voda – isoprpanol) boli určené na základe nami zostrojeného ternárneho fázového diagramu. Sústavy sme charakterizovali pomocou turbidmetrie (sledovali sme kinetiku usádzania) a optickej mikroskopie (veľkosť častíc v disperzii). V druhej časti experimentu sme sledovali zmenu povrchového pH modifikovaných vzoriek testovacieho papiera.

Po zhodnotení všetkých získaných atribútov sme z daných 25-tich sústav vybrali 5 sústav s najvhodnejšími výsledkami, na ktoré sa v budúcom výskume zameriame a opätovne ich otestujeme. Vhodné modifikačné sústavy otestujeme podrobnejšie aký majú vplyv na stabilizáciu kyslého lignocelulózového nosiča informáciu počas urýchleného starnutia.

Literatúra

[1] Vinter V. a kol. Experimenty pro přírodovědné kroužky. *Přf UP Olomouc*. **2013**

[2] Katuščák, S.; Horský, K.; Mahdalík, M. Phase diagrams of ternary systems of monomer solvent--water used for the preparation of wood-plastic combinations. *State Forest Research Institute*. Bratislava, **1972**.

[3] Králik, M. a kol. Kritická analýza literárnych a patentových poznatkov o stabilizačných/deacidifikačných systémoch pre prírodné a syntetické polymérne materiály. *Výskumná správa v rámci APVV č. 18-0155 MUFUSCEM.* FCHPT STU, Bratislava. **2019**.
[4] Pandurang, H. P.; Hari, K. M.; Bhimraj, L. R. Construction of Ternary Phase Diagram for Three Component System [Oil-Water-Surfactant]. *Int. J. Pharm. Pharm. Res.* **2016**, *7* (3), 108–114.

ÚČINOK URÝCHLENÉHO STARNUTIA A NÍZKOTEPLOTNEJ ATMOSFÉRICKEJ PLAZMY NA STABILITU ADHÉZNEHO SPOJA

Simona Klempová

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

klempovasimona@gmail.com

Úvod

Prvá samolepiaca na tlak citlivá páska bola vyvinutá už v 19. storočí a vďaka rastu jej priemyselnej výroby na začiatku 20. storočia sa rýchlo stala veľmi ľahko dostupnou a obľúbenou pomôckou, používanou pri opravách rôznych objektov. Cestu si našla aj k cenným artefaktom v pamäťových inštitúciách. Avšak skúsenosti súčasných reštaurátorov s odstraňovaním samolepiacich pások z povrchu cenných artefaktov viedli k poznaniu, že chemické a fyzikálne zmeny, ku ktorým dochádza pri starnutí pások, nepriaznivo vplývajú na stabilitu týchto artefaktov, a to najmä artefaktov zložených z organických materiálov, akým je aj papier. V depozitároch múzeí po celom svete sa tak nachádzajú stovky až tisícky objektov kultúrneho dedičstva ohrozované adhéznymi látkami zo samolepiacich na tlak citlivých pások [2, 3]. Až v posledných rokoch sa začali objavovať nové metódy využívajúce chemické hydrogély na odstraňovanie samolepiacich pások a adhéznych látok, ktoré sú účinné a zároveň bezpečné pre ošetrovaný objekt [1], ale aj pre aplikáciu týchto metód existujú isté obmedzenia, a to najmä pre výtvarné techniky, ako napr. akvarel či pastel, na papierovom substráte. Prvým cieľom tejto práce bolo preto sledovať účinky nízkoteplotnej atmosférickej plazmy na vlastnosti adhézneho spoja, tvoreného samolepiacou páskou a papierovým substrátom s akvarelovou farebnou vrstvou, a následne zistiť, či je možné využiť túto metódu na odstraňovanie samolepiacich pások namiesto štandardných, doteraz používaných metód pri reštaurovaní a konzervovaní papierových nosičov. Druhým cieľom práce bolo sledovať zmeny chemických vlastností samolepiacich pások počas ich starnutia pomocou ATR-FTIR spektroskopie.

Experimentálna časť

Experimentálna časť zameraná na sledovanie účinkov nízkoteplotnej atmosférickej plazmy na adhézny spoj pozostávala z prípravy modelových vzoriek (papierový substrát, akvarelová farebná vrstva a samolepiaca páska – archívna páska Filmoplast P, maskovacia a baliaca páska). Modelové vzorky boli rozdelené na dve skupiny: vzorky reprezentujúce prvé štádium starnutia pásky, ponechané pri laboratórnych podmienkach po dobu niekoľkých hodín či dní pre dosiahnutie stopercentnej sily daného adhézneho spoja, a vzorky reprezentujúce druhé, resp. tretie štádium starnutia pásky, vystavené urýchlenému starnutiu pôsobením tepla a vlhkosti. Samolepiace pásky boli následne z modelových vzoriek odstraňované troma spôsobmi: mechanicky (skalpel), chemicko-mechanicky (štandardná metóda – komerčný prípravok na odstraňovanie adhéznych látok a skalpel) a fyzikálno-chemicko-mechanicky (ADRE nízkoteplotná atmosférická plazma a skalpel). Na stanovenie účinnosti plazmy pri odstraňovaní samolepiacich pások z povrchu modelových vzoriek bola využitá obrazová analýza a gravimetria. Experimentálna časť zameraná na sledovanie účinkov urýchleného tepelného starnutia na adhézny spoj pozostávala taktiež z prípravy modelových vzoriek

(papierový/sklenený substrát a samolepiaca páska – archívna páska Filmoplast P, maskovacia a baliaca páska), ktoré boli rovnako ako v predchádzajúcej časti rozdelené na dve skupiny: vzorky reprezentujúce prvé štádium starnutia pásky a vzorky reprezentujúce druhé, resp. tretie štádium starnutia pásky, v tomto prípade vystavené urýchlenému starnutiu len pôsobením tepla. Na sledovanie stability samolepiacich pások počas ich urýchleného tepelného starnutia bola použitá ATR-FTIR spektroskopia.

Výsledky a diskusia

Gravimetria sa pri daných experimentálnych podmienkach preukázala ako neefektívna hodnotiaca metóda. Pomocou obrazovej analýzy sa dokázalo, že nízkoteplotná atmosférická plazma je z hľadiska percentuálneho podielu plochy, odstránenej spolu so samolepiacou páskou, z celkovej plochy modelovej vzorky, efektívnejšia ako použitá štandardná metóda, ale len v prípade odstraňovania baliacej pásky. Obrazová analýza taktiež ukázala, že odstraňovanie samolepiacej pásky vybranou štandardnou metódou vedie ku vzniku výrazných mastných škvŕn na povrchu modelovej vzorky. ATR-FTIR spektroskopia viedla k zisteniu, že k výrazným chemickým zmenám dochádza pri daných experimentálnych podmienkach len pri starnutí maskovacej pásky (nosič: upravený papier, adhézna látka: prírodný kaučuk). Naopak, archívnu pásku Filmoplast P (nosič: bezdrevný papier, adhézna látka: akrylát) môžeme pri daných experimentálnych podmienkach považovať za chemicky stabilnú.

Záver

Záverom možno konštatovať, že každá použitá metóda odstraňovania samolepiacej pásky istým spôsobom zasiahla do originality modelovej vzorky, a preto je dôležité hľadať nové spôsoby jej odstraňovania, ktoré by eliminovali všetky vedľajšie vplyvy na ošetrovaný artefakt. Dôležité je tak ďalšie štúdium adhéznych látok pre lepšie pochopenie vzťahu medzi stabilitou adhéznej látky a jej odstrániteľnosťou z papierového substrátu použitím iných hodnotiacich metód ako ATR-FTIR spektroskopie, ktorou neboli pozorovateľné žiadne výrazné chemické zmeny pri starnutí baliacej a archívnej pásky Filmoplast P, aj napriek ich namáhavému odstraňovaniu z povrchu modelových vzoriek po ich vystavení urýchlenému starnutiu.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s finančnou podporou projektu APVV-15-0460. Moja vďaka patrí Mgr. art. Nine Lalíkovej a PhDr. Zuzane Luprichovej za možnosť vykonať prieskum v Historickom múzeu SNM a odbornú pomoc pri práci.

Literatúra

[1] DOMINGUES, J.; BONELLI, N.; GIORGI, R. et al. Chemical semi-IPN hydrogels for the removal of adhesives from canvas paintings. *Appl. Phys. A.* [Online] **2014**, 114 (3), 705-710. DOI: 10.1007/s00339-013-8150-0. ISSN 0947-8396. http://link.springer.com/10.1007/s00339-013-8150-0.

[2] O'LOUGHLIN, M. E. Pressure Sensitive Tapes and our Cultural Heritage. *TECH-TECHNICAL SEMINAR PROCEEDINGS.* [Online]. Orlando, FL: PSTC, 2001, **2001**, 4, 223-232. https://www.pstc.org/files/public/OLoughlin.pdf.

[3] SMITH, M. A. et al. Pressure-Sensitive Tape and Techniques for Its Removal from Paper. *J. Am. Inst. Conserv.* [Online]. **1984**, 23 (2). DOI: 10.2307/3179473. ISSN 01971360 http://www.jstor.org/stable/3179473?origin=crossref.

ACETYLÁCIA BUNIČINY – STUPEŇ SUBSTITÚCIE

Stanislav Kučera

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

stanislav.kucera94@gmail.com

Úvod

V úvode tejto práce sme si stanovili ciele, ktoré boli príprava a povrchová úprava celulózy vyrobenej acetyláciou hydroxylových skupín pomocou anhydridu kyseliny octovej. Táto modifikácia vediek priemyselnej aplikácii týchto zlúčenín ako kompozitných materiálov. Doba reakcie sa pohybovala od 15 do 60 minút. Ako katalyzátor sa použila kyselina sírová s konštantným objemom 1ml.

Experimentálna časť

Do 500 ml veľkej kadičky sa odváži 5 g celulózy. V malej 50 ml kadičke sa zmieša 15 ml anhydridu kyseliny octovej s 1 ml katalyzátora kyseliny sírovej. Obsah malej kadičky sa premieša a pridá do veľkej kadičky, ktorá obsahuje celulózu. V tomto čase začne bežať chemická reakcia, ktorej meriame jej reakčný čas, v našom prípade 15 minút, 30 minút a 1 hodinu. Pracujeme v digestóriu, kde za sústavného miešania dbáme nato, aby sa anhydrid kyseliny octovej dostal ku všetkým častiam celulózy. Kadičku chladíme studenou vodou. Našu reakciu ukončíme tým, že pridáme vodu po horný okraj veľkej kadičky. Následne sa roztok neutralizoval hydroxidom sodným až do neutrálnej reakcie. Odstreďovaním sme potom odstránili kvapalnú fázu. Produkt sa sušil pri štandardných laboratórnych podmienkach pár dní. Vysušení produkt sa rozmixuje na veľmi malé častice produktu.

Pokus sa opakuje na výrobu troch vzoriek, pri čom katalyzátor ostáva 1 ml H_2SO_4 a mení sa len reakčný čas 15 minút, 30 minút a 1 hodina.

Záver

Stupeň substitúcie polyméru bol stanovený titráciou roztoku celulózy, etanolu a hydroxidu sodného s použitím kyseliny chlorovodíkovej. Pomocou FTIR spektroskopie bol potvrdený pokles intenzity signálu hydroxylových skupín s narastajúcim časom acetylačnej reakcie. Zároveň sa pozorovala aj zvýšená intenzita signálu acetylových skupín. Z hľadiska priemyselnej aplikácie mala najlepšie vlastnosti vzorka, podrobená acetylačnej reakcii po dobu jednej hodiny

Poďakovanie

Týmto by som chcel poďakovať môjmu školiteľovi doc. Ing. Štefanovi Šutému, PhD. Za trpezlivosť, odborné vedenie a cenné rady pri písaní tejto práce. Poďakovanie patrí aj mojej rodine a kamarátom, ktorí ma počas vypracovávania tejto práce podporovali.

Literatúra

[1] Sood, M.; Dwivedi, G. Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review. *Egypt. J. Pet.* **2018**, *27* (4), 775–783.
[2] Hill, C. A. S. *Wood modification: chemical, thermal and other processes*; John Wiley & Sons: Chichester, England. **2006**.
[3] Zadorecki, P.; Michell, A. J. Future prospects for wood cellulose as reinforcement in organic polymer composites. *Polym. Compos.* **1989**, *10* (2), 69–77.

Posterová sekcia – stredoškolskí účastníci

ENZYMATICKÁ ENANTIOSELEKTÍVNA REDUKCIA KETÓNOV ZA POMOCI ENZÝMOV Z ENZYMATICKEJ VÝBAVY DROŽDIA

Martin Štípala

Gymnázium Jozefa Lettricha, Jozefa Lettricha 2 Martin

matostipala001@gmail.com

V rastúcom záujme spoločnosti je znižovanie negatívnych dopadov chemického priemyslu na planétu a preto sme sa upriamili na známe, funkčné a zavedené postupy so snahou nájsť enviromentálne priateľnejší spôsob, ktorý by vo výsledku pomohol zmierniť ekologické zaťaženie vytvorené chemickým priemyslom. Jedným zo spôsobov ako nahradiť neekologické použitie ťažkých kovov ako chirálnych katalyzátorov je použitie enzýmov ako biokatalyzátorov. Pri asymetrickej redukcii prochirálnych ketónov sa dosahujú príslušné chirálne sekundárne alkoholy len za pomoci biokatalýzatorov. Následne dokážeme sekundárne alkoholy využívať ako „zelené“ stavebné bloky pri ďalších chemických reakciách.

Pred začatím asymetrickej redukcie bolo nutné pripraviť prostredie vhodné pre kvasenie droždia v Erlenmayerovej banke (7,985g sacharózy, 0,05g Na_2HPO_4). Obe látky sme rozpustili v 15 ml 40°C pitnej vody a následne vložili pekárenské droždie. Banku sme uzavreli kvasnou zátkou a takto pripravený základ sme počas 1h aktivovali v trepačke (vodorovný miešací inkubátor) nastavenej na 40°C a 150 ot/min. Po uplynutí aktivačnej doby sme do tohto aktivovaného droždia rozpustili vhodný, prochirálny reaktant, ktorým bol 2,4,6-trihydroxyacetofenón. Banku sme uzavreli a po dobu 24h nechali v trepačke na pôvodných nastaveniach. Po skončení reakčnej doby sme zmes odfiltrovali, extrahovali a odparili rozpúšťadlo. Daný postup sme ďalej modifikovali a zopakovali s druhým prochirálnym 2,5-dihydroxyacetofenónom. Takto pripravené a vysušené produkty sme podrobili meraniam NMR spektroskopie, UV/VIS spektroskopie a CD spektropolarimetrie. Posledným dvom metódam sme podrobili aj východiskové látky.

Enantioselektívne sme pripravili dva S-orientované produkty (S)-1-(2,4,6-trihydroxyphenyl)etanol vo forme bielych kryštálov zachytených na stenách banky a produkt (S)-1-(2,5-dihydroxyphenyl)etanol vo forme telovo žltých kryštálov z prislúchajúcich východiskových látok. Nasyntetizované množstvá opticky aktívnych sekundárnych alkoholov boli dostačujúce pre všetky

merania. Oba produkty sa nachádzali vo vzorkách čo potvrdili aj ^{1}H NMR a ^{13}C NMR spektrá. Na NMR spektrách sa nám však ukazovalo veľa signálov čo bolo spôsobené biologickými nečistotami vo vzorke. Rovnako tak boli na spektrách signály aj východiskovej látky. Merania CD spektropolarimetrie nám poslúžili ako dôkaz optickej aktivity pripraveného chirálneho, opticky aktívneho centra v štruktúre sekundárneho alkoholu a zároveň nám poslúžili na dôkaz, že daná reakcia prebiehala za daných podmienok enantioselektívne.

Úspešne uskutočnili enantioselektívnu biokatalyzovanú redukčnú reakciu prochirálneho ketónu a v jednom kroku sme pripravili opticky aktívny sekundárny alkohol za prítomnosti enzymatickej výbavy aktivovaného droždia. Podarilo sa nám dokázať prítomnosť sekundárneho alkoholu vo vzorke po 48 hodinách reakčného času, počas ktorého enzýmy z enzymatickej výbavy droždia reagovali s prochirálnym ketónom. Jednoznačne sme potvrdili schopnosť droždia enantioselektívne redukovať prochirálny ketón na príslušný opticky aktívny sekundárny alkohol za pomoci enzýmov z enzymatickej výbavy droždia. Meraniami NMR sme potvrdili priebeh reakcie rovnako tak aj štruktúru chirálneho sekundárneho alkoholu. CD spektropolarimetria nám potvrdila optickú aktivitu vo vzorkách a potvrdili sme nedostatočnosť použitia UV/VIS spektroskopie ako dokazovacej metódy na určenie priebehu tejto reakcie.

Jednoznačne sme potvrdili schopnosť droždia enantioselektívne redukovať prochirálny ketón na príslušný opticky aktívny sekundárny alkohol za pomoci enzýmov z enzymatickej výbavy droždia. Jednoduchou asymetrickou redukciou sme dokázali ekologicky pripraviť sekundárny alkohol, ktoré sú v priemyselných množstvách využívané ako stavebné bloky na prípravu množstva farmaceutík. Ďalším výskumom v tejto oblasti by sme dokázali zefektívniť pracovný postup, ktorý by viedol k väčšiemu a čistejšiemu výťažku produktu. Následne by tieto enzymatické redukcie postupne nahradili zaužívané neekologické procesy a prispeli k zníženiu ekologickej záťaže produkovanej chemickým priemyslom.

Literatúra

1. John McMurry; Organická chémia, Brno: Akademické nakladatelství, VUTIUM, 2015. 1200s. ISBN: 9788021447691
2. https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/cdem.2017.22.issue-1-2/cdem-2017-0007/cdem-2017-0007.pdf
3. https://fcht.upce.cz/sites/default/files/public/papa0159/ppstereochemie_78748.pdf

VÝROBA DOMÁCEHO PIVA

Patrik Habán

Gymnázium Bilíkova 24

haban.patrik@gmail.com

Úvod

Mnoho ľudí si v dnešnej dobe neuvedomuje, ako sa potraviny a výrobky masovej produkcie dostávajú na náš stôl. Preto sme sa v rámci stredoškolského projektu SOČ rozhodli vyrobiť domáce pivo sami.

Na úvod by sme cheli spomenúť, že sme sa pivo pokúšali vyrobiť dva razy, pričom pri prvom pokuse nám doň prenikli baktérie, ktoré potom zamedzili správnemu priebehu kvasenia a zmenili samotnú chuť (v závere spomeniem aj ďalšie faktory, ktoré viedli k tomuto prvotnému neúspechu). Druhý raz sa nám už podarilo pivo úspešne vyrobiť. To sme následne podrobili chuťovému testu a HPLC chromatografii.

Naším hlavným cieľom bolo vyrobiť vlastné domáce pivo počínajúc kúpou základných surovín, ďalej ich spracovaním a končiac analýzou jeho vlastností ako chuť, farba a obsah alkoholu. Za čiastkové ciele sme si stanovili podrobenie vzorky kontaminovaného piva (z prvého pokusu) detailnému pozorovaniu pod mikroskopom s prisluchajúcim popisom. Taktiež sme chceli poskytnúť domácim sládkom potrebný teoretický prehľad a praktický návod s radami pri varení piva.

Experimentálna časť

Na začiatku sme si zakúpili v špecializovanom obchode základné suroviny: 2kg BEST Plzenský slad, 2kg BEST Plzenský slad, peletový český Žatecký poloraný červeňák - 100g, Kvasnice Premium Gold pre vrchné kvasenie - 6g balenie a kvasný cukor (maltózu).

Pred samotným začiatkom sme si vydenzinfikovali všetko príslušenstvo, ktoré neskôr prišlo do styku s mladinou, aby sme sa vyhli kontaminácii. Ohrievaniu sladu, inak povedané rmutovaniu, predchádzalo jeho rozdrvenie na menšie časti, za účelom lepšej extrakcii enzýmov, sacharidov a bielkovín z jačmenných zŕn. Zozdrvený slad sme nasypali do horúcej vody v 18-litrovom hrnci, pričom sme celé dielo ohrievali za konštantného miešania 60 minút pri teplote 67 až 68°C. (Harman)

Ďalej sme mladinu preliali do prenosnej chladničky s kovovou vodoinštalačnou rúrou na dne. Tá nám spolu s 30 centimetrovou vrstou vyextrahovaného sladu vytvorila prírodný filter pre oddelenie pevných častí od tekutiny. Po 20 minútach sme cez ventil načapovali liter horúcej mladiny, ktorú sme opäť preliali k jej zvyšku. Takto sa nám po 4 zopakovaniach vytvoril prírodný filter. (Harman)

Relativne číru tekutinu sme po častiach opäť preliali do hrnca, ktorú sme už varili po dobu 90 minút. V tejto fáze sme hneď na začiatku a neskôr po pol hodine pridávali po tretine z celkového množstva chmelu v balení. Tým, že sa tekunina varila sa zlikvidovali nežiadúce mikroorganizmy. Chmelovar je potrebný vykonávať bez pokrievky, aby sa odparili nežiadúce aromatické látky z chmelu, čo má však za následok stratu objemu a zvýžené energetické požiadavky.

Následne sme celý objem umiestnili na balkón, čím sa dielo za 2 hodiny schladilo na 35 stupňov Celzia . Následne sme tekutinu preliati do fermentačnej nádoby a aplikovali kvasnice. Ďalej sme pivo umiestnili do pivnice, kde prebiehal proces primárnej fermentácie. Kvasenie sa skončilo, keď prestal unikať oxid uhličitý, čo sme mohli vidieť na kvasnej zátke. Neskôr, sme pivo naflaškovali do fliaš, pričom sme pridali kvasný cukor, ktorý zvýšil objem alkoholu vo výsledom pive a dodal mu plnšiu chuť.

Výsledky a diskusia

Celý proces počínajúc dezinfekciou príslušenstva až po uskladnenie schladeného diela v pivnici (4. januára 21:30) trval približne 8,5 hodiny. Samotné naflaškovanie piva sa uskutočnilo 27. januára. Procesy primárneho kvasenia trvali 3 týždne a 2 dni, ďalej pivo sekundárne kvasilo vo flašiach okolo dvoch týždňov.

Pomocou vysokoúčinnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) sme na Ústave technológie stanovili 4,18 % obsah alkoholu. Taktiež sme namerali veľmi malé množstvo skvasiteľných cukrov ako napríklad glukózy, z čoho môžem usudzovať, že čas na vykvasenie bol dostačujúci. Pivo malo hnedonočervené sfarbenie a silnú horkú chuť. (Gajdoš)

Pri kontole vzorky z kontaminovaného piva sme pozorovali aj iné druhy kvasiniek ako Saccharomyces cerevisiae (kvasinka pivná). Videli sme to na ich pozdĺžne pretiahnutom tvare. Taktiež sme u niektorých buniek pozorovali “jazvu”, ktorá je pozostatkom pučania a následného oddelenia novej bunky od materskej (pučanie je nepohlavný spôsob rozmožovania pri kvasinkách).

Záver

Medzi príčiny prvotného neúspechu sa okrem kontaminácie podpísala aj nedostatočná teplota, ktorá v pivnici počas primárneho kvasenia dosahovala iba 13 stupňov Celzia, pričom spodná teplota kvasenia pre zakúpené kvasnice bola 16 stupňov Celzia. Ďalej sme prevádzali chmelovar v interiéri, pričom veľké množstvo pary mohlo poškodiť časti digestora, preto odporúčame zakúpiť externú indukčnú platňu a tento krok prevádzať v exteriéri (napr. na balkóne).

V každom prípade sa nám podarilo naplniť všetky zadané ciele, pričom sme sa z prvotného neúspechu poučili a dokonca sme využili tejto situácie pre pozorovanie mikroorganizmov v pive.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou Ústavu biotechnológie na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave. Špeciálne by som sa chcel poďakovať pánovi Ing. Petrovi Gajdošovi.

Literatúra

MACHAČ, F. Uvařte si pivo doma. Soběslavská 40, 130 00 Praha 3-Královské Vinohrady. Svojka & Co s.r.o. vyd. 2014. ISBN 978-80-256-1172-2

HARMAN, T. Romantické chalupy s.r.o. Nejedlého 67, Bratislava. Osobná komunikácia.

GAJDOŠ, P. Ústav biotechnológie Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave. Radlinského 9. Osobná komunikácia

ELEKTROCHEMICKÉ MĚŘENÍ METALOTHIONEINU VE VZORKU MOČI PACIENTŮ S KARCINOMEM PROSTATY

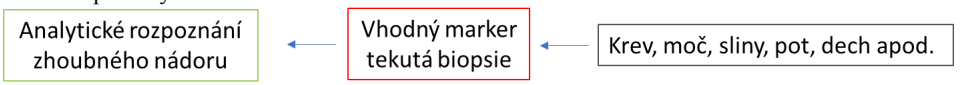
Vít Skoták[1,2], Branislav Ruttkay-Nedecký[3], Tomáš Parák[3,4], Božena Hosnedlová[1], Ľubomír Švorc[5], René Kizek[1,3,6]

[1]CONEM - Výzkumná skupina metalomiky pro nanomedicínu, Studentska 812/6, 625 00 Brno, Česko
[2]Gymnázium Boskovice, příspěvková organizace, Palackého náměstí 222/1, 680 11 Boskovice
[3]Ústav farmakologie a toxikologie, Ústav molekulární biologie, MU, Palackého 1946/1, 612 42 Brno, Česko
[4]Oddělení klinických laboratoří Nemocnice Milosrdných bratří, Polní 3, 639 00 Brno, Česko
[5]Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko
[6]Department of Biomedical and Environmental Analyses, Faculty of Pharmacy with Division of Laboratory Diagnostics, Wroclaw Medical University, Borowska 211, 50-556 Wroclaw, Poland

vitsskotak@gmail.com

Úvod

Metalothioneiny (MT) jsou skupina relativně malých (6 – 7 kDa) proteinů, vyskytující se u všech eukaryotických organismů. Metalothionein je protein bohatý na cystein, obsahuje tedy velké množství -SH skupin. Podílí se na metabolismu kovů, zvláště zinku, v buňkách. Je schopný vázat dvoumocné kationty kovů. Díky vysokému obsahu -SH skupin působí pozitivně i při zvládání oxidativního stresu v buňkách. MT jsou analyzovány v řadě různých vzorků, především ve tkáních, v poslední době byla také věnována pozornost jejich analýze v krvi a v krevním séru. Zvýšený výskyt MT je zkoumán jako potencionální nádorový marker. Většina nádorových markerů se stanovuje z krve a jsou tedy méně vhodné pro samotestování (Obr. 1). Biologickou tekutinou, která je snadno dostupná, je moč, avšak její nevýhodou je výrazná variabilita chemického složení. U pacientů se zhoubným nádorem lze předpokládat zvýšení hladiny MT[1]. Jednou z nejrozšířenějších malignit jsou zhoubné nádory prostaty (CaP). O vztahu MT a moči není známo mnoho informací. Thiolové skupiny jsou odpovědné za katalytické signály vylučování vodíku. Elektrochemickému stanovení MT se věnovala řada výzkumů. Podrobné studie provedl Olafson, Šestáková a další[2-4]. Cílem této práce bylo elektrochemické studium katalytických signálů MT v moči a jejich změny u pacientů se zhoubným nádorem prostaty.



Obr. 1. Schéma hledání vhodných markerů pro rozpoznání zhoubných nádorů.

Experimentální část

Chemikálie použité pro analýzu byly zakoupeny od Merck v analytické čistotě. Ultračistá voda byla připravena na zařízení ELGA. Elektrochemická analýza byla provedena v tříelektrodovém zapojení VA-Stand 663. Byla použita pracovní elektroda HMDE s plochou 0,4 mm^2, referenční Ag/AgCl/3M KCl a pomocná uhlíková elektroda. Brdičkův základní elektrolyt obsahoval 1 mM $Co(NH_3)_6Cl_3$ a 1 M amonný pufr (pH 9,6). AdTS DPV parametry: počáteční potenciál: -0,7 V, konečný potenciál: -

1,95 V, modulační čas 0,057 s, potenciálový krok: 1,05 mV/s, modulační amplituda: 250 mV. Pro chemickou analýzu moči byl použit analyzátor Mindray BS300. Kontrolní skupina byla moč zdravých dobrovolníků (n = 5, věk 16 až 18) a primo záchytů CaP (n = 14, věk 60). Příprava vzorku pro elektrochemickou analýzu MT: vzorky byly denaturovány při 99 °C po dobu 20 min, poté byly centrifugovány po dobu 30 min při 14000 g a 4 °C, pro analýzu byl použit supernatant. Dále byla provedena studie přídavků albuminu (0; 0,5; 1; 2; 5; 10; 25; 50; 100 µg/ml) v aplikovaných množstvích vzorku pro analýzu (10; 20; 40; 60; 120 µl). Veškerá analyzovaná data byla převedena do laboratorní databáze QINSLAB a statisticky vyhodnocena. Všechny analýzy byly provedeny minimálně v 5 opakováních.

Výsledky a diskuse

Dlouhodobě je pro tyto analýzy využíváno Brdičkovy reakce[5]. Jedním z cílů práce bylo vyhodnocení získaných voltametrických křivek. Křivky jsme vyhodnocovali pomocí matematického určení plochy pod grafem (AUC). AUC byla vyhodnocována ve 4 zónách (první zóna od -0,6 V do -1,0 V; druhá od -1,0 V do -1,3 V; třetí od -1,3 V do -1,6 V; a čtvrtá zóna od -1,6 V do -1,95 V). Získané AUC pro jednotlivé zóny ukázaly nejlepší závislost pro zónu 2 a 3. Zaznamenané AUC odezvy jednotlivých zón narůstaly v závislosti na množství aplikovaného vzorku, RSD se pohybovaly mezi 20–40 %. V experimentu byla testována hladina thiolových sloučenin v moči pomocí Brdičkovy reakce. Výše uvedený postup a matematické vyhodnocení jsme se rozhodli aplikovat na elektrochemickou analýzu vzorků močí. Kromě uvedené elektrochemické analýzy byly vzorky také podrobeny chemické analýze. Chemická analýza moči (kontrolní skupina): kreatinin 9,4 ± 4,2 mmol/l; kys. močová 1,94 ± 0,8 mmol/l; močovina 96,8 ± 49 mmol/l; osmolalita 72,3 ± 54 mmol/l; SAR 0,06 ± 0,01 AU. Pacienti s CaP: kreatinin 9,5 ± 2,7 mmol/l; kys. močová 2,8 ± 0,8 mmol/l; močovina 49,8 ± 9,2 mmol/l; osmolalita 236 ± 160 mmol/l; SAR 0,09 ± 0,01 AU. Bylo provedeno porovnání signálů voltamogramů vzorků močí kontrol a pacientů s CaP. Průměrná AUC kontrolní skupiny (n = 28) byla 106,8 ± 11,1, RSD 30,9 %. Průměrná AUC CaP skupiny (n = 63) byla 151,7 ± 48,0, RSD 53,7 %. Rozdíl mezi kontrolní skupinou a skupinou s CaP byl statisticky průkazný (P = 0,076).

Závěr

MT jsou stanovovány v řadě různých matricí, především ve vzorcích orgánů. V poslední době je věnována pozornost detekci MT v krvi a séru. Další matricí, ve které je MT možné analyzovat, je moč. Byla provedena pilotní studie elektrochemické analýzy MT v moči. Navíc nás zajímaly změny vyvolané rozdílnými přídavky vzorku a albuminu. Rozhodli jsme se jednotlivé katalytické signály matematicky vyhodnocovat jako AUC ve čtyřech potenciálových zónách. Uvedené metodické přístupy jsme aplikovali na sledování změn obsahu MT u pacientů s CaP. Mezi testovanými skupinami se podařilo prokázat rozdíly. Zjištěná závislost ale musí být dále detailněji studována.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory grantu Liga proti rakovině Praha 2019, projektu JCMM METALOTHIONEIN 278/2020 a projektu VEGA MŠ SR a SAV (č. 1/0159/20).

Literatura

[1] Prusa, R.; Blastik, O.; Potesil, D.; Trnkova, L.; Zehnalek, J., et al. Clin. Chem. **2005,** 51, A.
[2] Olafson, R. W. Bioelectrochem. Bioenerg. **1988,** 19, 111-125.
[3] Sestakova, I.; Navratil, T. Bioinorg. Chem. Appl. **2005,** 3, 43-53.
[4] Petrlova, J.; Potesil, D.; Mikelova, R.; Blastik, O.; Adam, V., et al. Electrochim. Acta **2006,** 51, 5112-5119.
[5] Brdicka, R. Nature **1937,** 139, 1020-1021.

ELEKTROCHEMICKÁ STUDIE NUKLEOVÝCH KYSELIN PRO DETEKCI VIRU AFRICKÉHO MORU PRASAT POMOCÍ POTENCIOMETRICKÉ ROZPOUŠTĚCÍ ANALÝZY

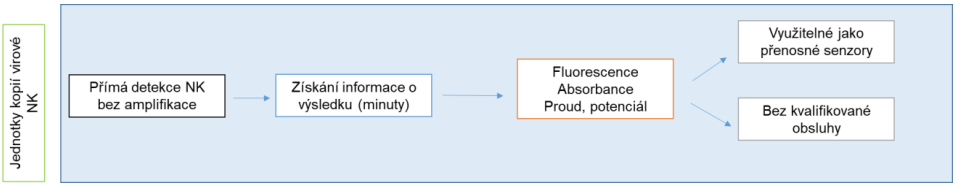
Ondřej Rychlý[1,2], Božena Hosnedlová[1,3], Ľubomír Švorc[4], René Kizek[1,3,5]

[1]CONEM - Výzkumná skupina metalomiky pro nanomedicínu, Biology Park Brno, Studentská 812/6, 625 00 Brno, Česko
[2]Gymnázium Brno, třída Kapitána Jaroše, příspěvková organizace, tř. Kpt. Jaroše 1829/14, 658 70 Brno, Česko
[3]Oddělení mikrobiologie a antimikrobiální rezistence, Výzkumný ústav veterinárního lékařství, Hudcova 296/70, 621 00 Brno, Česko
[4]Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko
[5]Ústav farmakologie a toxikologie, Masarykova univerzita, Palackého 1946/1, 612 42 Brno, Česko

rychlonoz128@gmail.com

Úvod

Africký mor prasat je vysoce nebezpečné onemocnění prasat vyskytující se na různých kontinentech. Virus je známý především kvůli jeho nakažlivosti a vysoké mortalitě čeledi prasatovití (*Suidae*). Původcem onemocnění ASFV je obalený cytoplazmatický dvouvláknový DNA arbovirus (*Asfavirus*) (velikost genomu 170–193 kbp), který je jediným členem čeledi *Asfarviridae*. Proti-epidemiologická opatření zahrnují dezinfekční režimy, částečnou či úplnou karanténu v daných oblastech a důslednou eradikaci vnímavých jedinců v ohnisku nákazy. Pro provedení daných opatření je klíčová včasná diagnostika. Běžně užívané techniky identifikace viru vycházejí z průkazu přítomnosti virové nukleové kyseliny pomocí PCR nebo, jsou založeny na detekci virových antigenů imunologickými technikami. Specificita a senzitivita těchto metod je velmi dobrá, ale vyžadují laboratorní zázemí a kvalifikovanou obsluhu. Elektrochemické biosenzory naproti tomu nevyžadují kvalifikovaný personál a mohou navíc urychlit detekci nebezpečných virů (Obr. 1)[1]. Cílem práce bylo aplikovat potenciometrickou rozpouštěcí analýzu pro studium nukleových kyselin.



Obr. 1 Schéma detekce patogenu za využití metod pro přímou detekci nukleové kyseliny

Experimentální část

Použité chemikálie byly zakoupeny od firmy MERCK v ACS kvalitě. Pro měření technikou adsorpční přenosové rozpouštěcí voltametrie byl použit elektrochemický analyzátor AUTOLAB 101 ve spojení s 663 VA Stand; pracovní elektrodou byla visící rtuťová kapková elektroda (HMDE),

pomocnou grafitová elektroda a referenční Ag/AgCl/3 M KCl. Parametry CPSA: doba akumulace 60 s, aplikovaný proud byl měněn, potenciálový limit -1,9 V, čas měření 240 s, doba probublání argonem 120 s. Všechna experimentální data byla evidována a ukládána do laboratorního informačního systému Qinslab. Vyloučení extrémních hodnot u souborů dat bylo provedeno Grubbsovým testem. Veškerá měření byla provedena nejméně třikrát. Získaná data prezentovaná v této práci jsou uvedena jako průměrné hodnoty. Pro hodnocení rozdílů byla vypočtena pravděpodobnost P.

Výsledky a diskuse

Virový patogen lze prokázat na základě přítomnosti jeho nukleové kyseliny. Pro tyto účely je však nezbytné získat značnou senzitivitu. Pro tento účel se zdají být vhodné elektrochemické metody. V několika předešlých experimentálních pracích jsme využívali především redoxních signálů bazí nukleových kyselin (adenin, cytosin). Senzitivita těchto přístupů se pohybuje v submikrogramech na ml. Je známo, že katalytické signály zvyšují senzitivitu detekce analytu[2]. Byly popsány katalytické signály vylučování vodíku u proteinů, ale také u nukleových kyselin[3]. Zaměřili jsme se na popis základního chování píku H vyvolaného přítomností DNA. Analýza DNA byla provedena v McIvan pufru, pH 7.0. Na získaném chronopotenciogramu DNA (10 µg/ml) se objevuje několik různých signálů (signál X při -1,5 V, signál Y při -1,7 V, signál Z při -1,75 V a signál H při potenciálu -1,80 V). Ověřili jsme, že přítomnost DNA ve vzorku vede ke vzniku katalytického signálu píku H ($n = 10$). Dále jsme studovali, za jakých podmínek (koncentrace DNA ve vzorku, aplikovaném proudu použitého k analýze a maximální čas trvání analýzy) dochází ke vzniku různých katalytických signálů a jak se mění katalytický pík H DNA. Aplikovaný proud je zásadním pro následně detekovaný signál dt/dE. Aplikovaný proud vhodný k analýze se mění podle množství DNA ve vzorku. Testovali jsme různé aplikované proudy (20 až 1 µA). Při koncentraci DNA menší než 1 µg/ml jsme dosáhli nejlépe vykreslených H píků (dt/dE) při proudu 5 µA. Pro koncentrace DNA 1, 5 a 10 µg/ml to byl proud 10 µA; pro koncentrace 10, 15 a 20 µg/ml 15 µA. Pro koncentrace DNA nad 20 µg/ml byly získány nejlepší odezvy při aplikování proudu 20 µA. Pro úplný záznam signálu píku H DNA při daném aplikovaném proudu je potřeba dostatečná doba trvání analýzy (závislost potenciálu, E na čase, t). Prodloužení doby analýzy DNA při daném proudu výrazně zlepšilo záznamy dt/dE píku H a reprodukovatelnost analýzy (RSD do 10 %). Bylo zjištěno, že ideální čas, který pík H spolehlivě vykreslí je kolem 240 s. Zjištěná koncentrační závislost DNA (0 až 60 µg/ml) na katalytickém signálu píku H byla popsána podle rovnice y = 260,4 + 366,7x, r = 0,961, RSD 23,1 %.

Závěr

Výzkum v oblasti senzorů a biosenzorů pro rychlou diagnostiku nebezpečných patogenů je vysoce aktuální problematikou. Zjistili jsme, že potenciometrickou rozpouštěcí analýzu lze použít k detekci DNA za využití katalytického signálu píku H. Senzitivita katalytických signálů je výrazně vyšší než signály redoxní. Tento fakt by mohl přinést zvýšení senzitivity přímé detekce hledaného patogenu.

Poděkování

Tato studie byla podpořena Evropským programem Erasmus+, projektem AMOR QK1920113 a projektom VEGA MŠ SR a SAV (č. 1/0159/20).

Literatura

[1] Gargulak, M.; Docekalova, M.; Kepinska, M.; Sehnal, K.; Ofomaja, A. E., et al. 2019 Ieee International Conference on Sensors and Nanotechnology **2019**, 125-128.

[2] Masarik, M.; Kizek, R.; Kramer, K. J.; Billova, S.; Brazdova, M., et al. Anal. Chem. **2003,** 75, 2663-2669.

[3] Kizek, R.; Trnkova, L.; Palecek, E. Anal. Chem. **2001,** 73, 4801-4807.

Prečo majú ľudia tak radi slaninu?

Emma Čačková a Kristína Buchelova

Gymnázium bilingválne Tomáša Ružičku 3, Žilina

cackovaemma@gmail.com a kristina.buchelova@gmail.com

Slanina, jedno z najobľúbenejších pokrmov ľudstva. Jej slaná chuť, ktorá sa rozplýva na jazyku hneď pri prvom stretnutí s chuťovými pohárikmi a tá aróma, opraženej, chrumkavej slaniny na oleji spôsobuje to, že jej nevieme odolať. Nielen my sme na nej závislí, ale aj naši prarodičia ju často jedávali pri krbe s cibuľkou. Z vedeckého hľadiska je to podkožná tuková vrstva u ošípaných, ktorá sa používa na prípravu pokrmov a na jedenie. Sme presvedčení o tom, že za jej obľúbenosťou sa skrýva niečo viac ako, len potešenie jednotlivca. Čo teda spôsobuje tú skvelú arómu a chuť slaniny? Aby sme mohli odpovedať na túto otázku, musíme sa pozrieť hlbšie na jej chemické zloženie a na reakcie, ktoré stoja za, toľkými zbožňovanou, slaninou.

Jedna z chemických reakcií, ktorá prebieha počas smaženia slaniny je reakcia, počas ktorej spolu reagujú sacharidy a bielkoviny. Táto reakcia sa odborne nazýva Maillardova reakcia a je zodpovedná za mnoho aspektov, my sa však pozrieme na dva najdôležitejšie - hnednutie pri pražení a komplexné chute. Keď ich dáme dokopy, sú dôvodom, prečo je čerstvý chlieb taký chutný, hamburger taký chrumkavý a káva taká robustná. Vedci stále nepoznajú odpovede na všetky otázky, poznajú však základ: „Maillardova reakcia je množstvo malých, naraz prebiehajúcich chemických reakcií. Tieto reakcie sa spustia, keď sú bielkoviny a cukry vystavené teplu a následne transformované, vďaka čomu produkujú nové chute, arómy a farby." Pozrime sa však na jej priebeh trošku detailnejšie. So správnym množstvom tepla, vlhkosti a času sa po niekoľkých minútach bielkoviny a cukry transformujú a výsledkom je čoraz zložitejšie spektrum chuťových a aromatických molekúl. Nezabudnime však na tmavú farbu, ktorá vzniká vďaka novovytvoreným jedlým pigmentovým molekulám - melanoidíny. Aj keď bez správneho množstva tepla, vlhkosti a času by sa nič nedialo, kľúčovými zložkami aj naďalej zostávajú bielkoviny a cukry. Bielkoviny sú dlhé reťazce aminokyselín pospájaných dokopy peptidovou väzbou. Niektoré bielkoviny Maillardovej reakcii podliehajú rýchlo, iné zas nie. Z toho vyplýva, že bielkoviny, čo jej podliehajú rýchlo sa rady spájajú s cukrami. Avšak neuspokoja sa s hocijakým cukor. Molekuly komplexných cukrov, ako škroby, stolové cukry a podobne, sú príliš veľké, aby mohli reagovať s bielkovinami. Bielkoviny naopak obľubujú jednoduché cukry. Stále tu však zostáva otázka, prečo je výsledkom Maillardovej reakcie také široké spektrum chutí, aróm a farieb. Maillardova reakcia začína s obmedzeným množstvom bielkovín a cukrov. Postupne, počas toho, ako sa miešajú a spájaú, sa k ním pridáva viac a viac nových molekúl, ktoré sa znova premiešavaju, narážajú do seba, a spájajú sa. Znova a znova. Miliardy a bilióny-krát za sekundu vytvárajúc tak rastúcu aromaticko - chuťovú továreň.

Maillardova reakcia však nie je jediná, ktorá má svoju zásluhu na aróme slaniny. Ďalšie aromatické zlúčeniny sú produkované v dôsledku tepelného rozkladu molekúl tukov, ktorých sa v slanine, ako všetci vieme, nachádza nemalé množstvo. Rozkladom tukov sa produkujú ďalšie prchavé uhľovodíky, ktoré sa podieľajú na aróme smaženej slaniny. Zaujímavé naopak je, že dusitany, ktoré sa v slanine nachádzajú, obmedzujú uvoľnenie niektorých uhľovodíkov. Možno práve toto je jeden z rozdielov medzi arómou slaniny a arómou iného mäsa. Možno práve z tohto dôvodu je pre nás slanina atraktívnejšia, ako iný druh mäsa.

Aróma slaniny je spôsobená približne 150 prchavými molekulami. Sú to napríklad hydrokarbidy, ktoré tvoria 35%, aldehydy s 31%, alkoholy s 18%, ketóny s 10%. Sú prítomné aj zlúčeniny, ktoré obsahujú dusík (ako sme už vyššie spomínali), ako napríklad pyridíny alebo pyrazíny. Ďalej zlúčeniny, ktoré obsahujú kyslík, ako napríklad furán. Aj keď sa všetky tieto zlúčeniny v slanine

nachádzajú, nie všetky sú zodpovedné za jej arómu. Napriek tomu, že niektoré za ňu zodpovedné nie sú, bez ich prítomnosti by slanina nevoňala tak, ako sme zvyknutí. Ich prítomnosť ako jednotlivcov totiž nie je kľúčová ale ako celok, spolu s ostatnými zlúčeninami, sa považujú za hlavného činiteľa.

Ktorým zlúčeninám teda za ňu môžeme byť vďační? Pozrime sa na zlúčeniny, ktoré sa nachádzajú výlučne v slanine. Sú to zlúčeniny na báze dusíka. Sú to pyridíny a pirazíny, presnejšie dve molekuly - 2,5-dimetylpyrazín a 2-etyl-3,5-dimetylpyrazín. Tieto dve molekuly spolu s furánmi (heterocyklické zlúčeniny s jedným atómom kyslíka v päťčlánkovom cykle), presnejšie s 2-pentylfuránom, sú zlúčeniny, ktoré sa považujú za kľúčové zlúčeniny arómy praženej slaniny.

To bola aróma, ale čo chuť? Nielenže má slanina skvelú arómu, o ktorej sme si hovorili vyššie, ale aj jej chuť dôvodom, prečo je taká obľúbená. Vedci zistili, že existuje fyziologický dôvod, prečo máme radi slaninu. Slanina totižto obsahuje vysokú hladinu energetických tukov a solí. Sú to dve zložky, ktoré naši predkovia považovali za luxusné, pretože tuky a soli potrebuje na prežitie. A to je dôvod, prečo nám chutia potraviny, ktoré ich obsahujú, veľmi chutia. Sme nimi priam priťahovaní. Tak teraz už vieme, prečo tomuto jedlo nemôžeme odolať (a nezabudnite to nabudúce použiť ako obranu, keď vám bude niekto vyčítať, prečo jete toľko slaniny).

Aj keď je slanina takým obľúbeným jedlom, stále o nej nevieme veľa a stále nás môže všeličo prekvapiť. My však dúfame, že sme vám priniesli zrozumiteľne vysvetlené aspoň to málo, čo vieme.

Zdroje:
https://www.seriouseats.com/2017/04/what-is-maillard-reaction-cooking-science.html
https://www.compoundchem.com/2014/04/16/why-does-bacon-smell-so-good-the-aroma-of-bacon/
https://www.thoughtco.com/why-bacon-smells-so-good-607445
https://www.youtube.com/watch?v=27EBed9rzs8&feature=emb_rel_end

Zoznam autorov

A
Ácsová, A., 245, 248
Almáš, M., 23
Antošová, M., 205

B
Bachorík, M., 278
Bakošová, M., 271
Ballek, J., 96
Baráthová, M., 113
Barbušová, J., 169
Bazarkhanova, D., 143
Benköová, M., 53
Benková, A., 7
Berláková, K., 323
Bertók, T., 77
Bezdeková, D., 298
Bláhová, M., 83, 125
Blaškovičová, J., 17
Bodík, I., 167, 339
Boháč, M., 263
Bohálová, N., 81
Brázda, V., 81
Buchelova, K., 371
Buchlová, T., 351

C
Čacho, F., 19, 321
Čačková, E., 371
Caletková, O., 314
Čente, M., 109, 115
Čertík, M., 121, 133
Červenková, A., 59
Chaľová, P., 79
Chmúrny, R., 213
Chomjaková, D., 215
Chovancová, K., 5
Chrenák, J., 321
Čičková, S., 337
Čižmárová, O., 331
Csáderová, L., 113
Čulíková, K., 98, 102, 107
Czíferi, B., 319
Czikhardtová, K., 181
Czödörová, T., 79

D
Daráš, B., 144
Derco, J., 331
Detková, K., 313
Dobiašová, A., 258
Donátová, K., 98, 102, 107
Dráb, Ľ., 303
Drašar, P., 93
Drdanová, A., 40
Drtil, M., 174
Dulanská, S., 172
Ďurčová, D., 245
Durdyová, V., 172
Ďuriš, M., 229
Dusíková, A., 79
Dvoranová, D., 183
Dyrčíková, Z., 183

F
Farkas, B., 176
Fašková, L., 69
Filipčík, P., 109, 115
Fodorová, L., 17
Fraško, P., 190

G
Gajdoš, P., 121, 133
Gallová, R., 19
Gašpieriková, V., 161
Grečko, L., 104
Greifová, M., 251
Grögerová, A., 155
Guzikiewiczová, E., 355
Gyuranová, D., 89, 129

H
Habán, P., 365
Habartová, L., 15
Hájovská, P., 345
Hala, M., 63
Halko, R., 5
Hambalko, J., 133
Haššo, M., 7
Havelková, P., 203
Hegyi, Z., 137
Hencelová, K., 337
Herchlová, K., 100
Híveš, J., 67, 69
Hlinčík, A., 192
Hodoši, R., 98, 102, 107
Hojerová, J., 245
Holič, R., 121
Hollá, V., 205
Holotňáková, M., 147
Hoppej, D., 207
Horváth, G., 235
Horváth, M., 109, 115
Horváthová, H., 165
Hosnedlová, B., 367, 369
Hradski, J., 227, 229
Hrnková, L., 157
Hroboňová, K., 289
Hrončeková, Š., 77
Hronská, H., 83, 125, 127
Hrouzek, J., 223
Hrouzková, S., 223, 225, 231, 233, 235
Hrutková, H., 79
Hurajt, A., 186
Hutňan, M., 169, 337

I
Ikrényiová, T., 119
Imreová, Z., 174, 327, 339

J
Jaegerová, T., 293
Jančíková, V., 349
Jankovičová, B., 169
Janošovský, J., 209
Jeleňová, G., 121
Jurášek, M., 93
Juziková, M., 253

K
Kabatierová, A., 248
Kadlečík, I., 135
Kalina, M., 335
Kanďárová, H., 105
Kaniaková, K., 127
Katona, G., 211
Kavčiaková, K., 129
Kazánová, K., 205
Kazimírová, V., 85
Kejzlar, J., 185
Kerti, L., 307
Kirchner, M., 233
Kizek, R., 367, 369
Klempová, S., 357
Klempová, T., 135
Kočenda, M., 131
Kodadová, Z., 194
Kohajdová, Z., 254
Komendová, R., 171
Koncserová, V., 141
Koreň, D., 329
Košlabová, M., 5
Košťúr, R., 51
Kožárová, B., 174
Krahulec, J., 79
Krajanová, V., 3
Krasňan, V., 131
Křenovský, J., 57
Kreps, F., 241
Krepsová, Z., 241

Krištof, M., 271
Křivánková, N., 309
Krivošík, M., 146
Križan, D., 269
Křížová, I., 93
Kubalcová, J., 111
Kubasová, N., 231
Kučera, S., 359
Kuchtanin, V., 42, 45
Kurák, T., 215
Kurková, M., 335
Kurtinová, S., 165
Kurucová, N., 237

L
Labíková, M., 316
Labudová, M., 102
Lahký, S., 188
Lapeš, P., 217
Lapšanská, A., 148
Lešková Majdová, K., 123
Lukáč, T., 327

M
Macek, J., 165
Macková, K., 107
Madleňáková, K., 353
Madleňáková, V., 150
Malček, M., 192
Mališová, E., 59, 69
Malý, M., 291
Mareš, J., 15
Marková, V., 65
Martiniaková, S., 248
Masár, M., 227, 229
Mateáš, M., 274
Matejčíková, A., 217
Medveďová, K., 241
Melichová, Z., 11
Meliška, M., 276
Melníková, E., 73
Mészárosová, T., 265
Michaláková, P., 219
Micháliková, M., 223
Mičiaková, J., 325
Míková, L., 273
Mikulášiová, S., 49
Miškovčíková, A., 227
Molnárová, N., 38
Moncoľ, J., 42, 45
Múčka, A., 159
Myšiak, J., 209

N
Nayab, K., 259
Nehéz, M., 111
Nemčovič, A., 311
Nováková, E., 98, 102, 107

O
Obruča, S., 119
Olejníková, P., 100, 104
Olšavská, Z., 347
Ondrejková, E., 83
Ondrigová, A., 339
Orvoš, J., 311

P
Pacolová, M., 125
Parák, T., 367
Pašteka, L., 186
Pavelka, A., 67
Pavlíčková, V., 93
Pavlik, J., 42
Pavúková, D., 69, 71
Pazour, M., 333
Pečová, A., 17
Pinkeová, A., 9
Piták, T., 279
PÃťbiš, P., 105
Pócsová, T., 225
Podhradská, S., 211
Pokrivčák, F., 235
Polakovič, M., 215
Porubiaková, O., 81
Preinerová, K., 38
Procházková, S., 5
Puzderová, B., 113

R
Račeková, B., 43
Rajniak, P., 217
Raptová, R., 196
Rebroš, M., 85, 87, 89, 129, 137
Rimpelová, S., 93
Rodriguez, L., 305
Romerová Ortizová, I., 98
Rosenbergová, Z., 87
Ruml, T., 93
Rusnáková, M., 223
Ruttkay-Nedecký, B., 367
Rychlý, O., 369

S
Sádecká, M., 62
Šalitroš, I., 25
Sarakhman, O., 9, 13
Šatura, L., 280, 341
Scherhaufer, D., 314
Sedláčková, A., 285
Setnička, V., 15
Šilhárová, D., 127
Šípoš, R., 40, 43
Skoták, V., 367
Škubník, J., 93
Šmogrovičová, D., 135
Šoltésová Prnová, M., 123
Šoltýsová, N., 331
Šoutová, T., 287
Špačková, A., 289
Špaková, M., 267
Štefčáková, M., 13
Štibrányi, L., 69
Štípala, M., 363
Štosel, M., 94
Šulianová, A., 233
Šupolíková, M., 98, 102, 107
Šuránek, M., 11
Švistun, L., 201
Švorc, L., 7, 9, 13, 367, 369
Sýkora, J., 171
Szabová, P., 167
Szarka, A., 223, 235
Szigetiová, A., 256

T
Takáčová, M., 254
Tkáč, J., 77
Tkáčová, M., 45
Tomíková, A., 109, 115
Tóth, R., 165
Tóthová, D., 345
Tuček, J., 296

V
Václavík, L., 213
Valábek, P., 268
Valík, Ľ., 259
Vališ, J., 15
Vaľková, K., 251
Varga, R., 42
Vargová, E., 227
Variny, M., 201, 207, 211
Varjúová, D., 167
Vaštík, P., 135
Vedrová, T., 243
Végh, D., 40
Víglaš, J., 104
Viktoryová, N., 235
Vojčíková, J., 25
Vojtková, M., 133

Z
Žabenský, B., 294
Zábojníková, N., 61
Zachariášová, B., 152
Záchenská, J., 55
Zakhar, R., 319, 321
Zalibera, M., 188
Zauška, Ľ., 23
Zemanová, M., 51
Žigová, K., 137