SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Chémia a technológie pre život

23. celoslovenská študentská vedecká konferencia

s medzinárodnou účasťou

organizovaná v online formáte

Bratislava, 24. 11. 2021

ISBN 978-80-8208-064-6

EAN 9788082080646

© Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Slovenská technická univerzita v Bratislave
Vydala: Slovenská chemická knižnica
Rok vydania: 2021
Forma: elektronický zborník recenzovaných príspevkov, počet strán: 401
Editori: doc. Ing. Milena Reháková, PhD., doc. Ing. Juraj Oravec, PhD.
Grafická úprava: doc. Ing. Juraj Oravec, PhD.
Za jazykovú úpravu príspevkov zodpovedajú autori.

ISBN 978-80-8208-064-6
EAN 9788082080646

Celoslovenská študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou pod názvom "Chémia a technológie pre život" je organizovaná v odbore chémia a chemická a potravinárska technológia.

Študentská vedecká konferencia sa dlhodobo profiluje ako platforma na podporu vedeckej práce a zdieľania kreatívnych myšlienok talentovaných študentov. Podporujeme vedecký výskum prinášajúci inovatívne riešenia, ktoré zohľadňujú udržateľnú priemyselnú produkciu, environmentálnu a spoločenskú zodpovednosť.

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.

prof. Ing. Ivan Hudec, PhD.

prof. Ing. Miroslav Hutňan, CSc.

Mgr. Ladislava Ivančová, PhD.

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. Michaela Benköová

Ing. Ivana Bírová. PhD.

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

Ing. Marek Fronc, PhD.

Ing. Zora Hajdúchová, PhD.

Ing. Kristína Hencelová

Ing. Michal Horňáček, PhD.

Ing. Ján Janošovský, PhD.

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

Ing. Barbora Jankovičová

Ing. Richard Nadányi

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

Ing. Patrícia Paračková

Ing. Marianna Potočňáková

Ing. Tomáš Soták, PhD.

doc. Ing. Peter Szolcsányi, PhD.

Ing. Ivan Šalitroš, PhD.

Ing. Peter Vaštík

Ing. Mária Vrábelová

Ing. Jana Záchenská

Recenzenti:

Ing. Aneta Ácsová

Ing. Michaela Benköová

Ing. Ivana Bírová. PhD.

RNDr. Jana Blaškovičová, 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. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

Ing. Richard Nadányi

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

Ing. Patrícia Paračková

Ing. Marianna Potočňáková

Ing. Tomáš Soták, PhD.

doc. Ing. Peter Szolcsányi, PhD.

Ing. Ivan Šalitroš, PhD.

Ing. Peter Vaštík

Ing. Mária Vrábelová

Ing. Jana Záchenská

Sekcie:

1. Analytická chémia
2. Analýzy, modifikácie a ochrana polymérnych materiálov
3. Anorganické a koordinačné zlúčeniny pre technológie 21. storočia
4. Anorganické materiály
5. Anorganické technológie
6. Bioanalytická chémia
7. Bioanorganická a supramolekulová chémia
8. Biochémia a Mikrobiológia
9. Biotechnológia
10. Ekonomika a manažment
11. Environmentálne inžinierstvo
12. Fyzikálna chémia
13. Chemická fyzika
14. Chemické a biochemické inžinierstvo
15. Mikrobiologicko-výživové aspekty a hodnotenie rizika v potravinárstve
16. Obnoviteľné zdroje a materiály a ich využitie
17. Organická technológia, katalýza a petrochémia
18. Potravinárska a kozmetická chémia a technológia
19. Riadenie procesov podporené informačnými technológiami
20. Technológie ochrany životného prostredia
21. Posterová sekcia – pre študentov stredných škôl

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, Nadáciou STU pre rozvoj talentov, 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 SR

ZVÄZ SLOVENSKÝCH VEDECKOTECHNICKÝCH SPOLOČNOSTÍ

SLOVENSKÁ CHEMICKÁ SPOLOČNOSŤ

Partneri ŠVK:

SLOVNAFT

365.BANK

ENVIRAL

ENVIEN GROUP

CENTRUM VÝSKUMU A VÝVOJA

KORDÁRNA

BASF

L'ORÉAL

CONTINENTAL

SLOVALCO

HUMUSOFT

OPTIMAL CONTROL LABS

MARTINUS

NADÁCIA ESET

RAJO

SHIMADZU

YEME

PLZEŇSKÝ PRAZDROJ

DULCIA

DELIKANTI

ACE TRADE

BRENNTAG

BERTO

Partneri sekcií ŠVK:

PARTNER SEKCIE *ANORGANICKÉ TECHNOLÓGIE*:

SLOVENSKÁ SPOLOČNOSŤ PRE POVRCHOVÉ ÚPRAVY

PARTNERI SEKCIE *RIADENIE PROCESOV PODPORENÉ INFORMAČNÝMI TECHNOLÓGIAMI*:

PROMOTIC

HONEYWELL

HUMUSOFT

Predslov

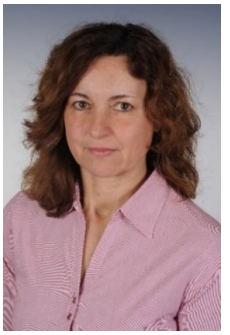
„Je trvalou zásluhou vedy, že pôsobením na mysle ľudí premohla neistotu človeka voči sebe samému a voči prírode.“

Albert Einstein (1879 – 1955)

Milí študenti, účastníci 23. študentskej vedeckej konferencie Chémia a technológie pre život,

Hoci uplynulo približne sto rokov od vyslovenia tejto myšlienky, súčasnosť nám ukazuje, že neistota človeka voči sebe samému i voči prírode stále pretrváva a možno ju zdolávať naozaj predovšetkým prostredníctvom nových vedeckých poznatkov. Žijeme v dobe, v ktorej snáď ešte viac, ako kedykoľvek predtým je potrebné využiť vedecký potenciál na elimináciu hlavných problémov ľudstva – klimatických zmien, deficitu surovinových a potravinových zdrojov, globálnych environmentálnych a medicínskych otázok. Nepochybujem o tom, že mnohí z Vás môžu v budúcnosti prispieť k ich riešeniu. Hoci účasť na tejto konferencii je len jedným z prvých pokusov o prezentáciu vlastných výsledkov a cesta k ozajstnej vede býva dlhá a náročná, spravili ste správny krok.

Oceňujem Vaše odhodlanie bádať aj napriek neštandardným podmienkam uplynulého akademického roka. Verím, že výsledky prezentované na tejto konferencii budú dobrým základom pre rozvoj Vašich ďalších vedecko-výskumných aktivít, ale aj komunikačných zručností a úspešného uplatnenia v praxi.



doc. Ing. Milena Reháková, PhD.

garant konferencie,

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

Obsah

Analytická chémia

OPTIMALIZÁCIA PODMIENOK CHIRÁLNEJ SEPARÁCIE BIOLOCICKY AKTÍVNYCH LÁTOK APLIKOVANÝCH PRI PET-CT VYŠETRENIACH
Tothová, S. 3

MORFOLOGICKÉ A ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI BÓROM DOPOVANÝCH DIAMANTOVÝCH ELEKTRÓD MODIFIKOVANÝCH NANOČASTICAMI ZLATA A MOŽNOSTI ICH VYUŽITIA V ELEKTROCHEMICKEJ ANALÝZE
Švorc, L., Vojs, M., Michniak, P., Sarakhman, O., Štefčáková, M. 5

ŠTÚDIUM ROZNYCH PRíSTUPOV K EXTRAKCII REZíDUí PESTICíDOV Z VČELíCH PRODUKTOV
Blažková, I., Hrouzek, J., Rusiňáková, K., Szarka, A., Hrouzková, S. 7

IZOLÁCIA NITROAROMATICKÝCH LÁTOK ZO VZORIEK VOD S VYUŽITíM EXTRAKČNEJ TECHNIKY MEPS
Lelkesová, T., Bitterová, I., Okanovič, S., Pócsová, T., Hrouzková, S. 9

VYUŽITIE VSÁDZKOVEJ INJEKČNEJ ANALÝZY NA STANOVENIE VYBRANÝCH ZLOŽIEK V POTRAVINÁCH
Matúšková, I., Haššo, M., Kufová, S., Švorc, L. 11

STANOVENIE KOVOV V TABAKOVÝCH VÝROBKOCH
Tichá, N., Čacho, F. 13

VOĽBA VHODNÝCH EXTRAKČNÝCH PARAMETROV NA ANALÝZU PRIEMYSELNEJ ODPADOVEJ VODY
Mihová, V., Viktoryová, N., Vnuková, L., Pasti, F., Szarka, A., Hrouzková, S. . . . 15

STANOVENIE SÍRY METÓDOU MOLEKULOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE S VYSOKÝM ROZLÍŠENÍM A S KONTINUÁLNYM ZDROJOM ŽIARENIA
Čacho, F., Olejár, S. 17

RAMANOVA MIKROSPEKTROSKOPIA: TVORBA DATABÁZY A JEJ APLIKÁCIA PRI IDENTIFIKÁCII OXALÁTOV KOVOV V LIŠAJNíKOCH
Voleková-Lalinská, B., Krajanová, V. 19

Analýzy, modifikácie a ochrana polymérnych materiálov

PRIESKUM A ZÁCHRANA HISTORICKEJ RUKOPISNEJ KNIHY
Gál, L., Bránická, Z. 23

NEDEŠTRUKTíVNA FLUORESCENČNÁ ANALÝZA HISTORICKÝCH ARTEFAKTOV
Dvonka, V., Hámorová, Z. 25

ROZŠIROVANIE DATABÁZY FTIR SPEKTIER VOSKOV PRE OBLASŤ KULTÚRNEHO DEDIČSTVA
Hlivjaková, M., Čížová, K. 27

VÝVOJ A TESTOVANIE SÚSTAV PRE STABILIZÁCIU PAPIEROVÝCH NOSIČOV INFORMÁCIí
Guzikiewiczová, E., Malečková, S. *28*
PRIESKUM A DIAGNOSTIKA MIKROFILMOV ULOŽENÝCH VO FILMOTÉKE SNA
Grešová, D. *30*
PRíPRAVA STABILNÝCH NíZKO VISKÓZNYCH DISPERZIí BIOCHARU POMOCOU EXFOLIÁCIE PRE ROTAČNÉ OVRSTVOVANIE
Buchlová, T. *32*
MATERIÁLOVÝ PRIESKUM NOVODOBÝCH ZBIEROK VÝTVARNÉHO UMENIA ZAMERANÝ NA SYNTETICKÉ POLYMÉRNE MATERIÁLY
Urbanová, P., Klempová, S. *34*
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF FIBRES BASED ON POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) AND THEIR POTENTIAL APPLICATION
Gregušková, Z. *36*
VPLYV FERITOVÝCH PLNíV NA FYZIKÁLNO-MECHANICKÉ VLASTNOSTI A ABSORPČNÚ TIENIACU ÚČINNOSŤ ELASTOMÉRNYCH KOMPOZITOV
Kvasničáková, A., Kruželák, J., Gregorová, J. *38*
VPLYV VONKAJŠíCH FAKTOROV NA DEGRADÁCIU SYNTETICKÝCH POLYMÉRNYCH MATERIÁLOV ZASTÚPENÝCH V ZBIERKACH MODERNÉHO A SÚČASNÉHO UMENIA
Urbanová, P., Klempová, S. *40*

Anorganické a koordinačné zlúčeniny pre technológie 21. storočia
SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA SPIN CROSSOVER POLYMÉRNYCH SYSTÉMOV HOFMANNOVHO TYPU S FOTOIZOMERIZOVATEĽNÝMI MOLEKULAMI
Vojčíková, J., Brachňáková, B. *45*
MAGNETIZMUS KOMPLEXOV ŽELEZA(III) S N2O TRIDENTÁTNYMI LIGANDMI
Ďuríк, A. *47*
VPLYV KONKURENČNÝCH ANIÓNOV NA SORPCIU TECHNECISTANOVÉHO ANIÓNU SORBENTMI NA BÁZE UHLÍKA
Vyhnáleková, S. *49*
KOMPOZITNÝ SORBENT MODIKS PRE SEPARÁCIU RÁDIONUKLIDOV
Urbánová, L. *51*
POMALÁ RELAXÁCIA MAGNETIZÁCIE V JEDNOJADROVOM KOMPLEXE CO(II) S BIS(1H-BENZIMIDAZOL-2-YL)PYRIDÍNOVÝM SUBSTITUOVANÝM LIGANDOM
Malinová, N. *53*
TEORETICKÉ ŠTÚDIUM SPINOVÉHO PRECHODU V DVOJJADROVÝCH SYSTÉMOCH
Blaško, M. *55*

PREPARATION OF CHALCOGENIDE-OXIDE NANO-HETEROSTRUCTURES USING COLLOIDAL SYNTHESES
Zechel, F., Sýkora, M. *57*

Anorganické materiály
VÝVOJ SOLIDIFIKÁTU NA BÁZI KARBONATACE ODPADŮ
Másilko, J., Mikulová, M. *61*
RIEŠENIE PROBLÉMU ZVÝŠENÉHO OBSAHU ČPAVKU VO VYSTRIPOVANÝCH VODÁCH
Kamocsai, M., Mikulášiová, S., Danielik, V. *63*
HYDROXYAPATITOVÝ BIOKOMPOZITNÝ MATERIÁL PRE 3D TLAČ IMPLANTÁTOV
Veteška, P., Orlovská, M., Durcová, K. *64*
PRíPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA KOMPOZITNÝCH FILAMENTOV PRE 3D TLAČ NÁHRADY KOSTNÝCH TKANíV
Pischová, M. *66*
DEGRADATION RESISTANCE OF ALKALI-ACTIVATED BLAST FURNACE SLAG
Hrubý, P. *68*
A NEW PATH TO THE ECOLOGICAL BELITE-RICH CEMENT
Iliushchenko, V. *70*
THE EFFECT OF SODIUM IONS OF DEGRADING AGENTS IN CEMENTITIOUS COMPOSITES WITH REACTIVE AGGREGATE
Marko, M. *72*
VYUŽITí SVAŘOVANÝCH SPOJŮ PŘI PŘíPRAVĚ OCELOVÉ VÝZTUŽE DO VYZTUŽENÉHO BETONU
Herčík, T. *74*
VYSOKOTEPLOTNÉ VLASTNOSTI HYDROXYAPATITU PRE KERAMICKÉ KOMPOZITY VYUŽITEĽNÉ V BIOMEDICíNSKYCH APLIKÁCIÁCH
Fialka, R., Vašková, I., Janek, M. *76*

Anorganické technológie
DEGRADÁCIA MIKROPOLUTANTOV V ODPADOVEJ VODE ZMESOU ŽELAZAN-ZEOLIT
Červenková, A., Mališová, E., Benköová, M., Híveš, J. *81*
OCHRANNÉ VRSTVY PRE ŽELEZNÝ ARTEFAKT A ICH CHARAKTERIZÁCIA
Zemanová, M., Košťúr, R. *83*
POROVNÁNí TĚSNĚNí PRO PEM PALIVOVÝ ČLÁNEK PŘIPRAVENÝCH METODOU 3D TISKU A ODLÉVÁNíM
Roubal, J. *85*
VLIV EXTRÉMNíCH KLIMATICKÝCH PODMíNEK NA PROVOZ SVAZKU PEM PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ
Augustin, M. *88*

POROVNÁNí ŽIVOTNOSTI KATALYZÁTORŮ NA BÁZI ČISTÉ PLATINY A SLITINY PT-CE
Jedlička, T. *90*
POROVNANIE ZLIATINOVÝCH A NEZLIATINOVÝCH KATALYZÁTOROV PRE PALIVOVÉ ČLÁNKY TYPU PEM
Čobejová, O. *92*
STABILIZÁCIA ŽELEZANOV POMOCOU KAPSULÁCIE SO ZEOLITMI
Mališová, E., Benkőová, M., Červenková, A., Híveš, J. *95*
PRíPRAVA VIACZLOŽKOVÝCH KATÓDOVÝCH KATALYZÁTOROV PRE ALKALICKÚ ELEKTROLÝZU VODY
Zemanová, M., Záchenská, J., Mičiaková, J. *97*
ODOLNOST PEM PALIVOVÉHO ČLÁNKU VŮČI OPAKOVANÉMU PŮSOBENÍM TEPLOT POD BODEM MRAZU
Křenovský, J. *99*
VÝROBA PLATINOVÉHO KATALYZÁTORA PRE NíZKOTEPLOTNÝ VODíKOVÝ PALIVOVÝ ČLÁNOK TYPU PEM
Zábojníková, N. *101*
VÝVOJ 3D TLAČENEJ PRIETOKOVEJ ELEKTROCHEMICKEJ CELY A JEJ VYUŽITIE
Gál, M., Dakošová, O., Melníková, E. *103*
VPLYV CIGARETOVÝCH OHORKOV NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE
Števuľová, R. *105*

Bioanalytická chémia
ANALÝZA BIOLOGICKÝCH, FARMACEUTICKÝCH A POTRAVINÁRSKYCH VZORIEK MIKROČIPOVOU IZOTACHOFORÉZOU S IÓNOVOU POHYBLIVOSTNOU SPEKTROMETRIOU
Szucs, R., Hradski, J., Ďuriš, M., Masár, M. *109*
STUDIUM INTERAKCE POTENCIÁLNíCH LÉČIV NA BÁZI METALOCENŮ S BUŇKAMI
Bilavčíková, K. *111*
SLEDOVANIE VPLYVU NANOČASTíC A PROTIRAKOVINOVÝCH LÁTOK NA ŠTRUKTÚRU DNA POMOCOU ROZNYCH ANALYTICKÝCH POSTUPOV.
Pečová, A., Blaškovičová, J. *113*
VÝBER ROZPÚŠŤADLA A ĎALŠíCH PODMIENOK PRE EXTRAKCIU KUMARíNU ZO ŠKORICE A POTRAVINOVÉHO VÝROBKU S OBSAHOM ŠKORICE
Hroboňová, K., Čišovská, K. *114*
STANOVENí VYBRANÝCH CHEMOTERAPEUTIK POMOCí ICP HMOTNOSTNí SPEKTROMETRIE
Kožnarová, S. *116*

EXTRAKCIA A STANOVENIE DEXPANTENOLU VO VZORKÁCH OPAĽOVACÍCH MLIEK
Šimková, B., Hroboňová, K., Špačková, A. *118*
DETEKCIA VíRUSOV POMOCOU BIOSENZORA S VYUŽITíM ROZNYCH NOSIČOV
Steininger, L., Blaškovičová, J. *120*
SLEDOVANIE VYBRANÝCH LIEČIV NA BÁZE ANTIHISTAMINíK POMOCOU ELEKTROCHEMICKÉHO SENZORA S VYUŽITíM NANOČASTíC
Chlaňová, M., Blaškovičová, J. *122*

Bioanorganická a supramolekulová chémia
KOMPLEXNÉ ZLÚČENINY STRIEBRA A ZINKU S KYSELINOU 3-HYDROXYPIKOLíNOVOU
Auxtová, L., Rendošová, M., Vargová, Z., Gyepes, R. *127*
PRíPRAVA IÓNOVÝCH PALÁDNATÝCH KOMPLEXNÝCH ZLÚČENíN S DERIVÁTMI 8-HYDROXYCHINOLíNU KATIÓNOVOU ZÁMENOU
Benediková, M., Russin, M., Potočňák, I., Litecká, M. *129*
CHARAKTERIZÁCIA A METÓDY ODSTRAŇOVANIA PCB ZO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA
Ružička, M. *131*
MEĎNATÉ KOMPLEXY S POTENCIÁLNOU BIOAKTIVITOU
Anderková, V. *133*
COLLOIDAL SYNTHESIS OF GOLD AND SILVER NANOCRYSTALS FOR STUDIES OF ANTIMICROBIAL ACTIVITY
Božeková, I., Sýkora, M. *135*
PHOTO-INDUCED DEGRADATION OF PSYCHOACTIVE SUBSTANCE BY CE-TIO2 NANOTUBE LAYERS
Motola, M., Roch, T., Thirunavukkarasu, G., Gowrisankaran, S., Gustuv, P., Monfort, O. *137*
ŠTVORJADROVÉ KOMPLEXY NI(II) S N,O-DONOROVÝM BENZIMIDAZOLOVÝM LIGANDOM
Tkáčová, M. *139*

Biochémia a mikrobiológia
INOVATíVNE PRíSTUPY HODNOTENIA BIOKOMPATIBILITY ZDRAVOTNíCKYCH POMOCOK: PRAKTICKÉ SKÚSENOSTI S IMPLEMENTÁCIOU TESTU CYTOTOXICITY NA MYŠACEJ LíNII BALB 3T3 (ISO 10993-5)
Pobiš, P., Kubalcová, J., Kanďárová, H. *143*
VZŤAH LIPIDOV A KYSELINY VALPROOVEJ K FUNKCII P-GLYKOPROTEíNU
Balážová, M., Pecníková, V. *145*
ALTERATIONS OF GLUCOSE METABOLISM AFTER PILOCARPINE INDUCED STATUS EPILEPTICUS IN IMMATURE RATS
Kapoor, S. *147*

SLEDOVANIE ÚČINKU MHGF-68 NA REPRODUKČNÚ SCHOPNOSŤ SFÉROIDOV KLONOGÉNNYM TESTOM
Nováková, E., Labudová, M., Zrastáková, M., Jurák, M., Hrabovská, V., Šupolíková, M. *149*
CHARAKTERIZÁCIA IZOLÁTOV MYŠIEHO HERPETICKÉHO VíRUSU (MHV-ŠUMAVA, MHV-78, MHV-68/4) POUŽITíM VIROLOGICKÝCH A IMUNOLOGICKÝCH METÓD
Šupolíková, M., Nováková, E., Zrastáková, M., Hrabovská, V., Jurák, M. *151*
VYUŽITIE XCELLIGENCE RTCA NA MONITOROVANIE PROLIFERČNÉHO INDEXU BUNKOVÝCH LíNIí ÚČINKOM FRAKCIí MHGF-68
Nováková, E., Labudová, M., Zrastáková, M., Hrabovská, V., Jurák, M., Šupolíková, M. *153*
VYUŽITIE PASíVNEJ A AKTíVNEJ METÓDY PRI HODNOTENí MIKROBIÁLNEJ KVALITY OVZDUŠIA VNÚTORNÝCH PRIESTOROV BUDOV
Pipíška, M., Ontkocová, T. *155*
VPLYV METABOLIZMU NA REZISTENCIU BUNIEK NTERA-2
Kaľavská, K., Grossmannová, K., Režuchová, I., Radenkovic, S., Bánová, R., Kocianová, E., Goliaš, T. *157*
ÚČINKY MEDI A JEJ KOMPLEXOV NA BAKTÉRIE, KVASINKY A VLÁKNITÉ HUBY
Kryštofová, S., Preinerová, K., Molnárová, N., Moncoľ, J. *159*
ALTERATIONS OF CELLULAR LIPID METABOLISM DURING LYMPHOCYTIC CHORIOMENINGITIS VIRUS INFECTION
Omasta, B., Ovečková, I., Polčicová, K., Tomášková, J. *161*
ANTIFUNGÁLNY ÚČINOK SEKUNDÁRNYCH METABOLITOV VLÁKNITÝCH HÚB RODU TRICHODERMA SP.
Grey, L., Víglaš, J., Olejníková, P. *163*
METABOLICKÁ AKTIVITA ALDÓZAREDUKTÁZY V MOZGU ZDF POTKANOV: ŠTÚDIUM ZÁVISLOSTI OD VEKU
Lešková Majdová, K. *165*
PREDIKTIVITA 2D A 3D MODELOV PRE IN VITRO HODNOTENIE BIOKOMPATIBILITY ZDRAVOTNíCKYCH POMOCOK A FARMACEUTíK
Pobiš, P., Kanďárová, H. *167*

Biotechnológia
ŠTÚDIUM REPLIKAČNÝCH ELEMENTOV F PLAZMIDU
Lukáčová, L., Dusíková, A., Németh, T., Krahulec, J. *171*
AMPÉROMETRICKÝ ENZÝMOVÝ NANOBIOSENZOR NA CITLIVÚ DETEKCIU SARKOZÍNU - POTENCIÁLNEHO BIOMARKERA RAKOVINY PROSTATY
Hrončeková, Š., Bertók, T., Tkáč, J. *173*
DETEKCIA RASTLINNÝCH VÍRUSOV
Mrkvová, M., Mihálik, D., Grešíková, S. *175*

ŠTÚDIUM VLASTNOSTí A ŠPECIFICITY NOVEJ VYSOKO SELEKTíVNEJ EPOXIDHYDROLÁZY Z RHODOCOCCUS SP.
Kaniaková, K., Šilhárová, D., Kaplocká, G., Hronská, H. *177*
PRíPRAVA KMEŇA CANDIDA UTILIS PRE EFEKTíVNE PROCESOVANIE SEKRÉČNEHO SIGNÁLU
Nemcová, N., Martinková, B., Lukáčová, L., Dusíková, A., Mižáková, K., Németh, T., Šándor, T., Krahulec, J. *179*
EXPRESIA A CHARAKTERIZÁCIA IHFALFA PODJEDNOTKY Z ACETOBACTER ORLEANENSIS 3610
Mižáková, K., Lukáčová, L., Németh, T., Dusíková, A., Novákiová, Z., Nemcová, N., Šándor, T., Grones, J. *181*
CIELENÁ EVOLÚCIA EXPRIMOVANEJ ALKOHOLDEHYDROGENÁZY Z RHODOCOCCUS RUBER S DORAZOM NA ZVÝŠENÚ SOLUBILITU
Minich, A., Šarkanová, J., Kormanová, Ľ., Varga, V., Levarski, Z., Stuchlík, S. . . *183*
REGULÁCIA EXPRESIE MALTÁZOVÉHO GÉNU V CANDIDA UTILIS
Lukáčová, L., Dusíková, A., Martinková, B., Mižáková, K., Nemcová, N., Németh, T., Šándor, T., Krahulec, J. *185*
PRODUKCIA REKOMBINANTNÝCH PROTEíNOV S ENVIRONMENTÁLNYM VYUŽITíM POMOCOU PICHIA PASTORIS
Lichvárová, P., Krasňan, V. *187*
APLIKÁCIA REKOMBINANTNEJ REVERZNEJ TRANSKRIPTÁZY VíRUSOVÉHO POVODU V DIAGNOSTIKE COVID-19
Dobrovodský, P., Petrovičová, T. *189*
APLIKÁCIA BIONANOČASTíC NA SEKVENČNÚ DEGRADÁCIU PCB POMOCOU OCHROBACTRUM ANTHROPI A STENOTROPHOMONAS MALTOPHILIA
Tlčíková, M., Hurbanová, M., Dercová, K., Horváthová, H. *191*
PRODUKCIA MUTANTNEJ RETROVíRUSOVEJ REVERZNEJ TRANSKRIPTÁZY V E. COLI
Levarski, Z., Hriňová, K., Kubala, B., Stuchlík, S. *193*
VPLYV BIRZY NA SENZORICKÉ VLASTNOSTI VíNA
Mokráňová, M., Špánik, I., Furdíková, K. *195*

Ekonomika a manažment
VÝVOJ ORGANIZAČNÝCH ŠTRUKTÚR V PODNIKOCH A TRANSFORMÁCIA FIREMNEJ KULTÚRY POČAS PANDÉMIE
Filípková, L. *199*
ANALÝZA VPLYVU PANDÉMIE A PRIEMYSELNÝ ROZVOJ PODNIKU SLOVMAG V POST-COVIDOVYCH PODMIENKACH
Povstianko, O. *202*
NÁVRHY NA ZLEPŠENIE PRACOVNÉHO PROSTREDIA A OPTIMALIZÁCIU VÝROBY V PREVÁDZKE NIKA S.R.O. V POVAŽSKEJ BYSTRICI
Vojtko, F. *204*

VPLYV SOCIÁLNEHO A PRACOVNÉHO PROSTREDIA NA SPOKOJNOSŤ A EFEKTIVITU ZAMESTNANCOV VYBRANÉHO TECHNOLOGICKÉHO PODNIKU
Daňková, D. *205*
VPLYV PANDÉMIE NA KONZUMÁCIU ENERGETICKÝCH NÁPOJOV
Špireková, D. *207*
AKO ZVÝŠIŤ PREDAJNOSŤ KONKRÉTNEHO PRODUKTU
Holotňáková, M. *208*

Environmentálne inžinierstvo
PRíPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA PYROLÝZNYCH MATERIÁLOV NA BÁZE POTRAVINÁRSKYCH ODPADOV
Soja, G., Frišták, V., Bošanská, D. *211*
VYUŽITIE TERMOVÍZIE V ENERGETICKÝCH SYSTÉMOCH
Flimel, M., Pikulia, V. *213*
GADOLINIUM OF ANTHROPOGENIC ORIGIN IN FOOD CROPS
Josefová, D. *215*
BIOSYNTÉZA OXALÁTU MANGÁNATÉHO POČAS KULTIVÁCIE MIKROSKOPICKEJ VLÁKNITEJ HUBY ASPERGILLUS NIGER
Vyhnáleková, S., Bujdoš, M., Farkas, B., Urík, M. *217*
ELIMINACIA HLUKU TEPELNÉHO ČERPADLA
Shatokhina, D., Flimel, M. *219*
VPLYV LINDÁNU A JEHO DEGRADAČNÝCH PRODUKTOV NA BIOLOGICKÉ ODSTRAŇOVANIE ORGANICKÉHO ZNEČISTENIA
Derco, J., Horná, A., Čižmárová, O. *220*
PRIEMYSELNÉ A ALTERNATíVNE ZDROJE ELEKTRICKEJ ENERGIE
Takács, F., Lukeš, V. *222*
VPLYV PYROLÝZNYCH PRODUKTOV NA VYBRANÉ VLASTNOSTI EXTENZíVNYCH STREŠNÝCH SUBSTRÁTOV
Vavrincová, L. *224*

Fyzikálna chémia
MOLEKULOVÉ DOKOVANIE NA HLAVNÚ PROTEÁZU VÍRUSU SARS-COV-2
Zajaček, D. *229*
OPTIMALIZACE METOD PRO POSOUZENí VLIVU BIOUHLU NA RŮST MODELOVÝCH ROSTLIN
Štorková, N., Kalina, M. *231*
VLIV BIOUHLU NA MIKROBIÁLNí POCHODY V PŮDĚ
Losová, A., Kalina, M. *233*
INKORPORACE MALÝCH ORGANICKÝCH HYDROFILNíCH LÁTEK DO VEZIKULÁRNíCH SYSTÉMŮ
Janoušková, V. *235*

INTERAKCE ZÁPORNĚ NABITÝCH VEZIKULÁRNíCH SYSTÉMŮ NA BÁZI IONTOVÝCH AMFIFILNíCH PÁRŮ S POLYKATIONTY
Fardová, L. *237*
TERMODYNAMICKÝ POPIS CHOVÁNí SMĚSí ZELENÝCH ROZPOUŠTĚDEL A VODY
Jeřábek, V. *239*
SPEKTROSKOPICKÉ ŠTÚDIUM LIGNíNU
Dvoranová, D., Lisý, A., Dyrčíková, Z. *241*

Chemická fyzika
PŘíPRAVA A CHARAKTERIZACE HYDROGELŮ S DIFÚZNíM GRADIENTEM
Tvrdoňová, A., Smilek, J., Zinkovska, N. *245*
STUDIUM RELAXAČNíCH VLASTNOSTí HYDROGELOVÝCH SYSTÉMŮ S VYUŽITíM REOMETRU
Obrusníková, K., Kadlec, M., Smilek, J. *247*
TEORETICKÉ ŠTÚDIUM MEĎNATÝCH KOMPLEXOV S FLAVONOIDMI
Hlinčík, A., Malček, M. *249*
STUDIUM PI-KONJUGOVANÝCH MOLEKUL VYKAZUJÍCÍ ŠTĚPENÍ SINGLETNÍHO STAVU
Sahuľ, M. *251*
MIKROSKOPIE ATOMÁRNíCH SIL POLOTUHÝCH MATERIÁLŮ
Šudáková, A., Smilek, J., Szabová, J. *253*
GRAFÉNOVÉ NANOMATERIÁLY DOPOVANÉ PRECHODNÝMI KOVMI A VODíKOVÁ ENERGIA
Müllerová, S., Malček, M. *255*
OXIDAČNO-REDUKČNÉ VLASTNOSTI MEĎNATÝCH KOMPLEXOV IMIDAZOLOM MODIFIKOVANÝCH TIOSEMIKARBAZÓNOV
Raptová, R. *257*

Chemické a biochemické inžinierstvo
VYUŽITIE TEPELNEJ INTEGRÁCIE PRÚDOV PRI SEPARÁCII ZMESI ETANOL-VODA V PRíTOMNOSTI IÓNOVEJ KVAPALINY
Graczová, E., Kotuličová, S. *261*
ENHANCED OIL RECOVERY - INJECTION WATER DESALINATION BY HIGH-TEMPERATURE ELECTRODIALYSIS
Kondáš, R., Václavík, L., Janošovský, J. *263*
ENERGETICKÁ OPTIMALIZÁCIA SKLADU ČPAVKU
Variny, M., Hoppej, D., Vali, K. *265*
ANALÝZA DVOCH VARIANTOV ZAPOJENIA DVOJSTUPŇOVÉHO SPLYŇOVANIA TUHÉHO ALTERNATíVNEHO PALIVA A EXPERIMENTÁLNA CHARAKTERIZÁCIA SUROVINY
Polakovič, M., Haydary, J. *267*

ADJUSTMENT OF FLOW PROPERTIES OF POWDER PHARMACEUTICAL EXCIPIENTS BY HIGHSHEAR GRANULATION
Macho, O., Gabrišová, L., Čierny, M., Fekete, R. *269*
EXPERIMENTÁLNY A TEORETICKÝ VÝSKUM LYOFILIZÁCIE
Krošláková, S. *270*
ANALÝZA SPOTREBY ENERGIE V PROCESE HYBRIDNEJ MEMBRÁNOVO-KRYOGÉNNEJ SEPARÁCIE VZDUCHU
Variny, M., Poláková, N. *272*
INITIAL PHASE OF ENERGY ASSESSMENT IN A SMALL ENTERPRISE
Čižmár, M., Variny, M. *274*
STUDY OF DRUG DELIVERY TO TUMORS USING ADVANCED LIPOSOMAL FORMULATIONS
Baláž, A. *276*
EKONOMICKÁ ANALÝZA NÁVRHU BIOTECHNOLOGICKEJ VÝROBY KYSELINY POLY-GAMA-GLUTÁMOVEJ
Antošová, M., Koššuthová, A. *278*
MATEMATICKÉ MODELOVANIE DVOJMEMBRÁNOVEJ DIAFILTRÁCIE
Kurák, T., Mišún, P. *280*

Mikrobiologicko-výživové aspekty a hodnotenie rizika v potravinárstve
OSLIE MLIEKO AKO ZDROJ KYSLOMLIEČNYCH BAKTÉRIí
Labačková, P. *285*
MIKROBIÁLNA KONTAMINÁCIA ROZNYCH DRUHOV MÚK NA SLOVENSKOM TRHU
Bírošová, L., Krahulcová, M., Koreneková, J. *287*
SLEDOVANIE RASTU MUCOR CIRCINELLOIDES NA SYROVOM SYNTETICKOM MÉDIU V ZÁVISLOSTI OD INKUBAČNEJ TEPLOTY
Boháčiková, A., Koňuchová, M. *289*
MONITORING OF INFLUENCE OF SUGAR SUBSTITUTION BY JERUSALEM ARTICHOKE ON NUTRITIONAL AND SENSORY PROPERTIES OF COOKIES
Kunecová, D., Mareček, J., Ivanišová, E., Šátek, M., Hlaváčová, Z. *291*
CHARAKTERIZÁCIA ZÁSTUPCOV RODU STAPHYLOCOCCUS IZOLOVANÝCH Z POTRAVíN A PROSTREDIA
Szigetiová, A. *294*
ZVÝŠENIE BEZPEČNOSTI POTRAVíN STUDENOU PLAZMOU - DEGRADÁCIA AFLATOXíNU B1
Kaliňáková, B., Hrušková, L., Bolebruchová, M. *296*

Obnoviteľné zdroje a materiály a ich využitie
DELIGNIFIKÁCIA JEDNOROČNÝCH RASTLíN POUŽITíM ZELENÝCH ROZPÚŠŤADIEL
Jablonský, M., Jančíková, V. *301*

EXTRAKCIA BREZOVEJ KORY POMOCOU CHOLíN CHLORIDU A KYSELINY MLIEČNEJ
Jablonský, M., Voleková, K. *303*
PRíPRAVA LIGNíNU PRE ENERGETICKÉ ZHODNOTENIE BIOMASY
Nadányi, R., Rudinská, D. *305*
ENERGETICKÁ HODNOTA ODPADOV Z BIOMASY
Ház, A., Lisý, A., Mencáková, L. *307*
EXTRAKCIA BIOLOGICKY ÚČINNNÝCH LÁTOK Z DREVENEJ KORY
Lisý, A., Kalanin, M. *309*
ANALYSIS AND CHEMICAL MODIFICATION OF LIGNIN STRUCTURE
Nadányi, R., Lisý, A., Dyrčíková, Z. *311*
ŠTÚDIUM BIOLOGICKÉHO ÚČINKU ZLÚČENíN PRIPRAVENÝCH EXTRAKCIOU SMREKOVEJ KORY
Smatanová, D., Nadányi, R. *313*
VPLYV LIGNíNU NA PRIEBEH SIEŤOVANIA A VLASTNOSTI KAUČUKOVÝCH ZMESí NA BÁZE NBR
Hložeková, K., Kruželák, J., Džuganová, M. *315*

Organická technológia, katalýza a petrochémia
PRíPRAVA CYKLOPENTYLMETYLÉTERU POUŽITíM HETEROGÉNNYCH KATALYZÁTOROV
Magyarová, Z., Soták, T., Hronec, M. *319*
POROVNANIE PERSPEKTíVNOSTI VÝROBY FOSíLNYCH A NEFOSíLNYCH LETECKÝCH PALíV V RAFINÉRII SLOVNAFT
Csánová, K., Dolnák, M., Gašparovičová, D. *320*
BAEYEROVA-VILLIGEROVA OXIDACE MYRTENALU A NÁSLEDNÁ HYDROLÝZA NA NOPINON
Paterová, I., Pálková, S., Gorlova, O. *322*
PYROLÝZA POLYPROPYLÉNOVÉHO PLASTOVÉHO ODPADU ZA PRíTOMNOSTI KATALYZÁTORA KLINOPTIOLITU
Peller, A., Vasilkovová, B., Horňáček, M., Hadvinová, M., Mališová, M., Mikulec, J., Hájeková, E., Ondrovič, T. *324*
PRíPRAVA ETYLTETRAHYDROFURFURYLÉTERU V PRíTOMNOSTI ZEOLITOVÝCH KATALYZÁTOROV
Soták, T., Magyarová, Z., Urbanová, R. *326*
TRANSFORMÁCIA PROPÉNU NA PRIEMYSELNE VÝZNAMNÉ OXYGENÁTY
Horváth, B., Lejková, D. *328*
HYDROGENACE 2-FENYLAKRYLOVÉ KYSELINY
Bachmaier, J. *330*
VYUŽITIE KÁVOVÉHO ODPADU NA PRODUKCIU BIODIESLA
Sater, M., Mališová, M., Horňáček, M. *332*
KATALYTICKÁ OXIDÁCIA PROPÉNU V PLYNNEJ FÁZE
Horváth, B., Kuhn, J. *334*

POROVNANIE HOMOGÉNNEJ A HETEROGENNEJ TRANSESTERIFIKÁCIE OLEJA Z ĽANIČNíKA SIATEHO (CAMELINA SATIVA)
Peller, A., Mikulec, J., Horňáček, M., Mališová, M., Hájeková, E. *335*

Potravinárska a kozmetická chémia a technológia
MOŽNOSTI KOZMETICKÝCH VÝROBKOV PRI OCHRANE KOŽE PRED ŠKODLIVINAMI ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA
Rybárik, M., Hojerová, J., Ácsová, A. *339*
ANALÝZA VYBRANÝCH LÁTOK V EXTRAKTOCH Z NECHTíKA LEKÁRSKEHO
Medveďová, K., Kreps, F. *341*
NOVÉ HYDROXYLOVANÉ CHALKÓNY S INDOLOVÝM JADROM: SYNTÉZA, CHARAKTERISTIKA A BIOLOGICKÁ AKTIVITA
Ksiažek, M., Kudličková, Z., Michalková, R. *343*
ANTIOXIDAČNÝ POTENCIÁL NOVÝCH UDRŽATEĽNÝCH DRUHOV KAROTENOIDOV
Hojerová, J., Ácsová, A., Ďurčová, D. *345*
VYUŽITIE ADITíV NA ÚPRAVU KVALITY RAŽNÉHO PEČIVA
Varga, B., Lauková, M. *348*
POTENCIÁLNE VYUŽITIE QUINOA V POTRAVINÁRSKOM PRIEMYSLE
Holkovičová, T., Kohajdová, Z., Sekretár, S. *350*
FOTOPROTEKTíVNE ÚČINKY C-GLYKOZIDOV - ZELENÁ CHÉMIA V KOZMETIKE
Martiniaková, S., Ácsová, A., Lesná, S. *352*

Riadenie procesov podporené informačnými technológiami
NÁVRH PREDIKTíVNEHO RIADENIA POMOCOU DISTRIBUOVANEJ OPTIMALIZÁCIE PRE PROCESY CHEMICKÉHO PRIEMYSLU
Pavlovičová, E. *357*
DYNAMIC OPTIMIZATION OF A DRONE FLIGHT PROFILE
Fáber, R. *358*
STORY OF SOLAR PANEL NO. 1.6.7 - PRACTICAL APPROACH TO ANOMALY DETECTION
Wadinger, M. *360*
HABITUATING DYNAMIC MATRIX CONTROLLER
Grelewicz, P. *362*
ODHAD HODNOTY UMELECKÝCH DIEL NEURÓNOVOU SIEŤOU
Valábek, P. *364*
AUTOMATIZÁCIA V PESTOVANí RASTLíN
Nguyen Hai, T. *365*
HEURISTICKÉ A DETERMINISTICKÉ NUMERICKÉ METÓDY NA RIEŠENIE MPC
Puk, J. *366*

VYUŽITIE VŠESMEROVÝCH KOLIES PRI PROGRAMOVANí ROBOTICKÉHO VOZIDLA S ESP32
Špaková, M. *368*
MODELOVANIE LABORATÓRNEJ DESTILAČNEJ KOLÓNY V GPROMS MODELBUILDER
Mészárosová, T. *369*

Technológie ochrany životného prostredia
POROVNANIE SPOSOBOV SPRACOVANIA ČISTIARENSKÝCH KALOV Z HĽADISKA MATERIÁLOVEJ A ENERGETICKEJ BILANCIE
Hutňan, M., Tomka, M. *373*
ODSTRAŇOVANIE KARDIOVASKULÁRNYCH LIEČIV NA ČISTIARNI ODPADOVÝCH VOD V NITRE
Černáková, L., Varjúová, D., Bodík, I. *375*
VPLYV VYBRANÝCH PARAMETROV NA ZRÁŽANIE SULFIDOV V PRÍTOMNOSTI FOSFOREČNANOV
Lukáč, T., Imreová, Z., Kožárová, B. *377*
VLIV BIOUHLU NA FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY PŮDY
Smilek, J., Polášková, N. *379*
VPLYV PREVÁDZKOVÝCH PODMIENOK ČOV NA VZNIKNUTÉ ZRAZENINY SULFIDU ŽELEZNATÉHO V KANALIZAČNOM SYSTÉME
Drtil, M., Imreová, Z., Kožárová, B., Karlovská, I. *381*
ELEKTROCHEMICKÁ ELIMINÁCIA PARACETAMOLU V ODPADOVÝCH VODÁCH
Porteleky, A. *383*
SATURATION OF GAC WITH FLUFENAMIC ACID IN THE ADSORPTION COLUMN AND IMPREGNATION OF GAC USING ION LIQUID
Matějícek, P. *385*

Posterová sekcia - stredoškolskí účastníci
LABORATÓRNA PRíPRAVA GLYCEROLU AKO VEDĽAJŠIEHO PRODUKTU PRI VÝROBE BIOPALíV
Blaško, O. *389*
ODSTRAŇOVANIE SFARBENIA Z ODPADOVÝCH VOD CELULÓZO-PAPIERENSKÉHO PRIEMYSLU PROCESOM ADSORPCIE
Berkešová, B., Zakhar, R. *391*
VÝSKYT ŤAŽKÝCH KOVOV A PCB LÁTOK V LOKALITE ODKALISKA POŠA A MOŽNOSTI ICH ODSTRAŇOVANIA SORPČNÝMI PROCESMI
Zakhar, R., Jabczun, J., Kanderka, A. *393*
ODSTRAŇOVANIE ARZÉNU Z VODY SORPČNÝMI MATERIÁLMI
Kovácsová, H., Zakhar, R. *395*

Analytická chémia

OPTIMALIZÁCIA PODMIENOK CHIRÁLNEJ SEPARÁCIE BIOLOGICKY AKTÍVNYCH LÁTOK APLIKOVANÝCH PRI PET-CT VYŠETRENIACH

Bc. Simona Tothová

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4
Biont, a.s., Karloveská 63, 842 29 Bratislava 4

simonatothova98@gmail.com

Úvod

21. storočie je častokrát označované ako storočie onkologických ochorení. Nádorové ochorenia sú po chorobách obehovej sústavy 2. najčastejšou príčinou úmrtí aj na Slovensku. Prognóza pacienta so zhubným nádorom závisí predovšetkým od včasného záchytu ochorenia. Aplikácia a neustály vývoj nových rádiofarmák pre pozitrónovú emisnú tomografiu (PET) vytvára efektívny nástroj pre včasnú diagnostiku nádorových ochorení. Moderné diagnostické zobrazovacie technológie poskytujú schopnosť rozlíšiť tkanivá až do milimetra [1]. Táto technika je založená na detekcii rádioaktivity emitovanej po vstreknutí malého množstva rádioaktívneho značkovača do periférnej žily. Jedným z klinických použití je rozlíšenie medzi benígnymi a malígnymi nádormi. K ďalším aplikáciám PET patrí aj sledovanie prietoku krvi a spotreby kyslíka v rôznych častiach mozgu [2]. Nakoľko rádiofarmaká sú zaradené do skupiny parenterálnych liekov, na ich kvalitu sú kladené vysoké nároky v súlade s platným Európskym liekopisom. Pri určovaní jednotlivých parametrov kvality sa aplikujú jednoduchšie (TLC) a komplexnejšie (HPLC) separačné metódy. Okrem všeobecných požiadaviek kladených pre analytické metódy, pri analýze PET rádiofarmák vyvstáva aj ďalší rozhodujúci faktor – časová efektivita (keďže aplikované nuklidy sa vyznačujú krátkym polčasom rozpadu (^{18}F-110 minút, ^{11}C-20 minút, ^{68}Ga-68 minút). Najrozšírenejším rádiofarmakom používaným v PET je 2-fluorodeoxy-D-glukóza (^{18}F-FDG) [3]. Hoci ^{18}F-FDG je najčastejšie používaným indikátorom pre pozitrónovú emisnú tomografiu v onkológii, v dôsledku vysokej rýchlosti metabolizmu glukózy v normálnom mozgovom tkanive je ťažké odlíšiť gliómové tkanivo od normálneho mozgového tkaniva. Najčastejšie požívanou aminokyselinou na zobrazovanie mozgového nádoru je ^{11}C-metyl-L-metionín. Jeho analógom sa stal O-(2-(18F)fluoroetyl)-L-tyrozin, ktorý je označený ^{18}F s dlhším časom polpremeny, čo je vhodnejšie na bežné klinické aplikácie. Ďalšou významnou rádioaktívne značenou aminokyselinou je fluoroDOPA, ktorá je najčastejšie používaným rádioaktívnym indikátorom na štúdium zakončení striatálnych dopaminergných nervov pri Parkinsonovej chorobe [4]. Biologicky aktívne molekuly majú jednu spoločnú vlastnosť – chiralitu, čo ovplyvňuje aj ich vychytávanie v cieľových orgánoch. Pri ich aplikácii pri PET vyšetreniach sú požadované rádiofarmaká vo vysokej enantiomérnej čistote, aby sa získali obrazy vysokej kvality a tým sa zabezpečila presná lokalizácia nádoru. Cieľom tejto práce je optimalizácia podmienok separácie účinných látok vybraných rádiofarmák pomocou vysokoúčinnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) tak, aby bolo možné v rámci jednej metódy účinne odseparovať enantiomérne formy ^{18}F-

FET (O-(2-(18F)fluóroetyl)-L-tyrozín), ^{11}C-MET (L-[metyl-11C]metionín) a ^{18}F-DOPA (6-(^{18}F)fluoro-L-DOPA).

Experimentálna časť

Na separáciu cieľových analytov sa použila vysokoúčinná chromatografia (HPLC) Agilent 1260 Infinity II s UV/DAD detekciou a využitím analytickej kolóny s chemicky viazaným chirálnym selektorom (teikoplanín) Chirobiotic T 250x4,6 mm, 5µm. Cieľové analyty sa aplikovali ako pracovné roztoky pripravené vo fosfátovým pufrom tlmenom fyziologickom roztoku (PBS) s koncentráciou 25 µg/ml, v enantiomérne čistom a aj v zmesovom (D-, L-) roztoku. Mobilnou fázou bol roztok metanolu vo vode v rôznych objemových pomeroch. Prietoková rýchlosť bola optimalizovaná v rozsahu 0,4-1,0 ml/min. Detekcia separovaných látok prebiehala štandardne pri 210 a 225 nm, pre zvýšenie selektivity sa použila vlnová dĺžka 285 nm. Separácia prebiehala pri teplote kolóny 25 °C. Objem vzorky dávkovaný na kolónu bol nastavený na 10 µl.

Výsledky, záver

Chromatogramy získané zo separácie cieľových analytov pri rôznych nastavených pomeroch obsahu metanolu v mobilnej fáze a rýchlosti prietoku cez kolónu sa vyhodnocovali pomocou chromatografických charakteristík – retenčný čas, kapacitný faktor, selektivita a rozlišovací faktor. Získané údaje sa spracovali graficky ako závislosti vybraných charakteristík od obsahu metanolu v mobilnej fáze. Všetky cieľové analyty boli od seba odseparované už pri obsahu 60 obj.% metanolu a separácia sa zhoršovala pri vysokých obsahoch rozpúšťadla. Z hodnotenia experimentálnych podmienok vyplynulo 70 obj.% metanolu ako optimum. Pre vplyv prietokovej rýchlosti mobilnej fázy na účinnosť separácie bol získaný optimálny výsledok 0,7 ml/min. Keďže pozitrónovo-emisné rádionuklidy sa vyznačujú krátkou dobou polpremeny, ďalším faktorom pri hodnotení metódy bolo trvanie analýzy. Za optimalizovaných podmienok úplná separácia testovaných rádiofarmák bola dosiahnutá do 12 minút, čo je aj vzhľadom na dobu polpremeny izotopu ^{11}C efektívny výsledok.

Literatúra

[1] IAEA, Cancer diagnosis. [Online].[Citované, 7.10.2021]. Dostupné na: <https://www.iaea.org/topics/cancer-diagnosis >

[2] Berger, A., 2003, How does it work? Positron emission tomography. *BMJ (Clinical research ed.)* vol. 326,7404 (2003): 1449. doi:10.1136/bmj.326.7404.1449

[3] Kawada, K., et al., 2016, Mechanisms underlying ^{18}F-fluorodeoxyglucose accumulation in colorectal cancer. *World journal of radiology* vol. 8,11 (2016): 880-886. doi:10.4329/wjr.v8.i11.880

[4] Langen J. K. et al., 2017, Imaging of amino acid transport in brain tumours: Positron emission tomography with O-(2-[18F]fluoroethyl)-L-tyrosine (FET), Methods, Volume 130, 2017, Pages 124-134, ISSN 1046-2023, https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2017.05.019.

MORFOLOGICKÉ A ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI BÓROM DOPOVANÝCH DIAMANTOVÝCH ELEKTRÓD MODIFIKOVANÝCH NANOČASTICAMI ZLATA A MOŽNOSTI ICH VYUŽITIA V ELEKTROCHEMICKEJ ANALÝZE

Miroslava Štefčáková[a], Olha Sarakhman[a], Pavol Michniak[b], Marian Vojs[b], Ľubomír Švorc[a]

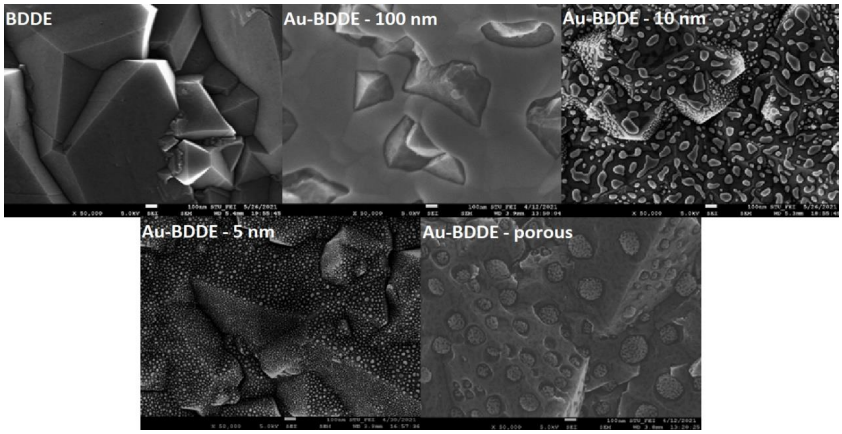
[a]Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
[b]Ústav elektroniky a fotoniky, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

miroslava.stefcakova@gmail.com

Elektrochemické senzory ponúkajú v posledných desaťročiach významný prínos ako perspektívne a biokompatibilné analytické prostriedky vhodné pre rôzne aplikácie vďaka možnosti miniaturizácie, nízkym nákladom a vysokej citlivosti. Na výrobu elektrochemických senzorov sa používa široká škála rôznych materiálov, ako napr. grafit, zlato, sklovitý uhlík a uhlíková pasta. Nevýhodou týchto elektródových materiálov je nízka odolnosť voči pasivácii povrchu a častokrát úzky pracovný rozsah potenciálov. Z týchto dôvodov je súčasný výskum vedcov orientovaný na vývoj nových a perspektívnych materiálov pre výrobu robustných elektrochemických senzorov. Bórom dopovaná diamantová elektróda (BDDE) sa v tejto súvislosti využíva pomerne často vďaka svojím vynikajúcim elektrochemickým vlastnostiam, ako sú široký rozsah pracovných potenciálov, nízky kapacitný prúd, dlhá životnosť a chemická, mechanická a biologická odolnosť, ktoré prirodzene vyplývajú z sp^3 usporiadania atómov uhlíka v štruktúre diamantu [1,2]. Tieto vlastnosti predurčujú BDDE na využitie ako citlivé a spoľahlivé elektrochemické senzory pri stanovení rozmanitých biologicky aktívnych látok významných z hľadiska ochrany ľudského zdravia, kontroly kvality potravín a environmentálnej analýzy [3]. BDDE sa tiež javí ako vynikajúci materiál pre substrát na rozličné chemické modifikácie a následné aplikácie v senzorike. Za posledné dve desaťročia pútajú značnú pozornosť BDDE modifikované rôznymi nanomateriálmi (napr. nanočasticami zlata a striebra, uhlíkovými nanorúrkami, kvantovými bodkami a iné). Tie nachádzajú sľubné uplatnenie v rozličných oblastiach výskumu, predovšetkým však ako elektrochemické senzory, vďaka ich priaznivým vlastnostiam ako sú [4,5]:

1. Väčšia elektroaktívna plocha pre urýchlenie elektrochemickej reakcie;
2. Schopnosť adsorpcie analytov na povrchu elektródy;
3. Vyššia citlivosť stanovenia;
4. Lepšia selektivita stanovenia.

V predkladanej práci bola uskutočnená charakterizácia laboratórne vyrobených bórom dopovaných diamantových elektród modifikovaných nanočasticami zlata (Au-BDDE), ktoré mali rôznu veľkosť častíc Au (5 nm, 10 nm, 100 nm) a porézneho materiálu BDDE na báze Au. Veľkosť častíc Au (morfológia) bola študovaná pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM), pričom príslušné záznamy sú znázornené na Obr. 1.



Obr. 1 SEM záznamy nemodifikovanej BDD a Au-BDDE s rôznou veľkosťou častíc Au

Na vyhodnotenie elektrochemickej výkonnosti testovaných Au-BDD elektródových povrchov sa sledovali cyklické voltampérogramy reverzibilného redoxného páru $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ (prenos elektrónov vo vonkajšej sfére). Boli určené základné parametre ako reverzibilita reakcie (pomer I_{pa}/I_{pc}, rozdiel potenciálových maxím oxidačného a redukčného píku ΔE_p), elektrochemicky aktívny povrch a heterogénna rýchlostná konštanta k_{app}. Okrem toho bol sledovaný vplyv morfológie na pracovný potenciálový rozsah elektród vo vodných roztokoch niekoľkých základných elektrolytov bežne používaných pri elektrochemických analýzach. Jednalo sa o Brittonov-Robinsonov (BR) pufor v celej škále pH od 2 do 12 a 0,1 M KCl. Na záver bola charakterizovaná použiteľnosť daných elektród pre stanovenie modelovej zlúčeniny, neurotransmitéru dopamín v prostredí BR pufra (pH 7) pulzovými technikami, ako je diferenčná pulzová voltampérometria (DPV) a štvorcovovlnová voltampérometria (SWV). Pre stanovenie dopamínu boli v prípade každej elektródy vypočítané základné validačné parametre.

Poďakovanie

Autori ďakujú za podporu Vedeckej grantovej agentúre VEGA MŠ SR a SAV (projekt č. 1/0159/20) a Operačnému programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: „Strategický výskum v oblasti SMART monitoringu, liečby a preventívnej ochrany pred koronavírusom (SARS-CoV-2)", Kód ITMS2014+: NFP313011ASS8, spolufinancovanému zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Sarakhman, O.; Švorc, Ľ.; *Crit. Rev. Anal. Chem*. **2020**, 1-23, In Press. DOI: 10.1080/10408347.2020.1828028.

[2] Mordačíková, E.; Vojs, M.; Grabicová, K.; Marton, M.; Michniak, P.; Řeháček, V.; Bořík, A.; Grabic, R.; Bruncko, J.; Mackuľak, T.; Vojs Staňová, A.; *J. Electroanal. Chem*. **2020**, 114007, 862

[3] Sarakhman, O.; Dubenska, L.; Švorc, Ľ.; *J. Electroanal. Chem*. **2020**, 113759, 858

[4] Svítková, J.; Ignat, T.; Švorc, Ľ.;, Labuda, J.; Barek, J.; *Crit. Rev. Anal. Chem*. **2016**, 46, 248

[5] Iftikhar, T.; Asif, M.; Aziz, A.; Ashraf, G.; Jun, S.; Li, G.; Liu, H.; *Trends Environ. Anal. Chem*. **2021**, e00138, 31

ŠTÚDIUM RÔZNYCH PRÍSTUPOV K EXTRAKCII REZÍDUÍ PESTICÍDOV Z VČELÍCH PRODUKTOV

Ivana Blažková, Ján Hrouzek, Katarína Rusiňáková, Agneša Szarka, Svetlana Hrouzková

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

xblazkova@stuba.sk

Úvod

Pesticídy patria do skupiny chemických látok, ktoré zabezpečujú ochranu rastlín, ničenie škodcov a predchádzanie nepriaznivým činiteľom, teda nežiaducim mikroorganizmom, živočíchom alebo rastlinám počas výroby, skladovania, či následného transportu produktov. Medzi pozitívne dopady používania pesticídov patrí zvýšená kvalita produktov. Použitie pesticídov má okrem pozitívnych dopadov aj negatívne následky, kedy sa do životného prostredia dostávajú nežiaduce látky, ktoré môžu spôsobiť kontamináciu vody, pôdy, ovzdušia ale aj živočíchov prostredníctvom kontaminovanej rastlinnej stravy [1].

Propolis je vedľajší produkt včiel, z ktorého sa získava propolisová tinktúra spracovaním surového propolisu pomocou premývania vodou a odstraňovania voskov rozpúšťaním živice v etanole a následnou filtráciou na oddelenie nerozpustných voskov od zvyškov. Vďaka svojim antibakteriálnym, protizápalovým, fungicídnym a protirakovinovým vlastnostiam je často používaný vo farmaceutickom a potravinárskom priemysle. Dnes je propolis široko používaný aj ako doplnok stravy. Rezíduá pesticídov sa do propolisu môžu dostať z dvoch hlavných zdrojov. Najčastejšie ide o kontamináciu z poľnohospodárskych činností alebo kontamináciu zapríčinenú aplikáciou pesticídov do úľov na zneškodnenie parazitov. Z dôvodu zvýšenej spotreby propolisu je nutná častejšia kontrola tinktúr alebo iných včelích produktov, avšak stanovenie rezíduí pesticídov v propolisových tinktúrach predstavuje výzvu kvôli veľmi komplexnému zloženiu matrice. Z tohto dôvodu je čistenie extraktu tinktúry náročné a je nutné zvoliť vhodné podmienky extrakcie a prečistenia extraktu tak, aby sme minimalizovali matricové efekty. Cieľom tejto štúdie bolo preštudovať viaceré spôsoby úpravy vzorky aplikovaných v rámci analytickej metódy na stanovenie rezíduí pesticídov vo vzorkách propolisových tinktúr [2].

Experimentálna časť

Vzorky propolisových tinktúr boli zakúpené v lekárni (Fitotéka, Slovenská republika). Na extrakciu a prečistenie zložitej matrice vzorky sme zvolili metódu QuEChERS (Quick (rýchly), Easy (jednoduchý), Cheap (lacný), Effective (účinný), Rugged (robustný) a Safe (bezpečný)) s použitím rôznych druhov sorbentov. Zvolili sme päť spôsobov prečistenia s rôznymi druhmi sorbentov. Pri prvom spôsobe sa použili sorbenty $MgSO_4$, NaCl, GCB (grafitizovaný uhlík), PSA (primárny sekundárny amín) a C18 (silikagél modifikovaný oktadecylsilánom), pri druhom spôsobe $MgSO_4$, NaCl, PSA a C18, pri treťom spôsobe $MgSO_4$, NaCl a EMR-lipid („Enhanced Matrix Removal“), pri štvrtom spôsobe $MgSO_4$, NaCl, PSA a Florisil a pri piatom spôsobe $MgSO_4$, NaCl, PSA, C18 a Florisil.

Na analýzu extraktov sa použil plynový chromatograf 6890N (Agilent Technologies, USA) s hmotnostným spektrometrom (5975 Agilent Technologies, USA). Separácia sa uskutočnila na

kremennej kapilárnej kolóne CP-Sil 8 CB-MS (15 m x 0,15 mm x 0,15 μm) (Agilent Technologies, Holandsko) so stacionárnou fázou tvorenou z 95 % dimetylsiloxánu a 5 % difenylu. Ako nosný plyn sa použilo hélium (He, 5.0; Linde Technoplyn; Bratislava, Slovenská republika). Dávkovaný objem bol 2 μl a použil sa PTV dávkovač (dávkovač s programovanou teplotou vyparovania). Hmotnostné spektrá sa získali pri 70 eV a v režime skenovania sa monitorovali ióny od 50 do 550 m/z. Pre metódu SIM (monitorovanie vybraných iónov) sa vybrali kvantifikačné a kvalifikačné ióny pre všetky sledované pesticídy.

Výsledky a diskusia

Zoznam pesticídov pre danú štúdiu sa vyberal na základe predchádzajúcej štúdie stanovenia rezíduí pesticídov vo vzorkách včiel a peľu, a teda ich prítomnosť sa mohla predpokladať aj v iných včelích produktoch. Adoptovali sme chromatografické a detekčné podmienky podľa vybavenia inštrumentácie a použitých rozpúšťadiel. Na extrakciu a prečistenie matrice sa testovali viaceré spôsoby. Pri každom spôsobe sa sorbenty vybrali tak, aby sa matrica komplexne prečistila od nežiaducich zložiek ako sú tuky, cukry a farbivá. Zistili sa výťažnosti pesticídov pre rôzne spôsoby úpravy vzorky. Akceptovateľnými výťažnosťami sa rozumejú hodnoty v rozmedzí 70 - 120 %. Na základe získaných údajov sme vyhodnotili piaty spôsob čistenia extraktu s použitím sorbentov $MgSO_4$, NaCl, PSA, C18 a Florisilu ako najúčinnejší spôsob z uvedených študovaných spôsobov prečistenia extraktu.

Záver

Hlavným cieľom štúdie bolo vyvinúť vhodnú metódu extrakcie pesticídov zo vzorky v prítomnosti komplikovanej matrice propolisovej tinktúry a preštudovať rôzne spôsoby prečistenia extraktov. Najvyššiu mieru prečistenia extraktu sme doteraz zaznamenali aplikáciou metódy QuEChERS s použitím kombinácie sorbentov a solí $MgSO_4$, NaCl, PSA, C18 a Florisilu.

Poďakovanie
Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-19-0149 a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV na základe projektu VEGA č. 1/0412/20.

Literatúra

[1] Blažková, I. Možnosti stanovenia rezíduí pesticídov v detskej výžive s využitím plynovej chromatografie v kombinácii s vhodnou úpravou vzorky. Bakalárska práca. **2020**, 1-53.

[2] Pérez-Parada, A.; Colazzo, M.; Besil, N.; Geis-Asteggiante, L.; Rey, F.; Heinzen, H. J. Chromatogr. A **2011**, 1218, 5852-5857.

IZOLÁCIA NITROAROMATICKÝCH LÁTOK ZO VZORIEK VÔD S VYUŽITÍM EXTRAKČNEJ TECHNIKY MEPS

Tímea Lelkesová, Iveta Bitterová, Senad Okanovič, Tamara Pócsová, Svetlana Hrouzková

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

t.lelkes@azet.sk

Úvod

Nitrolátky, ako sú izoméry nitrotoluénu, izoméry dinitrotoluénu, trinitrotoluén, trinitrofenyl-N-metylnitramín, cyklotetrametyléntetranitramín, 1,3,5-cyklotrimetyléntrinitramín, sú široko používané v obranných a priemyselných aplikáciách [1]. Vo veľkej miere sa používajú aj v chemickom priemysle na výrobu výbušnín, farbív, plastov a náterov. Dnes sa väčšinou uvoľňujú do životného prostredia prostredníctvom odpadových vôd, ale aj so zvyšujúcou sa frekvenciou realizácie vojenských a teroristických aktivít [2, 3]. Medzi ďalšie zdroje kontaminácie patrili obe svetové vojny, v ktorých použité výbušniny spôsobili vážne následky pre kvalitu životného prostredia [4]. Zvyšky vybuchnutých a aj nevybuchnutých bômb sa vyskytujú po svete ako environmentálne záťaže, ktoré sa postupne môžu uvoľniť a kontaminovať pôdu, vodu, ale aj potravinový reťazec, čo predstavuje hrozbu pre zdravie ľudí a pre celý ekosystém [2, 5].

Plynová chromatografia v spojení s detektorom elektrónového záchytu (ECD) je výhodná analytická metóda na identifikáciu a stanovenie látok kvôli vysokej citlivosti, selektivite a rozlíšeniu mnohozložkových zmesí. Výber vhodnej extrakčnej techniky je tiež nevyhnutnou súčasťou účinnej analýzy [3].

Perspektívnou alternatívou klasických extrakčných techník ako je extrakcia kvapalina-kvapalina alebo extrakcia tuhou fázou je technika mikroextrakcia sorbentom naplneným v striekačke (MEPS) [6]. MEPS je založená na miniaturizácii konvenčnej techniky extrakcie na tuhej fáze s použitím mikrostriekačky ako extrakčného zariadenia obsahujúceho vhodný tuhý sorpčný materiál. Táto technika je založená na viacnásobných extrakciách, pri ktorých vzorka preteká cez sorbent umiestnený v malej patróne v ihle mikrostriekačky. Veľkosť častíc musí byť čo najmenšia, aby sa urýchlil prenos analytov z matrice vzorky do fázy sorbentu. Pomocou MEPS môžeme pracovať s objemami extrakčného činidla od 10 do 100 µL [6, 7, 8].

Cieľom práce bolo zistenie vhodných vybraných extrakčných podmienok, čiže zistenie objemu vzorky, vhodného rozpúšťadla na elúciu analytov a objemu elučného rozpúšťadla.

Experimentálna časť

Analýza sa realizovala na plynovom chromatografe typu HP 6890N (Agilent Technologies, USA), ktorý je vybavený automatickým dávkovačom (7683 Series Injector, Agilent Technologies, USA). Injektor typu split/splitless pracoval v móde splitless. Na dávkovanie sa použila 10 µL (Agilent Technologies, USA) striekačka, s ktorou sa dávkoval 1 µL extraktu. Chromatograf je vybavený kolónou CP-SiL 8 CB (95 % dimetyl-5 % fenyl siloxánovou) s rozmermi 15 m x 0,15 mm I.D. x 0,15 µm, spojenou s deaktivovanou predkolónou (1 m x 0,32 mm I.D.) (Agilent Technologies, USA). Ako nosný plyn sa použil H_2 (5.0 Linde Technoplyn; Bratislava, Slovenská republika) s konštantným prietokom. Plynový chromatograf je spojený s mikro detektorom

elektrónového záchytu (μECD), pri ktorom sa ako prídavný plyn použil N_2 (5.0 Linde Technoplyn; Bratislava, Slovenská republika).

Na kondicionovanie sorbentu sa použilo 50 μL metanolu a 50 μL deionizovanej vody. Kondicionovanie mikrostriekačky sa opakovalo päťkrát. Vzorka sa aplikovala v objeme 4x60 μL, po nanesení vzorky sa sorbent sušil 5x100 μL vzduchu a na elúciu sa použil toluén v objeme 30 μL. Na extrakciu sa použila 100 μL striekačka (100R-CTC-MEPS, SGE Analytical Science, Melbourne, Austrália), ktorá bola naplnená sorbentom C18 (silikagél modifikovaný oktadecylsilánom).

Výsledky a diskusia

Použila sa technika MEPS na izoláciu a zakoncentrovanie 12 vybraných nitrolátok zo vzoriek environmentálnych vôd. Separácia nitrolátok sa uskutočnila použitím GC-μECD. Na extrakciu sa využila technika „draw-discard mode“. Pri použití techniky MEPS majú významný vplyv na účinnosť metódy nasledovné parametre: objem vzorky, počet extrakčných krokov, typ a objem elučného rozpúšťadla. Predložená práca bola zameraná na výber vhodných extrakčných parametrov. Výberom objemu extrakčného činidla sme minimalizovali možnosť prieniku analytov cez sorbent do odpadu. Pri objeme extrahovadla 30 μL sme získali uspokojivé výťažnosti nitrolátok.

Na určenie vhodného objemu nasávanej vzorky sa testovali rôzne objemy v intervale 20 – 280 μL. Ako najvhodnejší objem vzorky sa zvolil objem 100 μL.

Záver

Separácia a detekcia nitrozlúčenín sa vykonala pomocou GC-μECD. Zameriavali sme sa na látky, u ktorých sa predpokladá nelegálne zneužitie. Na zakoncentrovanie nitrolátok sa použila technika MEPS, ktorá sa javí ako vhodná metóda na ich extrakciu. Po optimalizácii všetkých extrakčných parametrov bude metóda aplikovaná na analýzu reálnej vzorky vody.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-19-0149 a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV na základe projektu VEGA č. 1/0412/20.

Literatúra

[1] Bhosale, K. V.; Chana, K. H.; Kamble, P. S.; Kulkarni, S. P. J. Water Process. Eng., **2019**, 32, 100925.
[2] Li, J.; Zhou, Q.; Li, M.; Liu, Y.; Song, Q. J. Environ. Sci., **2021**, 103, 69-79.
[3] Yan, X.; Ma, X.; Zhong, D.; Li, Y.; Wu, D. J. Chromatogr. A, **2020**, 1624, 461193.
[4] Chatterjee, S.; Deb, U.; Datta, S.; Walther, C.; Gupta, D. K. Chemosphere, **2017**, 184, 438-451.
[5] Dawidyiuk, B.; Newala, J.; Diedzic, D.; Gordon, D.; Popiel, S. Anal. Methods, **2018**, 10, 5188.
[6] Páleníková, A.; Hrouzková, S. Monatsh. Chem., **2014**, 145, 537-549.
[7] Szarka, A.; Hrouzková, S.; Deszatová, T.; Zichová, S. S. Fresenius Environ. Bull., **2017**, 26, 4, 2665-2672.
[8] Dhingra, G.; Bansal, P.; Dhingra, N.; Rani, S.; Malik, A. K. J. Sep. Sci., **2018**, 41, 639-347.

VYUŽITIE VSÁDZKOVEJ INJEKČNEJ ANALÝZY NA STANOVENIE VYBRANÝCH ZLOŽIEK V POTRAVINÁCH

Ivana Matúšková, Marek Haššo, Soňa Kufová, Ľubomír Švorc

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

imatuskova1827@gmail.com

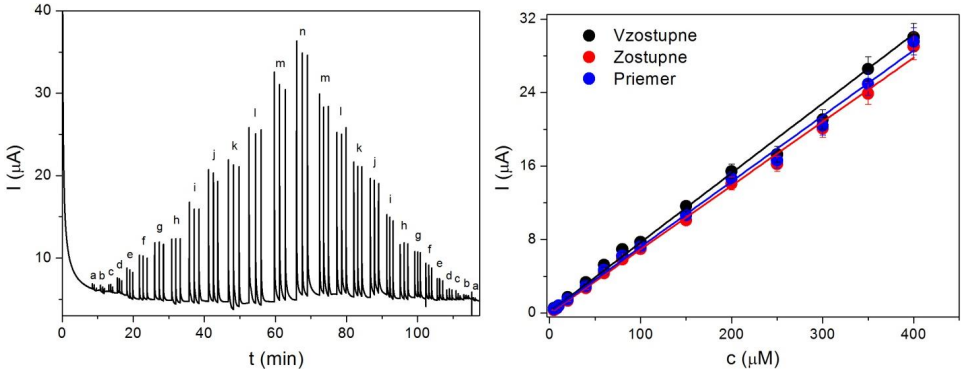
Rýchlo, lacno a presne. To sú hlavné požiadavky, s ktorými sa v súčasnosti stretávame čoraz častejšie v každom priemyselnom odvetví. Dosiahnutie týchto požiadaviek v analytickej chémii je možné predovšetkým pomocou chromatografických metód. Vhodnou alternatívou ku chromatografickým metódam sú vo veľa prípadoch cenovo dostupnejšie elektroanalytické metódy, ktoré sú schopné do určitej miery týmto požiadavkám vyhovieť. Ďalším dôležitým parametrom, na ktorý sa v súčasnej dobe kladie čoraz väčšia pozornosť je automatizácia, ako aj možnosť vykonávania analýzy menej kvalifikovanými pracovníkmi. Tieto aspekty umožňujú práve automatizované analytické systémy, medzi ktoré sa zaraďuje aj vsádzková injekčná analýza (BIA, z anglického názvu *Batch Injection Analysis*) [1, 2]. BIA systém v spojení s elektrochemickou detekciou poskytuje vysoké prúdové odozvy už pri malých dávkovaných objemoch vzorky, čo umožňuje miniaturizáciu celého meracieho systému. Práve miniaturizáciou prístrojového vybavenia sa spĺňa podmienka ekonomickej, ale zároveň aj ekologickej nenáročnosti. Menším objemom chemických látok využívaných pri analýze sa vyprodukuje výrazne nižšie množstvo odpadu, čo je v súlade s princípmi tzv. „zelenej analytickej chémie“ (*Green Analytical Chemistry*) [3]. BIA je založená na vstrekovaní malého objemu vzorky zo špičky automatickej pipety do tesnej blízkosti pracovnej elektródy, ktorá je ponorená v roztoku základného elektrolytu neobsahujúceho sledovaný analyt. Pri dávkovaní sa vytvorí zóna, ktorá sa rozptýli pri transporte k pracovnej elektróde reprodukovateľným spôsobom. Výsledkom je odozva detektora vo forme píku s následným veľmi rýchlym návratom signálu na základnú líniu [4]. BIA systémy prešli mnohými aktualizáciami, vďaka ktorým sa znížil dávkovaný objem, zvýšila sa rýchlosť analýzy, zautomatizovalo sa dávkovanie vzoriek a rozšírilo sa spektrum stanovovaných látok. Vďaka miniaturizácii je tiež možné realizovať analýzy priamo na vyžadovanom mieste [5].

Príspevok popisuje vývoj novej automatizovanej elektroanalytickej metódy na presné a rýchle stanovenie látok zo skupiny xantínových alkaloidov ako sú teobromín a kofeín, použitím BIA s ampérometrickou detekciou. Teobromín je dimetylxantínový alkaloid, ktorý je prítomný vo vysokých množstvách v kakaových bôboch a produktoch z nich vyrobených, ako sú kakao a čokoláda. Kofeín je rastlinný alkaloid s typickou horkou chuťou nachádzajúci sa predovšetkým v káve, v čaji ale aj v energetických nápojoch. Je tiež silným stimulantom centrálnej nervovej sústavy.

Cieľom práce bolo:

a) štúdium elektrochemického správania xantínových alkaloidov (teobromín) na sieťotlačenej elektróde zo sklovitého uhlíka (SPGCE, z anglického názvu *screen-printed glassy carbon electrode*) v stacionárnom systéme pomocou cyklickej voltampérometrie,
b) nájsť vhodné experimentálne podmienky pre BIA systém (voľba detekčného potenciálu, vplyv rýchlosti dávkovania a objemu dávkovanej vzorky na prúdovú odozvu),
c) zostrojiť kalibračnú závislosť a validovať metódu,
d) zhodnotiť vplyv potenciálnych interferentov (selektivita metódy),
e) aplikovať metódu na analýzu reálnych vzoriek.

Štúdiom roztoku teobromínu v Brittonovom-Robinsonovom pufri v rozmedzí pH od 2 po 12 cyklickou voltampérometriou sa určilo pH 2 ako najvhodnejšie prostredie na elektrochemickú oxidáciu teobromínu. V procese hľadania vhodných experimentálnych podmienok pre BIA systém sa ako vhodný detekčný potenciál zvolilo +1,1 V, rýchlosť dávkovania bola pri stupni 6 a objem dávkovaného roztoku bol 100 µL. V ďalšom kroku sa pristúpilo k zostrojeniu kalibračnej závislosti v rozsahu koncentračných hladín teobromínu od 5 do 400 µM (Obr. 1). Pred analýzou reálnych vzoriek bolo nevyhnutné posúdiť vplyv interferentov, a to postupným dávkovaním štandardných roztokov daných interferentov ako aj zmesných štandardných roztokov 10 µM teobromínu a príslušného interferentu v koncentračných pomeroch 1:1, 1:5 a 1:10. Pri sacharóze a glukóze sa pri potenciáli +1,1 V pozoroval pokles pôvodnej prúdovej odozvy teobromínu o 30%. Kofeín ako interferent výrazne ovplyvňoval pôvodný signál teobromínu, pričom dochádzalo pri vzájomnom koncentračnom pomere 1:1 k nárastu pôvodnej odozvy o 60%, čo je dôsledok veľmi blízkeho potenciálu maxima píkov týchto látok. Tento nežiaduci príspevok by bolo možné odstrániť voľbou nižšieho detekčného potenciálu, pri ktorom by už nedochádzalo k oxidácii kofeínu, ale zároveň by ešte prebiehala oxidácia teobromínu. Túto skutočnosť by bolo následne možné využiť aj na simultánne stanovenie týchto štruktúrne príbuzných xantínových alkaloidov. Vyvinutá metóda bude aplikovaná pre rýchlu a spoľahlivú analýzu čokoládových výrobkov.



Obr. 1 – BIA amperometrický záznam kalibračných roztokov teobromínu v rozmedzí koncentrácií od 5 do 400 µM (a → n) v Brittonovom-Robinsonovom pufri s pH 2 na SPGCE (vľavo) a príslušné kalibračné závislosti (vpravo). Experimentálne parametre: detekčný potenciál +1,1 V, dávkovaný objem 100 µL.

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

Literatúra

[1] Quintino, M.S.M.; Angnes L. *Electroanalysis* **2004**, 16, 513-523.

[2] Dvořák, P.; Vyskočil, V. *Chem. Listy* **2019**, 113, 703-709.

[3] Rocha, D.P.; Cardoso, M.R.; Tormin, T.F.; Araujo, W.R.; Munoz, R.A.A.; Richter, E.M.; Angnes, L. *Electroanalysis* **2018**, 30, 1-15.

[4] Wang, J.; Taha, Z. *Anal. Chem*. **1991**, 63, 1053-1056.

[5] Haššo, M. Batch injection analysis for electroanalytical determination of organic substances, *Project of PhD. thesis* **2021**

STANOVENIE KOVOV V TABAKOVÝCH VÝROBKOCH

Natália Tichá, František Čacho

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

xtichan@stuba.sk

Úvod

Tabakové rastliny sú schopné absorbovať a hromadiť ťažké kovy z pôdy v listoch. Táto kontaminácia je rôzna, záleží od krajiny, v ktorej je rastlina zbieraná a spracovaná [1]. Užívanie tabaku zostáva na poprednom mieste ako globálna príčina smrti. Samotné fajčenie spôsobuje aj iné druhy rakoviny ako rakovinu pľúc. Prispieva k zdravotným rizikám v rámci respiračných a kardiovaskulárnych ochorení [2].

Medzi najbežnejšie metódy stanovenia ťažkých kovov patria techniky atómovej spektrometrie ako AAS, ICP-OES a ICP-MS.

Experimentálna časť

Pri stanovení kovov Cd, Pb, Cu a Zn pomocou FAAS sa tabak mechanicky spracoval sušením (80°C, 6h) a následne pomletím. K 0,5 g prášku sa pridalo 5 ml HNO_3 a zmes sa nechala odstáť cez noc. Bol použitý konvenčný ohrev (200°C, 30min) ku zmesi sa pridalo 2 ml H_2O_2 a znova sa zahrievala. Vzorka sa nechala vysušiť na 1-2 ml a pridalo sa 5 ml HNO_3. Zmes sa prefiltrovala do odmernej banky, ktorej objem sa doplnil vodou [3]. Stanovenie kovov Cd, Ni, Pb, Cr prebiehalo spracovaním tabaku sušením (80°C, 12h). Použil sa mikrovlnný rozklad a k 0,5 g tabaku sa pridala zmes 10 ml HNO_3 a 5 ml $HCLO_4$. Zmes sa zahrievala pri 1200 W a 600 W 20 min [4].

S využitím ETAAS sa stanovili kovy Pb, Cd, Cr a Zn. Tabak sa rozomlel na prášok a ku 5 g sa pridalo 25 ml HNO_3. Bol použitý konvenčný ohrev (120 °C, 3h). Zmes sa prefiltrovala do odmernej banky, objem sa doplnil deionizovanou vodou [5]. V prípade použitia mikrovlnného rozkladu sa najprv tabak vysušil (150°C, cez noc) a vzorky boli uschované v exikátore až do rozpúšťania. Na stanovenie kovov Pb, Cd, Ni, Cr sa za optimálne objemy zvolili 3 ml HNO_3 a 2 ml H_2O_2. Výkon a časový program bol zvolený pre najlepšiu mineralizáciu vzorky a pozostávali z 5 krokov: 5 minút pri výkone 200 W, 5 minút pri 0 W, 10 minút pri 500 W, 30 minút pri 630 W a 5 minút pri 0 W. Mineralizované vzorky boli kvantitatívne prenesené do skúmaviek a následne do centrifúgy [6].

Bežne používaná metóda pri stanovení ťažkých kovov je ICP-OES, ktorou sa stanovili kovy Cr, Fe, Zn. Vzorka tabaku s nastrúhaným cigaretovým papierikom bola mechanicky spracovaná v trecej miske s ťĺčikom. 0,1 g zmesi sa vložilo do kadičky a rozpustilo sa s 2,0 ml 65 % HNO_3. Po 30 minútach sa roztok premiestnil do banky, ktorej objem sa doplnil deionizovanou vodou. Pred analýzou sa roztok prefiltroval [7].

Kovy Cd, Cr, Mn, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, V, Be, Mo, Ba sa stanovili pomocou ICP-MS. Zmes 2 ml HNO_3 a 4 ml H_2O_2 mala dobrú výťažnosť pre väčšinu analyzovaných prvkov. Využil sa mikrovlnný ohrev, program mal 2 kroky. Najskôr sa vzorka zahrievala 20 minút pri výkone 600 W, teplota sa zvýšila na 110 °C. Tejto teplote bola vzorka vystavená 5 minút. Následne sa v mikrovlnnej rúre ochladila a premiestnila do mrazničky (-20°C, 1h). Pri druhom kroku sa teplota mikrovlnného ohrevu za 10 minút pri výkone 1 200 W zvýšila na 200 °C, pri tejto teplote vzorky zotrvali 10 minút. Boli znova ochladené a umiestnené do mrazničky. Následne sa preniesli do polyetylénových skúmaviek a objem bol doplnený vodou [8].

Výsledky a diskusia

Výsledky ukázali vysokú variabilitu koncentrácií ťažkých kovov v tabakových výrobkoch a zistilo sa, že v nich hrá veľkú úlohu krajina výroby. V prípade využitia FAAS nastával problém s detekciou kovov, ktoré boli v cigaretách zastúpené v menšom množstve. Jej ďalšou nevýhodou je možnosť detegovať iba jeden prvok v čase. Na určité analýzy môže byť vhodná vďaka jej rýchlosti a jednoduchosti. Detekčný limit v rámci AAS zlepšuje použitie elektrotermickej atomizácie. Techniky, ktoré využívajú ICP, majú schopnosť detegovať viac prvkov v rovnaký čas.

Záver

S využitím techník AAS, ICP-OES a ICP-MS sa stanovili zdravotne závadné kovy vyskytujúce sa v tabakových výrobkoch. Význam spočíval v poukázaní na súčasnú problematiku užívania tabakových výrobkov a následných zdravotných komplikácií, prípadne až úmrtí.

Z hľadiska dopadu na ľudské zdravie by mala byť väčšia pozornosť venovaná cigaretovému dymu, či už hlavnému alebo vedľajšiemu prúdu, keďže tie reprezentujú koncentrácie dochádzajúce do priameho kontaktu s pľúcnym tkanivom. Treba neustále zvyšovať povedomie o negatívnych vplyvoch fajčenia, pretože jedine obmedzením, prípadne zastavením užívania tabakových výrobkov v spoločnosti, sa zamedzí aj s tým spojenej kontaminácií životného prostredia.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou – projekt VEGA 1/0159/20.

Literatúra

[1] ZIARATI, P. et al. Analysis of heavy metals in cigarette tobacco. In *Journal of Medical Discovery*, 2017, vol. 2, p. 1-6.

[2] World Health Organization (WHO). Warning about the Dangers of Tobacco. In *Report on the Global Tobacco Epidemic*, 2011, p. 50-56.

[3] ENGIDA, A. – CHANDRAVANSHI, B. Assessment of Heavy Metals in Tobacco of Cigarettes commonly sold in Ethiopia. In *Chemistry International*, 2017, vol. 3, p. 213-219.

[4] AJAB, H. et al. Characterization of Toxic Metals in Tobacco, Tobacco Smoke, and Cigarette Ash from Selected Imported and Local Brands in Pakistan. In *The Scientific World Journal*, 2014, p. 1-5.

[5] HALEEM, A.M. et al. Heavy metal and polycyclic aromatic hydrocarbons in cigarettes: An analytical assessment. In *Population Medicine*, 2020, vol. 2, no. June, p. 19.

[6] VIANA, G. F. et al. Assessment of carcinogenic heavy metal levels in Brazilian cigarettes. In *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, vol. 181, p. 255-265.

[7] RYAN, J. – CLARK, M. Trace metal determination in tobacco and cigarette ash by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. In *Concordia College Journal of Analytical Chemistry*, 2010, vol. 1, p. 34-41.

[8] SWAMI, K. – JUDD, CH. – ORSINI, J. Trace Metals Analysis of Legal and Counterfeit Cigarette Tobacco Samples Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. In *Spectroscopy Letters*, 2009, vol. 42, no. 8, p. 479-490.

VOĽBA VHODNÝCH EXTRAKČNÝCH PARAMETROV NA ANALÝZU PRIEMYSELNEJ ODPADOVEJ VODY

Veronika Mihová, Nicolette Viktoryová, Lucia Vnuková, Frederik Pasti, Agneša Szarka, Svetlana Hrouzková

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

nikamihova82@gmail.com

Úvod

Priemyselné odpadové vody obsahujú rôzne druhy polutantov a nečistôt, ktorých vypustenie do životného prostredia by spôsobovalo environmentálnu záťaž [1]. Významnú skupinu toxických látok tvoria prchavé organické zlúčeniny, ktoré negatívne ovplyvňujú čistotu vôd v dôsledku zvyšujúcej sa toxicite spôsobenej vzájomnými interakciami týchto zlúčenín [2,3]. Dôležitým krokom monitoringu priemyselných odpadových vôd je identifikácia a kvantifikácia týchto prchavých kontaminantov.

Odpadové vody z priemyslu predstavujú veľmi komplexné vzorky. Problematickým krokom pri analýze takýchto vzoriek je samotná úprava vzorky, pretože majú zložité matrice. Z tohto dôvodu je potrebný neustále napredujúci vývoj nových extrakčných metód, ktoré poskytnú extrakciu čo najviac druhov polutantov s rôznymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami.

Záverečnou fázou analytických metód je identifikácia a stanovenie analytov pomocou vhodných inštrumentálnych techník. Najčastejšie využívanými analytickými metódami na stanovenie prchavých organických zlúčenín v odpadových vodách sú metódy založené na plynovej chromatografii v spojení s hmotnostným spektrometrom (GC-MS).

Hlavným cieľom práce bolo vyvinúť analytickú metódu na stanovenie a kontrolu výskytu prchavých kontaminantov vo vzorkách priemyselnej odpadovej vody a prečistených odpadových vôd z výrobne farbív, lakov a lazúr. Práca bola zameraná na voľbu vhodných extrakčných parametrov na headspace (HS) extrakciu prchavých organických zlúčenín.

Experimentálna časť

Vzorky priemyselnej odpadovej vody z firmy Slovlak s.r.o. (Košeca, Slovensko) a štyri varianty prečistených vzoriek priemyselnej odpadovej vody boli extrahované HS metódou. Headspace fáza sa dávkovala manuálne do plynového chromatografu (Agilent 7890N) v splitless móde. Separácia analytov sa realizovala na kapilárnej kolóne CP-Sil 8 CB (Agilent Technologies), 15 m x 0,15 mm I.D. x 0,15 μm. Na detekciu rozseparovaných analytov sa použil hmotnostno spektrometrický (MS) detektor (Agilent 5975) vybavený kvadrupólovým analyzátorom. Tvorba iónov sa uskutočnila elektrónovou ionizáciou. GC-MS analýza sa uskutočnila v režime snímania všetkých iónov (FS) a následne v móde monitorovania vybraných iónov (SIM).

Výsledky a diskusia

Výskum sa zaoberal voľbou vhodných extrakčných parametrov na izoláciu prchavých organických zlúčenín z priemyselnej odpadovej vody z výroby farbív a technologicky spracovanej vody. Sledoval sa vplyv rôznych HS parametrov na účinnosť extrakcie, ako teplota extrakcie, čas extrakcie, dávkovaný objem a vplyv miešania. Zistilo sa, že optimálne parametre HS extrakcie prchavých látok z priemyselnej odpadovej vody sú: teplota extrakcie 70 °C, čas extrakcie 20 min, miešanie magnetickým miešadlom pri otáčkach 1000 rpm a dávkovaný objem HS fázy 40 µl. Takto nastavenou metódou sa vykonala analýza aj technologicky spracovanej priemyselnej vody a porovnaním výsledkov analýz sa zistil výrazný pokles plôch píkov sledovaných analytov.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-19-0149 a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV na základe projektu VEGA 01/0412/20.

Literatúra

[1] Pascale, R.; Bianco, G.; Calace, S.; Masi, S.; Mancini, I. M.; Mazzone, G.; Caniani, D. Journal of Chromatography A. **2018**, 1548, 10-18.
[2] Peña, J.; Laespada, E. F.; Pinto, C. G.; Pavon, J. L. P. Microchemical Journal B. **2021**, 161, 105822.
[3] Singh, S. Annals of Advances in Chemistry. **2019**, 3, 7-10.

STANOVENIE SÍRY METÓDOU MOLEKULOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE S VYSOKÝM ROZLÍŠENÍM A S KONTINUÁLNYM ZDROJOM ŽIARENIA

Samuel Olejár, František Čacho

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

olejars7 @ gmail.com

Úvod

Predkladaný výskum sa zameriava na uplatnenie metódy vysokorozlišovacej molekulovej absorpčnej spektrometrie s kontinuálnym zdrojom žiarenia (HR-CS MAS) pri stanovení celkového množstva síry. Na základe poznatkov, ktoré sú zhrnuté v tejto práci môžeme vidieť, že stanovenie síry touto metódou je možné vo vzorkách rôzneho, či už rastlinného, alebo živočíšneho pôvodu. My sme experimentálne stanovovali síru vo vzorkách minerálnej vody. Dôležitosť stanovenia síry je veľmi vysoká z dôvodu, že síra sa vyskytuje v rôznych druhoch potravín, spotrebných materiálov a taktiež je súčasťou ľudského organizmu.

Experimentálna časť

V roku 2005 sa na trh dostal prvý spektrometer pre metódu HR-CS AAS. Použitím kontinuálneho zdroja žiarenia a detektora poľa CCD je spektrálne prostredie viditeľné na niekoľko desatín nanometra na oboch stranách analytickej čiary, čo nesmierne uľahčuje vývoj metódy a elimináciu interferencií [1].

HR-CS AAS používa ako zdroj žiarenia vysokotlakovú xenónovú oblúkovú výbojku. Pomocou jej unikátnej geometrii elektród je zabezpečená veľmi vysoká hustota žiarenia a taktiež spojitá emisia v celom rozsahu vlnových dĺžok 190 - 900 nm.

Použitie prvkovo nešpecifického zdroja žiarenia umožňuje meranie absorpcie pri akejkoľvek vlnovej dĺžke, vrátane molekulových pásov (HR-CS MAS) [1].

Výsledky

Síra nemôže byť stanovená AAS priamo, pretože jej hlavná rezonančná línia pri 180,671 nm a ďalšie dve línie pri 181,974 nm a 182,565 nm sú vo vákuovej UV oblasti spektra a teda nie sú dostupné pomocou bežného prístrojového vybavenia [2].

Stanovenie síry je možné pomocou molekuly CS, ktorá vzniká pri vysokej teplote v atomizátore samovoľne, akonáhle je prítomná síra, za použitia HR-CS AAS. Molekula CS je krátko trváca, vysoko reaktívna, plynná molekula. Napriek nestabilnej povahe bola molekula CS podrobená už mnohým skúmaniam, najmä v posledných rokoch, kedy sa zlepšili techniky na štúdium prechodných molekúl.

Stanovenie síry je dôležitou analytickou úlohou, najmä pokiaľ ide o potraviny a ich bezpečnostné predpisy. Síra sa všeobecne analyzuje detekciou molekuly CS pri vlnovej dĺžke okolo 258 nm, čo zodpovedá elektrónovému prechodu $X1\ \Sigma+ \rightarrow A1\ \Pi$ [3].

Huang a kol. skúmali možnosť stanovenia síry pomocou metódy HR-CS AAS, použitím jemnej štruktúry molekulových absorpčných pásov. Táto metóda má nízke prevádzkové náklady a predstavuje, spoľahlivé, rýchle a presné stanovenie celkového obsahu síry vo vzorkách vína. Síra vykazuje relatívne silné spektrum molekulovej absorpcie v dôsledku CS radikálu, ktorého najintenzívnejšia časť je v okolí vlnových dĺžok 258 nm. Na dosiahnutie najsilnejšej absorpcie CS je potrebný redukčný plameň s prietokom vzduchu 17 l / min a prietokom acetylénu 3,8 l / min. Prvé získané výsledky pre celkovú koncentráciu síry v rôznych vzorkách vína porovnali s údajmi z komparatívnych meraní s technikou ICP – MS. Získala sa veľmi dobrá zhoda v rozmedzí niekoľkých percent. Metóda bola použitá na priame stanovenie celkovej síry v jednom bielom víne a dvoch červených vínach. Stanovené koncentrácie pomocou HR-CS AAS boli pre biele víno 113 ± 2 mg / l, pre červené víno č.1 242 ± 3 mg / l a pre červené víno č.2 128 ± 5 mg / l. Pri použití ICP – MS boli hodnoty pre biele víno 109,5 ± 4,4 mg / l, pre červené víno č.1 242,7 ± 9,1 mg / l a pre červené víno č.2 125,4 ± 4,4 mg / l [4].

Záver

Predkladaný výskum sa zameriava na uplatnenie metódy HR-CS MAS pri stanovení celkového množstva síry vo vzorkách minerálnej vody. Na základe poznatkov obsiahnutých v tomto výskume môžeme taktiež vidieť, že stanovenie síry touto metódou je možné vo vzorkách rôzneho pôvodu.

Využívaná metóda patrí k relatívne novým a vedecky nie úplne prebádaným smerom spektrálnej analýzy. Okrem síry je táto metóda vhodná na stanovenie nekovov ako napríklad fosforu a halogénov, ktoré patria medzi esenciálne prvky a preto sú častými analytmi vo vzorkách rastlinného a živočíšneho pôvodu.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou – projekt VEGA 1/0159/20.

Literatúra

[1] Welz, B. – Becker-Ross, H. – Florek, S. et al. High-Resolution Continuum Source AAS, Germany: Wiley-VCH, 2005. 296 p. ISBN: 978-3-527-30736-4, doi:10.1002/3527606513.

[2] Welz, B. – Sperling, M. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Edition, Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 955 p. ISBN:9783527611690, doi:10.1002/9783527611690.

[3] Nakadi, F. V., Carcinoni Soares, A. L., et al. Determination of sulfur in diesel via CS molecule by high-resolution molecular absorption spectrometry applying palladium nanoparticles as chemical modifier. J. Anal. At. Spectrom., 29(10), 2014. p. 1871–1879. doi:10.1039/c4ja00203b.

[4] Huang, M. D. et al. Direct determination of total sulfur in wine using a continuum-source atomic-absorption spectrometer and an air–acetylene flame. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382(8), 2005. p. 1877–1881. doi:10.1007/s00216-005-3333-y.

RAMANOVA MIKROSPEKTROSKOPIA: TVORBA DATABÁZY A JEJ APLIKÁCIA PRI IDENTIFIKÁCII OXALÁTOV KOVOV V LIŠAJNÍKOCH

Viktória Krajanová, Bronislava Lalinská-Voleková

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava 4, Slovenská republika
[2]SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského nábr. 2, 810 06, Bratislava

viktoria.krajanova@uniba.sk

Úvod

Lišajníky sú symbiotické organizmy pozostávajúce z rias a/alebo siníc, a húb. Hubová zložka lišajníka produkuje kyselinu šťavelovú, ktorej pôsobením na okolité prostredie dochádza ku kryštalizácii solí tejto kyseliny – šťavelanov (tzv. oxaláty). Zatiaľ, čo oxaláty vápnika sú v prírodnom prostredí bežné, oxaláty ďalších prvkov, najmä kovov, sú v lišajníkoch vzácnym fenoménom. Prirodzene vykryštalizované oxaláty kovov dosahujú v lišajníkoch často veľkosť len niekoľko mikrónov a vhodnou identifikačnou metódou je preto najmä Ramanova mikrospektroskopia.

Experimentálna časť

Pre vytvorenie databázy Ramanových spektier kovových oxalátov boli zakúpené štandardné materiály viacerých oxalátov kovov od Thermo Fisher Scientific – Alfa Aesar. Konkrétne: dihydrát oxalátu horečnatého (98.5%, CAS: 547-66-0); dihydrát oxalátu železnatého (99%, CAS: 6047-25-2); hemihydrát oxalátu meďnatého (98%, CAS: 5893-66-3); a hydrát oxalátu nikelnatého (99,9%, CAS: 126956-48-7). Zvolenou analytickou identifikačnou metódou bola Ramanova mikrospektroskopia. Predmetné analýzy boli vykonané Ramanovým mikrospektroskopom (DXR3xi Raman Imaging Microscope, NICOLET) Prírodovedného múzea Slovenského Národného Múzea v Bratislave (SNM-PM, BA). Použitý bol laser (785 nm). Na otestovanie takto vybudovanej databázy Ramanových spektier bola použitá herbárová položka vo vlastníctve SNM-PM, a to menovite položka lišajníka *Lecidea inops* Th. Fr., z lokality Smolnícka Píla, s depozíciou potenciálne obsahujúcou kovové oxaláty.

Výsledky a diskusia

Ramanove pásy získané zo zakúpených štandardných materiálov boli porovnané s dostupnou literatúrou [1, 2, 3, 4, 5] a na základe tejto literatúry sme k nami získaným pásom priradili udávané štruktúrne väzby jednotlivých oxalátoch kovov (**Tab. 1**). Získané Ramanove spektrá štandardných materiálov boli porovnané s Ramanovým spektrom získaným zo vzorky lišajníka *L. inops*. Prekryv Ramanovho spektra získaného z lišajníka a Ramanovho spektra zo zakúpeného štandardného materiálu hemihydrátu oxalátu meďnatého poukázal na prítomnosť oxalátu medi v lišajníku *L. inops*. Naopak, nezhoda ostatných Ramanových spektier štandardných materiálov so vzorkou lišajníka *L. inops* vylúčila prítomnosť ostatných oxalátov kovov (Mg, Fe, Ni).

Záver

Vytvorili sme databázu Ramanových spektier vybraných kovových oxalátov (Mg, Fe, Ni, Cu). Aplikáciou novovytvorenej databázy sme pomocou Ramanovej mikrospektroskopie potvrdili prítomnosť oxalátu medi v lišajníku *L. inops*. Zároveň sme vylúčili prítomnosť ďalších kovových oxalátov (Mg, Fe a Ni) v tomto lišajníku.

Tab. 1. Prehľad získaných Ramanových pásov vybraných kovových oxalátov a ich priradenia k chemickým väzbám.

MgOX	FeOX	NiOX	CuOX	lišajník *L. inops*	priradenie pásu k väzbe
1721					ν (C=O) [2]
1661					ν (C=O) [2]
			1513	1520	ν (C–O) [4]
		1477; 1452	1488	1489	ν (C–O) [3,4]
1473					ν (O–C–O) [2]
	1469				ν_s (C–O) + ν (C–C) [1]
		1056			? [3]
918,4					? [2]
		918,3			ν (C–C), ν (C–O), Ni-O ring stretch, ring def., O-C-O def.[3]
	914,7				ν_s (C–O) + δ (O–C=O) [1]
			923,7	923,1	ν (C–C) [4]
864,4					ν (C–C) [2]
			831,2		ν_s (C–O) / δ (O–C–O) [1]
			609,3	603,6	ν (C–C) + ν (Cu–O)
		590,6			ν_s (Ni–O) ring stretch, ν (C–C), O–C–O def. [3]
589,2					ρ (O–C–O) [2]
	583,6				Water liberation [1]
			584,3; 557,3	586; 560,4	ν (Cu–O) + ring def.
		539,6			Ring def. [3]
529,2					δ (O–C–O) [2]
	526,7				δ_{ring} [5]
		309,8			Ni–O ring stretch, ring def., ν_a (Ni–O)
266,1					? [2]
		288			? [3]
		236,1			ν_s (Ni–O) [3]
	244,2; 204,4		208,3	209,6	External/lattice modes [1, 4]

ν_s = symmetric vibration; ν_a = asymmetric vibration; def. = deformation

Poďakovanie

Práca bola podporená Grantom UK (UK/167/2021) (zodpovedný riešiteľ: Mgr. Viktória Krajanová) a projektom APVV-17-0317.

Literatúra

1. [1] Frost, R. L. Anal. Chim. Acta **2004**, 517, 207-214.
2. [2] de Oliveira, L. F. C.; Edwards, H. G. M.; Feo-Manga, J. C.; Seaward, M. R. D; Lücking, R. Lichenologist **2002**, 34(3), 259-266.
3. [3] Bickley, R.I.; Edwards, H. G. M.; Rose, S. J. J. Mol. Struct. **1991**, 243, 341-350.
4. [4] D'Antonio, M. C.; Palacios, D.; Coggiola, L.; Baran, E. J. Spectrochim. Acta, Part A **2007**, 68, 424-426.
5. [5] D'Antonio, M. C.; Wladimirsky, A.; Palacios, D.; Coggiola, L.; González-Baró, A. C.; Baran, E. J.; Mercader, R. C. J. Braz. Chem. Soc. **2009**, 20, 3, 445-450.

Analýzy, modifikácie a ochrana polymérnych materiálov

PRIESKUM A ZÁCHRANA HISTORICKEJ RUKOPISNEJKNIHY

Zuzana Bránická, Lukáš Gál

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

branickazuzanka@gmail.com

Kultúrne dedičstvo je jedným z nenahraditeľných a najväčších bohatstiev spoločnosti. Ochrana jeho objektov a materiálov je nevyhnutná nie len pre tých, ktorí sa zaoberajú konzervátorskými či reštaurátorskými vednými disciplínami, ale aj pre nás všetkých ako jednotlivcov a spoločnosť. Medzi historické, azda najstaršie kultúrne artefakty, bezprostredne patria aj knihy. Sú obrazom ľudskej tvorivosti i práce, aj preto je nutné ich neustále nie len chrániť, zachovávať a obdivovať, ale taktiež hľadať spôsoby a zlepšovať či vyvíjať nové konzervátorské aj reštaurátorské postupy. Táto práca sa zameriava na prieskum materiálového zloženia historickej rukopisnej knihy v koženej knižnej väzbe s využitím spektrálnych analytických meraní. Taktiež štúdiom kultúrnohistorického pozadia knihy, a to v záujme budúceho reštaurovania a záchrany jej historickej i umeleckej hodnoty.

V experimentálnej časti bakalárskej práce sa pracovalo s historickou rukopisnou knihou nájdenou na povale. Vykonala sa detailná fotodokumentácia knihy, ktorá je prvou a taktiež poslednou veľmi dôležitou súčasťou každého reštaurátorského zásahu. Taktiež sa urobil podrobný materiálový opis jednotlivých častí historickej rukopisnej knihy a jej stav poškodenia. Pri prieskume fyzického stavu historickej rukopisnej knihy je dôležitá mikrobiologická analýza, ale taktiež posúdenie stavu knihy vizuálne a dotykom, kombinuje sa optické posúdenie stavu knižnej väzby a papiera s analytickými metódami. V predkladanej práci sa uskutočnila nedeštruktívna spektrálna röntgenova fluorescenčná analýza (XRF), ktorej zámerom bola identifikácia atramentu použitého pri písaní historickej knihy. Meranie na zistenie prítomnosti železogalových atramentov sa uskutočnilo pomocou dvoch spektrometrov. Ďalej sa v práci vyhodnocovali merania kyslosti papiera, atramentu a knižnej dosky, a to pomocou pH sondy a tiež metódou s použitím lakmusových papierikov. Meranie pH a následné stanovenie kyslosti sa vykonáva, aby sa rozhodlo, či je nutné ďalej časti knihy neutralizovať alebo nie, ak by boli v neutrálnom stave. Pokiaľ sa jedná o rukopis, ktorým je taktiež aj skúmaná kniha, je potrebné vykonať skúšky stálosti použitých pigmentov a písacích látok voči vode alebo inému médiu, ktoré sa používa pri ošetrovaní papiera. Tieto skúšky boli taktiež vykonané. Avšak, treba podotknúť, že táto metóda je veľmi orientačná, preto nie je úplne vylúčené, že pri samotnom ošetrení nakoniec nedôjde k rozpusteniu textu, pigmentu. Pri textoch písaných železogalovým atramentom sa overuje, či atrament nepodlieha korózii. Pri tejto práci sa urobilo meranie testu rozpustnosti farieb pomocou dotyku a oteru. A tiež sa vykonalo meranie pomocou UV lampy, čo sa uskutočňuje z dôvodu detekcie plesní vyskytujúcich sa hlavne na miestach, ktoré nie sú dostatočne ochránené od prílišnej vlhkosti alebo majú zlé skladovacie prostredie. V knihe bolo toto meranie uskutočnené na prednej doske.

Na základe spomínaných experimentov a po pozorovaní voľným okom je možné povedať, že kniha pochádza z 18. storočia, teda obdobia baroka. Vďaka poznatkom o väzbách pochádzajúcich z tohto obdobia sa predpokladá, že pokryv knihy je vyrobený z teľacej, prasacej alebo kozej kože. Dosku knihy predstavuje lepenka zlepená z jednotlivých listov, čo je typickým znakom dosiek z 18. storočia. Voľným okom bolo pozorované, že papier je vyrobený ručne. Aj keď ručná výroba papiera už v tomto období bola takmer úplne nahradená za strojovú, pri historických rukopisoch to nie je až také nezvyčajné. Je pravda, že predsádky knihy v druhej polovici barokového obdobia sa už

vyskytovali farebné, pozlátené a inak skrášľované, avšak lacnejšie knihy ešte stále mali všetky strany knihy rovnaké ako predsádky. Kniha na viacerých miestach vykazovala mierne kyslé hodnoty pH, takže by pri ďalšej práci s ňou bolo vhodné ju neutralizovať. Test rozpustnosti ukázal, že atrament je stály a nerozpustný vo vode. Napriek tomu, že atrament starnutím mierne zhnedol, čo je pravdepodobne následok degradačných procesov trojmocného železa, zostal zachovaný v neporušenom stave a na každej strane čitateľný. Síce nebol takmer vôbec zdegradovaný, o ostatných častiach knihy sa to povedať nedá. Kniha je poškodená vonkajšími klimatickými podmienkami, no predovšetkým mechanicky i nedostatočnou preventívnou ochranou či nevhodným skladovaním, čo je zapríčinené ľudským činiteľom. Je krehká a pri manipulácií sa rozpadá. Z koženej knižnej väzby ostala zachovaná len malá časť na chrbte a rohu knihy. Celá kniha je znečistená prachom, mikrobiologickým škodcom, požratá červotočom a taktiež napadnutá ešte stále živými plesňami, ktoré sa pozorovali pod UV lampou detegujúcou živé plesne. (1)

Cieľom práce bol prieskum fyzického stavu a materiálového zloženia historickej rukopisnej knihy v koženej šitej väzbe a štúdium jej kultúrnohistorického pozadia. Podrobná chemická analýza konkrétnych materiálov musí byť vykonaná pred akýmkoľvek reštaurátorským zásahom a budúcou možnou záchranou historických knižných materiálov.

Literatúra

1. **Michal Ďurovič, kolektív.** *Restaurovaní a konzervovaní archiválií a knih.* Praha : Paseka, 2002.

NEDEŠTRUKTÍVNA FLUORESCENČNÁ ANALÝZA HISTORICKÝCH ARTEFAKTOV

Zuzana Hámorová, Vladimír Dvonka

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

xhamorova@stuba.sk

Dnes už nestačí iba štúdium historických techník a receptúr maľovania, ale je potrebný tiež prístup chemika, ktorý dokáže identifikovať materiály pomocou rôznych analytických metód. Takéto analýzy sú užitočné pri konzervovaní a reštaurovaní historických artefaktov, pretože nám umožňujú lepšie spoznať ich zloženie a aktuálny stav.

Aby bolo získavanie potrebných informácií efektívne, je nevyhnutná vhodná voľba nedeštruktívnych a deštruktívnych metód. Nedeštruktívna fluorescenčná analýza, ktorá je predmetom tejto práce, pomáha získavať informácie, ktoré sú užitočné pri identifikácii pigmentov. Táto analýza môže tiež pomôcť pri výbere ďalších metód analýzy.

Práca bola zameraná na prieskum a analýzu pigmentov použitých pri maľbe terakotovej sochy. Experimentálna časť práce sa zaoberá vyhodnocovaním meraní, ktoré sme získali metódami röntgen-fluorescenčnej spektrometrie (XRF) a UV fluorescenčnej mikroskopie. Pomocou uvedených metód sme získali základný aj bližší prehľad o použitých pigmentoch pre najväčšiu z dostupných vzoriek - L f B.

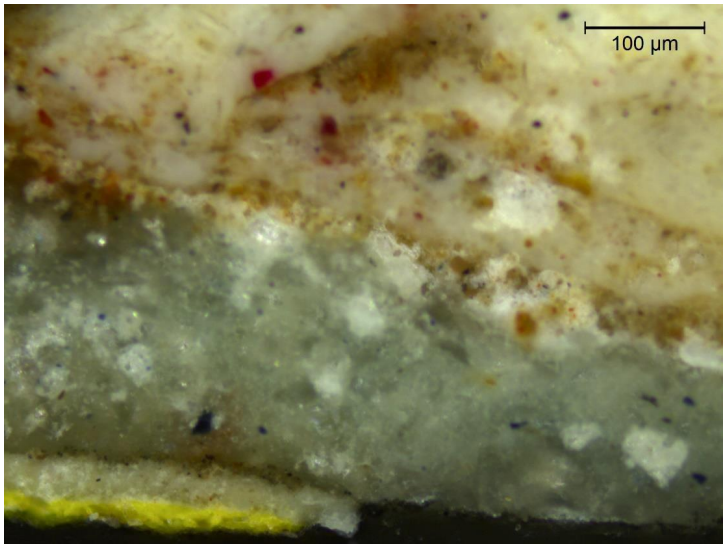
XRF je nedeštruktívna metóda, slúži na meranie prvkového zloženia materiálov. Vzorka je ožiarená prúdom vysoko energetických fotónov produkovaných v röntgenovej komore. Táto energia vytláča elektróny z vnútornej vrstvy atómového obalu. Pri návrate atómu do stabilného stavu je emitované žiarenie, ktorého energiu vieme odmerať a na základe tohto špecifického žiarenia vieme identifikovať prítomný prvok [1]. Výsledkom meraní sú grafy spektier, na ktorých sú vyznačené identifikované prvky s maximami, ktoré sú špecifické pre daný prvok.

UV fluorescenčná spektrometria je tiež nedeštruktívna, touto metódou sme získali fotografie fluorescencie vo viditeľnej oblasti. Použili sme polarizačné filtre na dopadajúce aj odrazené svetlo a fluorescenčné filtre D, I3 a TXR-ET.

Zloženie a fluorescenciu použitých pigmentov [2] sme porovnávali s našou vzorkou – porovnávali sme farbu vo viditeľnom spektre (obr. 1), zloženie zistené pomocou XRF a fluorescenciu z UV fluorescenčnej mikroskopie.

Na základe prvkového zloženia sme vyselektovali pigmenty, ktoré sa na základe tohto kritéria dajú vo vzorke predpokladať. Fluorescenciu týchto vybraných pigmentov sme porovnávali s fluorescenciou na fotkách z UV fluorescenčného mikroskopu a zohľadňovali sme farbu pigmentu vo viditeľnom svetle.

Po vyhodnotení výsledkov sme získali zoznam pigmentov ktoré sa pravdepodobne nachádzajú vo vzorke. Z bielych pigmentov to sú olovnatá bieloba, krieda, zinková bieloba a litopon, z modrých pigmentov prírodný azurit a ftalocyaninová modrá, zo zelených pigmentov chromoxid ohnivý a medenka, zo žltých pigmentov chrómová žlť a zinková žlť a z červených pigmentov minium, červený oker a chrómová červeň. Pre potvrdenie, respektíve vylúčenie prítomnosti týchto pigmentov by bol potrebný ďalší výskum pomocou viacerých analytických metód, a tiež by bolo vhodné preskúmať viacero vzoriek. Vhodné by boli napríklad metódy ako Ramanova spektroskopia či skenovacia elektrónová mikroskopia s prvkovou mikroanalýzou.



Obrázok 1. Fotografia z mikroskopu pri 20-násobnom zväčšení vo viditeľnej oblasti

Literatúra

1. STUART, B. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons Ltd, 2007. ISBN 978-0-470-01280-2

2. MAIRINGER, F.: *Strahlenuntersuchung an Kunstwerken*. Leipzig 2003, s. 77.

ROZŠIROVANIE DATABÁZY FTIR SPEKTIER VOSKOV PRE OBLASŤ KULTÚRNEHO DEDIČSTVA

Michaela Hlivjaková, Katarína Čížová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

m.hlivjakova@gmail.com

V ochrane kultúrneho dedičstva zohráva chémia a veda podstatnú úlohu. Zavedenie nových technológií, materiálov a vedeckých metód napomáha lepšiemu určeniu pôvodu a zloženia vzoriek odobraných zo študovaných kultúrnych pamiatok. Vďaka tomu vieme určiť správnu metódu uchovávania, čistenia, rekonštrukcie či ďalšieho spracovania. Vytvorením neustále sa rozširujúcich databáz sa značne uľahčuje identifikácia vzoriek.

Vosky sa zaraďujú medzi významné materiály používané pri reštaurovaní a konzervovaní objektov. Využívali sa najmä v maľbe a sochárstve. Vosk je poddajný materiál, ktorý umožňuje rôzne opravy, doplnenia alebo zmeny diela v akejkoľvek fáze[1]. Z chemického hľadiska ho opisujeme ako hydrofóbnu organickú látku strednej alebo dlhej dĺžky uhľovodíkového reťazca[2].

V tejto práci sme databázu FTIR spektier voskov rozšírili o päť nových druhov. Dve z týchto vzoriek, myrikový vosk a kyselina stearová, boli úplne nové vosky, ktoré sa v databáze ešte nenachádzali. Ďalšie tri vosky, včelí vosk, kandelilový vosk a karnaubský vosk, sa v databáze nachádzali, avšak pridali sme vzorky od nového dodávateľa. Analýzou FTIR spektier týchto vzoriek sme zisťovali odlišnosti v ich zložení a prítomnosti rôznych funkčných skupín voskov[3].

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov Vega č.1/0888/15 a APVV-20-0410.

Literatúra

[1] MATTEINI, M. – MAZZEO, R. – MOLES, A. *Chemistry for Restoration*. Nardini Editore. 2016. ISBN: 978- 88-404-4450-5. [cit. 18.10.2021]
[2] BENNETT, H. *Commerical Waxes*, first ed. 1944. [cit. 18.10.2021] dostupné online: chttps://archive.org/details/in.ernet.dli.2015.209216/page/n17/mode/2up/search/stearic+acidc
[3] HLIVJAKOVÁ, M. *Identifikácia a materiálová analýza neznámych vzoriek kultúrneho dedičstva*, Bakalárska práca, 2020, FCHPT-13569-86700. [cit. 18.10.2021]

VÝVOJ A TESTOVANIE SÚSTAV PRE STABILIZÁCIU PAPIEROVÝCH NOSIČOV INFORMÁCIÍ

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

eva.guzikiewiczova@stuba.sk

Na svete existuje mnoho tradičných nosičov informácií vyrobených na kyslom papieri, ktoré počas starnutia podliehajú degradácii. Pre zachovanie degradujúcich objektov je nutná ich stabilizácia a deacidifikácia, ktorú riešia masové deacidifikačné technológie. V dnešnej dobe sa ich v praxi využíva viacero, avšak žiadna z nich nie je bezproblémová a preto sa aj naďalej hľadajú nové spôsoby stabilizácie a deacidifikácie papierových nosičov informácií [1, 2, 3].

Cieľom práce je vývoj novej stabilizačnej sústavy obsahujúcej hydrotalkity v zmesnom rozpúšťadle a overenie jeho účinnosti. Hydrotalkity ($Al_2Mg_6(OH)_{16}CO_3.4\ H_2O$) patria medzi aniónové íly a izomorfné zlúčeniny. Sú to zásadité zlúčeniny s vysokým špecifickým povrchom. Tvoria homogénne zmesi s drobnými kryštálikmi a majú možnosť rekonštrukcie originálnej, pôvodnej štruktúry. V dnešnej dobe sa už v praxi bežne využívajú pri výrobe polyolefínov ako lapače kyselín a taktiež aj v medicíne na neutralizáciu HCl v žalúdku [4, 5].

V experimentálnej časti sme testovali viacero rôzne pripravených hydrotalkitov vo forme prášku. Pripravovali sme sústavy disperzií hydrotalkit : zmesné rozpúšťadlo (perfluórheptán – voda – isopropanol). Vzorky hydrotalkitu boli pripravované so zámerom zmenšiť veľkosť častíc pre lepší prienik do štruktúry papiera. Disperzie sme aplikovali na testovacie papiere a sledovali sme zmenu povrchového pH. Testoval sa vplyv modifikácie titánom, ktorým bola nahradená časť Al v štruktúre hydrotalkitu. Titán bol pridávaný za účelom zvýšiť rozpustnosť Mg ako deacidifikačného činidla [6]. Ďalej bol sledovaný vplyv relatívnej vlhkosti na proces stabilizácie a či je nutné dodatočné kondiciovanie vzoriek pre zlepšenie účinnosti stabilizácie.

Poďakovanie

Výskum je podporený projektom APVV- 18 0155 (MUFUSCEM).

Literatúra

[1] 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**.

[2] Vajová, I., Účinnosť konzervačných technológií na predĺženie životnosti kníh a dokumentov. Bratislava, **2017**.

[3] Vizárová, K., Reháková, M., Position and importance of analytical methods in the process of protection of paper-based heritage objects, Praha, **2014**.

[4] Fink, J. A., A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers. Salem: John Wiley & Sons, **2010**.

[5] Thürmer, A., „Acid scavengers for polyolefins,“ rev. Plastic additives: An A-Z, London, **1998**.

[6] Battelle Ingenieurtechnik GmbH. Neutralizing agent for paper products. Wittekind, J. et al. Germany, **1994**. US005322558A.

PRIESKUM A DIAGNOSTIKA MIKROFILMOV ULOŽENÝCH VO FILMOTÉKE SNA

Ing. Dušana Grešová

Slovenský národný archív, Drotárska cesta 42, P.O.Box 115, 840 05 Bratislava 45

Dusana.Gresova@minv.sk

Úvod

Mikrofilmy sa v archívnej praxi využívajú pri reprodukcii aj pri dlhodobom uchovávaní dokumentov. Sú preto nevyhnutnou súčasťou zachovania kultúrneho dedičstva. Pod pojmom mikrofilm rozumieme negatívny halogenidostrieborný (väčšinou čiernobiely) film, ktorý obsahuje mikrozáznamy dokumentov. Identifikácia polymérnej podložky mikrofilmov je nesmierne dôležitá z hľadiska ich správneho ošetrenia a ďalšieho uskladnenia, ktoré môže predĺžiť ich životnosť. [1] Nakoľko podmienky uloženia mikrofilmov sú jedným z faktorov podmieňujúcich mieru ich poškodenia, je súčasťou práce aj monitorovanie zmien teploty a relatívnej vlhkosti vzduchu.

Cieľom práce je zhrnúť potrebné informácie zistené prieskumom, a následnou diagnostikou polymérnej podložky mikrofilmov vyhodnotiť aktuálnu situáciu a navrhnúť riešenia.

Experimentálna časť

Polymérnu podložku mikrofilmov môže tvoriť nitrocelulóza, acetylcelulóza alebo polyester. Z hľadiska stability patria *nitrocelulózové podložky (CN; cellulose nitrate)* k najnebezpečnejším podložkám v mikrografii. Nitrocelulóza sa pomaly rozkladá už pri izbovej teplote. Je veľmi horľavá a ľahko sa vznieti. *Acetylcelulózové podložky (CA; cellulose acetate)* síce nie sú horľavé, no majú zvýšenú afinitu k vode, čo je príčinou ich degradácie. [1] Z hľadiska dlhodobého uskladnenia sú najvhodnejšie podložky *polyesterové (PES)*, nakoľko sú chemicky stabilné, bez prítomných zmäkčovadiel, či rozpúšťadla.

Pri identifikácii polymérnej podložky negatívov je dôležité vždy začínať nedeštruktívnou metódou pomocou polarizačných fólii, ktorej pozitívny výsledok (vznik dúhového interferenčného zafarbenia) určí PES podložku. V prípade rozlíšenia CA a CN podložky je potrebné vykonať deštruktívny test, buď difenylamínom alebo testom horľavosti.

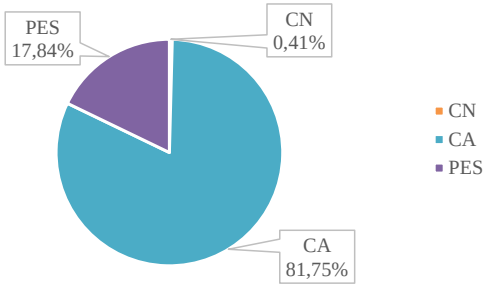
Výsledky a diskusia

Pre účely evidencie výsledkov identifikácie polymérnej podložky mikrofilmov bola vytvorená spracovateľská databáza, ktorá obsahuje informácie o podložke mikrofilmov, cievkach, na ktorých sú mikrofilmy navinuté, taktiež krabičkách, v ktorých sú uložené. Boli sledované technické parametre negatívov. Určovala sa miera poškodenia negatívu, cievky aj krabičky. Krabičky boli testované zvonka aj zvnútra fluoroglucinolom. Na jednej cievke môže byť namotaných viac filmov rôznej podložky. V štatistike sú uvádzané prioritne podľa rizika degradácie CN > CA > PES.

Príklad:

- ak sa na cievke nachádza CN film v kombinácii s CA filmom, v štatistickom spracovaní sa uvádza ako CN film,
- ak sa na cievke nachádza CA film v kombinácii s PES filmom, v štatistickom spracovaní sa uvádza ako CA film.

Celkovo bolo prezretých 16 skríň, v ktorých je uložených 15 957 mikrofilmov. Výsledky identifikácie polymérnej podložky mikrofilmov sú zhrnuté na obrázku 1:



Obr.1: *Rozdelenie mikrofilmov podľa polymérnej podložky*

Podľa odporúčania ISO 18911 by kolísanie teploty a relatívnej vlhkosti vzduchu *(RH; relative humidity)* v priebehu 24 h nemalo presiahnuť ± 2 °C a ± 5 % RH. [2] Monitorovanie týchto údajov vo filmotéke SNA ukázalo, že vlhkosť vzduchu behom 24 h kolíše v rozmedzí 1 až 11 %. Sledovanie zmien teploty a vlhkosti vzduchu v priebehu roka taktiež potvrdzujú fakt, že v priebehu mesiacov jún až september sa teplota vzduchu vo filmotéke SNA pohybuje nad 21 °C a počas mesiacov júl a august vystúpi na 26 °C. V mesiacoch jún – január presahujú hodnoty vlhkosti vzduchu 50 %. V praxi to znamená, že v týchto mesiacoch nie sú splnené odporúčania ani pre prechodné uloženie mikrofilmov uskladnených vo filmotéke SNA.

Záver

Degradáciou CN a CA podložiek negatívov vznikajú degradačné produkty (oxidy dusíka, kyselina dusičná a kyselina octová), ktoré môžu katalyzovať rozklad podložiek iných druhov negatívov (tieto degradačné produkty sú tiež významnými iniciátormi degradácie želatínovej emulznej vrstvy, tiež môžu urýchľovať degradáciu obalových materiálov a pod.) [3], preto sa odporúča oddeliť študijnú kópiu od konzervačnej, (keďže sú uložené v tej istej skrini, len na opačnej strane a tak hrozí nebezpečenstvo vzájomného ohrozenia octovým syndrómom[1]).

Sledovanie klimatických podmienok v priebehu roka ukázalo, že teplota v priestore filmotéky SNA kolíše o cca 16 – 18 °C a relatívna vlhkosť vzduchu o približne 20 – 25 %. Momentálne nie je v možnostiach SNA zabezpečiť optimálne klimatické podmienky pre dlhodobé uloženie fotografických materiálov podľa medzinárodných štandardov ISO.

Literatúra

[1] Habalová, B.; Maděřičová, Z.; Maková, A. Spracovanie a ochrana negatívnych fotografických materiálov, Bratislava, Slovenský národný archív, 2016, 34-61. ISBN 978-80-971767-2-3.

[2] Bezděk, L.; Borýsková, Š; Cikrytová , T.; Hozák, J.; Hocková, M.; Kopecká, I.; Medříková, P.; Vávrová, P. Preventivní péče, uložení, instalace a ochrana historického fotografického materiálu v různých typech paměťových institucí. Národní technické muzeum, 2016, 59-60.

[3] Cíglerová, T.; Doležalová, K. Identifikace negativů a způsoby jejich uložení dle typu podložky. Ústav dějin umění AV ČR, 2020-21, s. 22.

[1] Pre monitorovanie octového syndrómu (stupňa degradácie) CA filmov slúžia ako vhodná pomôcka tzv. *A-D prúžky (strips)* - indikátorové papieriky, ktoré reagujú na zmenu kyslosti prostredia.

PRÍPRAVA STABILNÝCH NÍZKO VISKÓZNYCH DISPERZIÍ BIOCHARU POMOCOU EXFOLIÁCIE PREROTAČNÉ OVRSTVOVANIE

Tatiana Buchlová

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

buchlova.tatiana@gmail.com

Úvod

Biochar je možné vyrábať prakticky z celej biomasy od organických surovín až po organický odpad na rozdiel od komerčných uhlíkových materiálov, ktorými sú aktívne uhlie, grafén a uhlíkové nanorúrky. Je považovaný za polyaromatickú zlúčeninu, ktorá obsahuje usporiadané vrstvy grafénu a grafitu funkcionalizované rôznymi funkčnými skupinami. Usporiadané aromatické uhlíky majú veľa delokalizovaných π-elektrónov. Adsorpčné vlastnosti biocharu závisia od jeho povrchu a pórovitosti a od funkčných skupín vyskytujúcich sa na povrchu, ktoré zapríčiňujú výmenu iónov, tvorbu komplexov, elektrostatickú príťažlivosť. Tieto skupiny obsahujú najmä kyslík, no môžu obsahovať aj rôzne minerálne časti. Vyrába sa pyrolýzou, tepelnou degradáciou biomasy bez prístupu kyslíka. Jeho vlastnosti závisia aj od teploty pyrolýzy a rýchlosti zahrievania. Tieto procesy ovplyvňujú najmä pórovitosť jeho štruktúry. [1] Vďaka svojej mikroporéznej štruktúre a veľkému špecifickému povrchu môže byť biochar použitý ako ekologická forma elektród pre aplikácie v senzorických analýzach a skladovaní energie v elektrochémii, ako sú články, batérie a superkondenzátory. Môže slúžiť aj ako adsorbent anorganických a organických látok vo vode a v pôde, pričom zlepšuje jej kvalitu. [2]

Záver

Cieľom tejto práce bolo nájsť vhodné rozpúšťadlo, ktoré by tvorilo s časticami biocharu stabilnú nízko viskóznu disperziu, v ktorej by boli častice dobre exfoliovateľné. Ďalším cieľom bolo pripraviť z týchto disperzií homogénnu vrstvu pomocou rotačného ovrstvovania, na SEM mikroskope pozorovať vplyv použitého rozpúšťadla, metódy miešania a centrifugácie na veľkosť získaných častíc biocharu. Pomocou Ramanovej spektroskopie sme analyzovali vplyv použitých rozpúšťadiel na spektrum biocharu.

Na prípravu disperzií boli použité roztoky NMP, DMF, DMSO, destilovaná voda, roztok destilovanej vody a IPA a vodný roztok chitozánu s kyselinou sírovou. Po centrifugácii vzoriek sa ako najstabilnejšie ukázali disperzie biocharu s NMP, DMF, H_2O/IPA a chitozánu s kyselinou sírovou. Pripravili sme aj ich paralelné disperzie, ktoré boli miešané ZrO_2 guličkami. Pomocou rotačného ovrstvovania sme sa snažili pripraviť homogénnu vrstvu biocharu. Vrstva miešanej disperzie biocharu a chitozánu s roztokom H_2SO_4 bola najviac homogénna, čo pripisujeme aj zvýšenej viskozite roztoku chitozánu. Pripravili sme aj vzorky, na ktorých bolo nanesených viac vrstiev, čo viedlo k vzniku viac rovnomernej vrstvy v porovnaní s jednovrstvovými vzorkami.

Pomocou SEM/EDS sme pozorovali veľkosť častíc biocharu z miešaných a centrifugovaných disperzií s NMP a DMF roztokmi a porovnávali ich s referenčnou vzorkou, ktorou bol biochar v práškovej forme nanesený na FTO substráte. Pomocou centrifugácie sme sa snažili o odstránenie

väčších častíc, čo by malo mať vplyv na zvýšenie stability pripravených disperzií a následne mohlo ovplyvniť homogenitu pripravených vrstiev. Miešanie disperzií v prostredí ZrO_2 guličiek a následná centrifugácia mali výrazný vplyv na veľkosť získaných častíc, ktorá sa pohybovala pod < 1000 nm, prevažne v rozmedzí 10 - 100 nm. Veľkosť častíc referenčnej vzorky sa pohybovala na úrovni až v 10-tkach µm. EDS prvková analýza nám poskytla informácie o zastúpení prvkov vo vrstvách biocharu, pričom najviac zastúpený bol uhlík, kyslík, a iné prvky ako napr. horčík, vápnik, chlór, cín.

Na Ramanovom spektrometri sme pozorovali vplyv rozpúšťadla na posun D a G pásov spektra biocharu a na pomer intenzít pásov. G pásmo Ramanovho spektra biocharu sa nachádza v oblasti približne 1580 cm^{-1} a D pásmo sa nachádza v oblasti približne 1350 cm^{-1}. Použitím rôznych rozpúšťadiel sme nepozorovali žiadny posun týchto pásov. Merali sme intenzitu pásov D a G, pričom na rôznych miestach v rámci jednej vzorky a taktiež aj v porovnaní s jednotlivými vzorkami boli namerané odlišné hodnoty, avšak pomer intenzít bol podobný s menšími odchýlkami.

Literatúra

[1] Lopes, P. R.; Astruc. D. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recentadvances and applications. Coordination Chemistry Reviews. **2020.**

[2] Roupcová P.; Friedrichová, R.; Klouda, K.; Weisheitelová, M.; Perďochová, M. Biochar modification, thermal stability and toxicity of products modification. Transactions of the VSB.**2017**, 12, 1805-3238.

MATERIÁLOVÝ PRIESKUM NOVODOBÝCH ZBIEROK VÝTVARNÉHO UMENIA ZAMERANÝ NA SYNTETICKÉ POLYMÉRNE MATERIÁLY

Ing. Petra Urbanová, Bc. Simona Klempová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenia dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

petra.urbanova@stuba.sk

Úvod

Syntetické polymérne materiály, plasty, ktoré sú v súčasnosti neoddeliteľnou súčasťou každodenného života, si v čoraz väčšej miere nachádzajú cestu do zbierok pamäťových inštitúcií po celom svete. Napriek prevládajúcemu názoru, že plasty sú prakticky nezničiteľné, začínajú plasty v zbierkach degradovať a to podstatne rýchlejšie ako tradičné umelecké materiály. Identifikácia plastov je kľúčovým krokom pri ich konzervovaní, pretože jedine ak vieme presne určiť o aký materiál sa jedná, vieme navrhnúť vhodný konzervačný zásah a neriskujeme ďalšie poškodenie objektu. V prípade kultúrneho dedičstva nie je vždy možný odber vzoriek, preto je dôležité poznať možnosti nedeštruktívnych analytických metód a ako správne interpretovať získané výsledky[1–3]. Cieľom tejto práce bolo pomocou dostupných nedeštruktívnych metód vykonať podrobnú analýzu vybraného diela zo zbierok súčasného umenia SNG, interpretovať získané výsledky a identifikovať neznáme materiály.

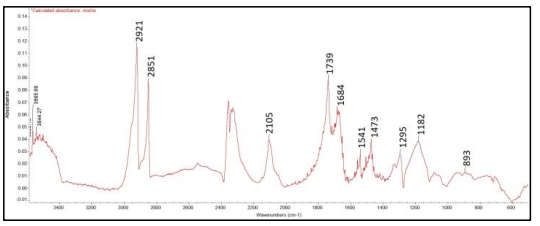
Experimentálna časť

Náplňou experimentálnej časti práce bolo pomocou nedeštruktívnych analytických metód vykonať podrobnú materiálovú analýzu vybraného objektu zo zbierok súčasného umenia SNG. Na analýzu bolo vybrané sochárske dielo, asambláž, významného slovenského umelca Jozefa Jankoviča - "Svedectvo VI." Boli použité nedeštruktívne metódy Ramanovej, FTIR a XRF spektroskopie, pričom meranie prebiehali in situ v reštaurátorskom ateliéri SNG pomocou prenosných prístrojov. Ramanové spektrá boli zaznamenané pomocou vysoko citlivého prenosného Ramanovho spektrometra i-Raman Pro s vláknovou optikou a vysokým rozlíšením s excitačným laserom s vlnovou dĺžkou 532 a 785 nm. Na FTIR analýzu bol použitý prenosný FTIR spektrometer s reflexným nástavcom ConservatIR vytvoreným špeciálne pre potreby analýzy predmetov kultúrneho dedičstva v konzervátorskej praxi. Prvková analýza bola vykonaná pomocou prenosného (ručného) XRF spektrometra SKYRAY Genius 5000.

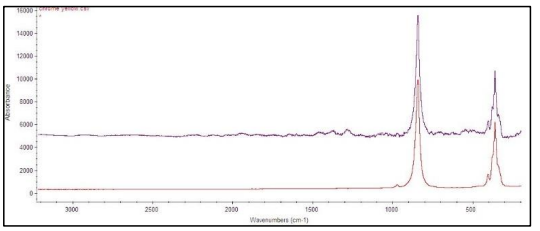
Výsledky a diskusia

Pomocou reflexnej FTIR spektroskopie s nástavcom ConservatIR sa podarilo charakterizovať spojivo farebnej vrstvy ako nitrocelulózu doplnenú o alkydovú živicu, čo je pre syntetické nátery bežná kombinácia[4]. Ramanovou spektroskopiou podporovanou výsledkami z FTIR a XRF analýzy boli identifikované tri pigmenty - pruská modrá, chrómová žltá, titánová bieloba v modifikácii anatas. Pomocou XRF sme identifikovali zinok prítomný vo všetkých farebných vrstvách, ďalej bárium a kobalt, ktoré prítomné len na určitých miestach.

1a



1b



1c

Obrázok 1:
1a: Svedectvo VI., asambláž, autor - Jozef Jankovič
1b: namerané FTIR spektrum modrej farby s pásmi pre nitrocelulózu, alkydovú živicu a pruskú modrú
1c: namerané Raman spektrum žltej farby porovnané s referenčným spektrom chrómovej žltej

Záver

V rámci práce sme otestovali možnosti nedeštruktívnej analýzy objektov kultúrneho dedičstva na diele Svedectvo VI. Na základe výsledkov získaných nedeštruktívnymi spektroskopickými technikami sme úspešne charakterizovali syntetické spojivo farebnej vrstvy (kombinácia nitrocelulózy a alkydovej živice) a identifikovali prítomné pigmenty (pruská modrá, titánová bieloba, chrómová žltá). Všetky použité metódy nám však poskytli informácie iba o povrchovej farebnej vrstve, nepodarilo sa nám identifikovať podkladové materiály.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV-20-0410.

Literatúra

(1) Shashoua, Y. *Conservation of Plastics 1st Edition*; 2008.
(2) Waentig, F. *Plastics in Art: A Study from the Conservation Point of View*; Michael Imhof Verlag: Petersbrg, 2008.
(3) Madden, O.; Learner, T. PRESERVING PLASTICS, An Evolving Material, a Maturing Profession. *Conservation Perspectives, The GCI Newsletter*. The Getty Conservation Institue 2014.
(4) Learner, T. J. S.; Smithen, P.; Krueger, J. W.; Schilling, M. Modern Paints Uncovered; The Getty Conservation Institue: London, 2006.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF FIBRES BASED ON POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) AND THEIR POTENTIAL APPLICATION

Zuzana Gregušková[1], Radek Přikryl[1], Michala Rampichová[2]

[1]Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Czech Republic
[2]Institute of Experimental Medicine of CAS, Department of Tissue Engineering, Videnska 1083, 142 20 Prague 4, Czech Republic

xcgreguskova@vutbr.cz

Introduction

Cell culture for biological assays began to be performed on prepared fibrous or porous structures with a significant height of a given substrate compared to cells cultured on polyester or glass planar surface, allowing the test cells to adhere and multiply in the three-dimensional (3D) structure [1, 2]. This approach to cell culture aims to natural-shaped cell growth, providing a more significant response in biological assays, and ultimately reflecting of the cells behaviour in vivo [3, 4]. In vitro cell-cultured biological assays is playing a significant role in drug discovery process as they avoid large-scale and financially intensive animal testing [5].

Experimental part

In this work, we successfully prepared microfibers based on poly(3-hydroxybutyrate) (P3HB) and also fibres containing 30 wt% polylactide acid and polycaprolactone respectively. The centrifugal spinning technology as a simple and efficient method for producing micro and nanofibers was used [6]. Fibres were prepared from chloroform solution of polymers. To improve the mechanical properties of the fibres, 3 commercially available plasticizers, Citroflex A-4 (Acetyltri-n-butyl Citrate), Syncroflex 3114-LQ-(GD) (oligomeric adipate ester) and Emery MC2192 (liquid polyester) in amounts of 5, 10 and 15 wt% were used. The prepared fibres were characterized by selected methods to determine their chemical, mechanical and biological properties concerning the possible application. To perform the biological assays, disk-like samples were needed to prepare. Therefore, the produced fibres were manually cut using a steel punch with an inner diameter of 6 mm.

Results and discussion

As the results of fibres mechanical properties show, the prepared fibres can achieve their maximum deformation up to twice after the addition of the plasticizer compared to the reference fibres without plasticizer. Such extensive prevention of brittleness significantly affects and improves the usability of the fibres in practice in terms of handling. Furthermore, speed, and thus the efficiency, but also reproducibility of fibres preparation, have increased after the addition of plasticizers.

The results of biological tests clearly confirmed that the prepared fibres are biocompatible and non-toxic to the selected cells. The comparison of the cells metabolic activity after 14 days of testing are interesting as well. The results clearly show that the prepared fibrous substrates achieve higher values of metabolic activity in comparison with commercially available 3D printed substrates produced from polycaprolactone or polystyrene.

Conclusion

The work dealt with the preparation of centrifugally formed P3HB fibres. The observation was focused on the effect of the addition of another biopolymer and plasticizer. Although P3HB as a material has relatively small polar components of surface tension and thus low wettability by aqueous solutions, the addition of small amounts of plasticizers has partially affected the hydrophobic character of P3HB. Plasticizers significantly modified the observed metabolic activity and cell proliferation, which is shown by increased values compared to plasticizer-free fibre samples. Moreover, the addition of plasticizer had a positive effect on the fibres maximum deformation achieved and the fibres preparation process itself.

Literature

[1] Haycock, J. W. 3D Cell Culture: A Review of Current Approaches and Techniques. *Methods in Molecular Biology* **2010**, 1–15.

[2] Breslin, S.; O'Driscoll, L. Three-Dimensional Cell Culture: The Missing Link in Drug Discovery. *Drug Discovery Today* **2013**, *18* (5-6), 240–249.

[3] Choi, J.; Lee, E. K.; Choo, J.; Yuh, J.; Hong, J. W. Micro 3D Cell Culture Systems for Cellular Behavior Studies: Culture Matrices, Devices, Substrates, and in-Situ Sensing Methods. *Biotechnology Journal* **2015**, *10* (11), 1682–1688.

[4] Knight, E.; Przyborski, S. Advances in 3D Cell Culture Technologies Enabling Tissue-like Structures to Be Created in Vitro. *Journal of Anatomy* **2014**, *227* (6), 746–756.

[5] Edmondson, R.; Broglie, J. J.; Adcock, A. F.; Yang, L. Three-Dimensional Cell Culture Systems and Their Applications in Drug Discovery and Cell-Based Biosensors. *ASSAY and Drug Development Technologies* **2014**, *12* (4), 207–218.

[6] Lu, Y.; Li, Y.; Zhang, S.; Xu, G.; Fu, K.; Lee, H.; Zhang, X. Parameter Study and Characterization for Polyacrylonitrile Nanofibers Fabricated via Centrifugal Spinning Process. *European Polymer Journal* **2013**, *49* (12), 3834–3845.

VPLYV FERITOVÝCH PLNÍV NA PRIEBEH VULKANIZÁCIE, VLASTNOSTI A ABSORPČNÚ TIENIACU ÚČINNOSŤ ELASTOMÉRNYCH KOMPOZITOV

Jana Gregorová, Ján Kruželák, Andrea Kvasničáková

Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xgregorovaj@stuba.sk

Úvod

Obrovský technologický pokrok v oblasti elektroniky viedol k zvýšenej produkcii elektromagnetického žiarenia (EMŽ). Dlhodobé vystavenie ľudského organizmu EMŽ môže spôsobiť narušenie jeho funkcií, pričom najčastejšími symptómami sú bolesť hlavy, nespavosť, porucha pozornosti a únava. Vysokofrekvenčné EMŽ, ktoré vysielajú zariadenia ako napr. mobilné telefóny, môže tiež viesť k interferencii s inými elektronickými zariadeniami, pričom toto vzájomné pôsobenie spôsobuje zníženie výkonu prístrojov, v niektorých prípadoch dokonca ich nefunkčnosť. Riešením daného problému je použitie materiálov, ktoré účinne tienia vyžarované EMŽ. Najčastejšie používané materiály na tienenie sú kovy, pričom tieniaca účinnosť je spôsobená ich vodivosťou. V dôsledku vysokej elektrickej vodivosti je ich primárnym mechanizmom tienenia reflexia, čo je v mnohých prípadoch nežiaduce kvôli sekundárnej interferencii odrazeného žiarenia s pôvodným žiarením emitovaným z iných elektronických zariadení, spôsobujúci sekundárny elektromagnetický radiačný efekt. Vysoká cena, ťažká spracovateľnosť či náchylnosť na koróziu sú ďalšími nevýhodami aplikácie kovových materiálov vo forme tieniacich zariadení. Dopyt po elastomérnych kompozitných materiáloch sa z roka na rok zvyšuje. Ich vlastnosti sa dajú meniť, upravovať a zlepšovať prídavkom aditív a prísad. Hlavnými prísadami sú práve plnivá. Magnetické mäkké feritové plnivá sa stali predmetom výskumov a to najmä z hľadiska faktu, že hlavný mechanizmus ich tienenia je založený na absorpcii EMŽ. Teda, žiarenie je účinné pohltené tieniacim materiálom a neemitované spätne do okolia. Aplikovaním týchto plnív do gumárenských zmesí sa prispôsobujú vlastnosti výsledného kompozitu. Upravujú sa fyzikálno-mechanické vlastnosti kompozitov, priebeh sieťovania, ich magnetické a tieniace vlastnosti. Tieniace materiály musia spĺňať mnohé vlastnosti aby uspokojili súčasné požiadavky ako sú chemická a korózna odolnosť, nízka hmotnosť, flexibilita, ľahkosť spracovania a nízka cena. Tienenie EMŽ je možné chápať ako odraz a/alebo absorpciu EMŽ materiálom. Ďalším mechanizmom tienenia je viacnásobný odraz, ktorý predstavuje odraz EMŽ na fázových rozhraniach tieniaceho materiálu. V procese odrazu aj prechodu môžu vlny generované v každom kroku spôsobiť deštruktívne a konštruktívne interferencie v závislosti od frekvencie a hrúbky vzorky.

Magnetické kompozity sa používajú napríklad v aplikácii pre magnetické gumové tesnenia, zámky, pre membrány reproduktorov, magnetické spínače, magneticky aktívne vrstvy magnetických pásiek a iné.

Náplňou práce bola aplikácia dvoch typov feritových plnív do kaučukovej matrice na báze NBR s cieľom prípravy elastomérnych magnetických kompozitov, ktoré sú schopné účinne tieniť elektromagnetické žiarenie absorpčnými mechanizmami [1-2].

Experimentálna časť

Ako elastomérna matrica sa využil butadiénakrylonitrilový kaučuk (NBR), vo funkcii magnetických plnív sa aplikovali magneticky mäkké feritové plnivá, manganato-zinočnatý ferit a nikelnato-zinočnatý ferit. Na sieťovanie elastomérnych zmesí sa využil sírny vulkanizačný systém. Následne sa hodnotil vplyv typu a obsahu plniva na vulkanizačné charakteristiky, fyzikálnomechanické vlastnosti a absorpčné tieniace vlastnosti elastomérnych kompozitov.

Elastomérne kompozitné materiály sa pripravovali v dvojstupňovom miešacom procese. Na ich prípravu sa použilo hnetacie zariadenie Brabender. V prvom stupni sa do komory hnetacieho zariadenia nadávkoval kaučuk, ktorý sa nechal 2,5 min plastikovať pri otáčkach 55 ot./min. Po 2 min sa pridalo plnivo a celá zmes sa hnetila 4,5 min pri 55 ot./min a teplote 90 °C. Po zmiešaní sa zmes vybrala z hnetacieho zariadenia a homogenizovala na dvojvalcoch. V druhom stupni sa nadávkovalo vulkanizačné činidlo spolu s urýchľovačom vulkanizácie. Pri rovnakých podmienkach ako v prvom stupni sa celá zmes miešala po dobu 4 min. Na záver sa zmes ochladila a vytvarovala do tvaru pásov pomocou dvojvalcov.

Oscilačným reometrom MDR 2000 sa namerali vulkanizačné krivky, z ktorých sa určil optimálny čas vulkanizácie. Zmesi sa vulkanizovali v dolnotlakovom hydraulickom lise Fontijne pri teplote 160 °C.

Zo zvulkanizovaných zmesí sa vysekli skúšobné telieska a následne sa vyhodnocovali fyzikálno-mechanické vlastnosti. Prístrojom Zwick Roell Z 2.5 boli merané ťahové vlastnosti kompozitov, pričom sa nastavila rýchlosť posunu čeľustí a počiatočná vzdialenosť pneumatických čeľustí.

Absorpčná tieniaca účinnosť kompozitných materiálov sa merala pomocou impedančného analyzátora Agilent a vyhodnocovala pomocou naprogramovaného algoritmu s programe Mathcad.

Záver

Zo získaných výsledkov možno vyvodiť nasledujúce závery:

- aplikácia magnetických plnív do elastomérnej matrice viedla k urýchľovaniu kinetiky vulkanizácie, čo možno pripísať oxidovej štruktúre feritov, ktorá môže mať na sírnu vulkanizáciu podobný účinok ako oxid zinočnatý pôsobiaci ako aktivátor vulkanizácie.
- prítomnosť plnív v kaučukových matriciach viedla k poklesu pevnosti v ťahu pri pretrhnutí kompozitných materiálov na základe čoho je zrejmé, že magnetické plnivá nepôsobia v elastomérnej matrici stužujúcim účinkom.
- Pripravené kompozitné materiály vykazovali dostatočnú absorpčnú tieniacu účinnosť v testovanej frekvenčnej oblasti 0,1 GHz – 3 GHz. Lepšiu absorpčnú tieniacu účinnosť vykazovali kompozity plnené nikelnato-zinočnatým feritom.

Poďakovanie
Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja Slovenskej republiky, číslo projektu APVV-19-0091.

Literatúra

[1] Kondawar, S. B.; Modak, P. R.; Liu, J. S., Materials for potential EMI shielding applications. **2020**, 2, 9-26.

[2] Kruželák, J.; Kvasničáková, A.; Hložeková, K.; Hudec, I., Progress in polymers and polymere composites used as efficient materials for EMI shielding. **2021**, 3, 123-172.

VPLYV VONKAJŠÍCH FAKTOROV NA DEGRADÁCIU SYNTETICKÝCH POLYMÉRNYCH MATERIÁLOV ZASTÚPENÝCH V ZBIERKACH MODERNÉHO A SÚČASNÉHO UMENIA

Simona Klempová, Petra Urbanová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenia dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

klempovasimona@gmail.com

Úvod

Syntetické polymérne materiály, ktorých história sa začala písať až začiatkom 20. storočia, si, pochopiteľne, našli cestu aj k umelcom, reagujúcim na materiálovú „revolúciu" prebiehajúcu vo vtedajšej spoločnosti, a preto dnes umelecké diela a predmety historického, vedeckého či kultúrneho záujmu zhotovené zo syntetických polymérnych materiálov tvoria v mnohých svetových pamäťových a fondových inštitúciách podstatnú časť zbierok moderného a súčasného umenia, ktorej ale nebola doteraz venovaná dostatočná pozornosť. Viaceré syntetické polymérne materiály, spočiatku považované za relatívne odolné materiály, začali v zbierkach veľmi rýchlo degradovať, čo viedlo k nenávratnej strate veľkého množstva predmetov, a tak sa koncom 20. storočia odborníci z oblasti ochrany kultúrneho dedičstva pustili do materiálového prieskumu zbierok moderného a súčasného umenia s cieľom identifikácie konkrétnych syntetických polymérnych materiálov prítomných v zbierkach a následného stanovenia ich stupňa degradácie, aby sa mohlo pristúpiť k ich nevyhnutnej ochrane[1]. Všetky rozsiahle prieskumy zbierok moderného a súčasného umenia, vykonané v priebehu posledných troch desaťročí vo viacerých svetových múzeách a galériách, poukázali na nestabilitu dvoch syntetických polymérnych materiálov, a to mäkčeného polyvinylchloridu a polyuretánu (predovšetkým vo forme polyuretánovej peny). Tieto materiály boli zároveň zaradené aj do skupiny malígnych materiálov, z ktorých sa pri ich degradácii uvoľňujú látky škodlivé pre okolité materiály[2].

Cieľom našej práce je pripraviť modelové vzorky zo syntetického polymérneho materiálu, ktorý je podľa doterajších prieskumov zbierok moderného a súčasného umenia najviac zastúpeným a zároveň aj najviac ohrozeným syntetickým polymérnym materiálom, teda z mäkčeného polyvinylchloridu. Pri príprave modelových vzoriek z mäkčeného polyvinylchloridu sa použijú také technologické postupy a aditíva, aby boli modelové vzorky reprezentatívne pre väčšinu mäkčeného polyvinylchloridu vyrábaného v Európe v druhej polovici 20. storočia. Následne sa preskúmajú zmeny ich vlastností počas urýchleného svetelného a tepelného starnutia.

Experimentálna časť

Na základe nameraných zmien vlastností modelových vzoriek počas ich urýchleného starnutia bude vyhodnotený vplyv jednotlivých aditív na degradáciu polyvinylchloridu. V súčasnosti prebieha FTIR

spektrálna analýza reálnych vzoriek vyrobených z mäkčeného polyvinylchloridu, ktorej výstupy budú súčasťou databázy spektier plastov nachádzajúcich sa v objektoch múzeí a galérií.

Záver

Výsledky experimentu budú slúžiť ako podklad pre ďalšie experimenty, ktoré by mali neskôr viesť k navrhnutiu optimálnych podmienok uchovávania a vystavovania predmetov zhotovených z mäkčeného polyvinylchloridu.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s odbornou pomocou doc. Ing. Kataríny Vizárovej, PhD., prof. Ing. Ivana Hudeca, PhD., doc. Ing. Radka Tiňa, PhD. a s finančnou podporou projektu APVV-20-0410.

Literatúra

(1) Martuscelli, E. *The Chemistry of Degradation and Conservation of Plastic Artefacts of Pre-Synthetic "Era" Based on Natural or Artificial Polymers*; Paideia, 2010.
(2) Keneghan, B.; Oosten, T. van; Lagana, A.; Lattuati-Derieux, A. In What Condition Are My Artefacts? Case Studies. In *Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections*; CTHS Edition, 2012.

Anorganické a koordinačné zlúčeniny pre technológie 21. storočia

SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA SPIN CROSSOVER POLYMÉRNYCH SYSTÉMOV HOFMANNOVHO TYPU S FOTOIZOMERIZOVATEĽNÝMI MOLEKULAMI

Bc. Jana Vojčíková, Ing. Barbora Brachňáková PhD., Dr. Lucie Routaboul

Slovenská technická univerzita v Bratislave Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Oddelenie anorganickej chémie Radlinského 2101/9 812 37 Staré Mesto

jana.vojckova.13@gmail.com

Cieľom tejto práce bola syntéza a charakterizácia poréznych trojdimenzionálnych koordinačných polymérov Hofmannovho typu (ďalej už len MOF) s potenciálom vykazovať spin crossover efekt (ďalej už len SCO). Fyzikálna podstata týchto systémov je zaujímavá z hľadiska fotoindukovaného SCO, ktorý je riadený prítomnosťou izomerizovateľných hosťujúcich molekúl, ktoré účinkom svetla podliehajú izomerizácií alebo cyklizácií v dôsledku čoho dochádza k zmene magnetických vlastností MOF systému (tzv. GD – LISC fenomén; z angl. Guest-Driven Light-Induced Spin Crossover). Tento koncept využíva MOF systémy ako hostiteľské molekuly obsahujúce póry, do ktorých je možné implementovať rôzne molekuly, a tak meniť SCO vlastnosti týchto systémov.

Táto práca v prvom kroku nadväzuje na predošlý výskum vedeckej skupiny J.A Reala [1] a využíva klatrát {Fe(bpac)[Ni(CN)$_4$}, kde bpac =1,2-bis(4-pyridyl)acetylén. Pri príprave prázdneho polyméru sme použili priamu syntézu, ako aj kryštalizáciu pomocou H-trubice, s cieľom získať kryštálovú štruktúru MOF systému. V druhom kroku sme sa zamerali na prípravu MOF systémov s hosťovskou molekulou vo vnútri, pričom sme sa zamerali jednak na organické fotoaktívne molekuly, ktoré podliehajú vratnej fotoizomerizácii a pomocou oxidačného činidla podliehajú cyklizácii za vzniku fenatrénu.Dostatočne veľké póry nachádzajúce sa v štruktúre tohto polyméru umožnili implementáciu spomenutých hosťovských molekúl (fenantrén, cis-stilbén a trans-stilbén), čo sme využili ako nástroj na modifikáciu SCO vlastností pôvodného MOF systému. Metódou priamej syntézy, sublimáciou za zníženého tlaku a zmiešaním hosťovských molekúl s MOF polymérom v roztoku, sa nám podarilo pripraviť zlúčeniny požadovaného zloženia, a to: ({Fe(bpac)[Ni(CN)$_4$]}).trans-stilbén, ({Fe(bpac)[Ni(CN)$_4$]}).cis-stilbén, ({Fe(bpac)[Ni(CN)$_4$]}).fenantrén. Všetky zlúčeniny sme ocharakterizovali pomocou elementárnej analýzy, termogravimetrického merania, infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou, Ramanovej spektroskopie a práškovej difrakčnej analýzy. Spin crossover vlastnosti sme zisťovali pomocou merania reflektivity a magnetické vlastnosti pomocou MPMS SQUID magnetometra. Dôvodom, prečo sme sa zamerali práve na tieto molekuly je skutočnosť, že fyzikálne vlastnosti MOF polymérov vieme ovplyvňovať pomocou svetla alebo teploty. Rozdielne SCO vlastnosti pripravených zlúčenín sú dôsledkom interakcií hosť-hostiteľ, čo súvisí so stérickými a elektronickými efektmi[2].

Výsledky poukázali na to, že metóda prípravy úzko súvisí množstvom hostí v dutinách a teda priamo ovplyvňuje spinové vlastnosti. Ako najvhodnejšia metóda sa javí metóda priamej syntézy, pretože krivka závislosti magnetickej susceptibility od teploty je strmá s teplotnou hysteréziou, čo je žiadúce, ak takéto materiály majú byť využité pre aplikačné účely. Tento spôsob prípravy je reprodukovateľný a poskytuje produkty vo vysokom výťažku. Naproti tomu, hysterézne krivky zlúčenín pripravených ostatnými metódami vykazujú skôr graduálny a neúplný spin crossover. Predpokladaný výsledok, to že SCO vlastnosti súvisia s povahou a množstvom hostí v dutinách nám potvrdili magnetické merania ako aj merania reflektivity. Pomocou vyššie spomenutých nepriamych

analytických metód sme identifikovali zloženie nami pripravených systémov a potvrdili prítomnosť hostí v kavitách.

V konečnej fáze sme sa venovali experimentom s ožarovaním nami pripravených zlúčenín v roztoku za účelom „prepnutia" trans-stilbénu na cis-stilbén, následne prídavkom oxidačného činidla získať fenantrén a sledovať zmeny v magnetických vlastnostiach. Tieto pokusy si vyžadujú elektromagnetické žiarenie vhodnej vlnovej dĺžky a dostatočnú priepustnosť MOF systému pre svetlo. Bohužiaľ, ani v jednom prípade sa nám zatiaľ nepodarilo preukázať že došlo k fotoizomerizácii, resp. cyklizácií, čo pripisujeme slabej priepustnosti MOF systému.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou grantu APVV-19-0087, APVV-18-0016, APVV-18-0197 a vďaka podpore Slovenskej akademickej informačnej agentúry.

Literatúra

[1] a) Niel, V.; Martinez-Agudo, J.M.; Muñoz, M.C.; Gaspar, A.B.; Real, J.A. Inorg. Chem., **2001** b) Chem. Eur. J. **2012**, 18, 507 –516.
[2] Bartual-Murgui, C., Akou, A., Shepherd, H. J., Molnár, G., Real, J. A., Salmon, L., Bousseksou, A. Chem. Eur. J. **2013** 19(44), 15036–15043.

MAGNETIZMUS KOMPLEXOV ŽELEZA(III) S N_2O TRIDENTÁTNYMI LIGANDMI

Adam Ďurík

Oddelenie anorganickej chémie ÚACHTM FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37, Bratislava

xdurik@stuba.sk

Úvod

Spin crossover (skr. SCO) je jav, ktorý je možné pozorovať u niektorých komplexov prechodných kovov s elektrónovou konfiguráciou $3d^4$ – $3d^7$. V základnom priblížení platí, že usporiadanie elektrónov v centrálnom atóme ovplyvňuje sila kryštálového poľa a v dôsledku rôzneho obsadenia energetických hladín je možné pozorovať nízkospinové (LS) a vysokospinové (HS) komplexy. SCO efekt predstavuje (reverzibilný) prechod častice z LS stavu do HS stavu. SCO je možné vyvolať za určitých podmienok použitím teploty, tlaku alebo žiarenia [1, 2, 3].

Zlúčeniny vykazujúce SCO efekt predstavujú atraktívne multifunkčné materiály, ktoré môžu nájsť uplatnenie v rôznych oblastiach bežného života, napríklad ako pamäťové média, optické obrazovky alebo ako molekulárne spínače [1]. Kľúčovými sú prijateľné podmienky vyvolania spinového prechodu (izbová teplota, atmosférický tlak) a doba, za ktorú látka zrelaxuje naspäť na pôvodný stav.

Okrem spinových prechodov zlúčenín vyvolaných teplotou pozorujeme v niektorých zlúčeninách aj tzv. LIESST efekt. Ide o zachytenie excitovaného spinového stavu, ktorého excitácia bola vyvolaná pomocou svetelného žiarenia. LIESST efekt teda súvisí s vlastnosťou látok meniť svoj spinový stav účinkom elektromagnetického žiarenia [4].

Medzi významné zlúčeniny vykazujúce spinový prechod patria zlúčeniny železa, pričom častejšie je možné pozorovať spinový prechod komplexov Fe^{II}. Bolo však pripravených aj niekoľko Fe^{III} komplexov, ktoré vykazujú fotoindukovaný spinový prechod, čo podnietilo snahu syntetizovať ďalšie zlúčeniny Fe^{III}, v ktorých by potenciálne mohol byť LIESST efekt pozorovaný [4].

Naša práca je zameraná na hľadanie optimálneho spôsobu prípravy Fe^{III} komplexov a na skúmanie ich magnetických vlastností, pričom predpokladáme pozorovanie SCO javu, resp. LIESST efektu.

Experimentálna časť

V našej práci sme sa venovali literárnej rešerši pripravených Fe^{III} komplexov iných výskumných tímov vykazujúcich spinový prechod prípadne aj LIESST efekt. Pre zlúčeniny opísané v odborných článkoch sme z dostupných údajov (cif súbory z CCDC databázy) vypočítali distorzné parametre Σ a Θ. Hodnoty týchto parametrov sme následne spracovali graficky a hľadali sme závislosti hodnôt distorzných parametrov od spinového stavu, prípadne iných vlastností daných Fe^{III} komplexov.

Taktiež sme sa pokúšali pripraviť vlastné Fe^{III} komplexy, pričom na ich prípravu sme vyskúšali dva postupy. V oboch postupoch sa na prípravu imínového ligandu (Schiffovej bázy) použili deriváty 2-hydroxybenzofenónu a 2-aminometylpyridín alebo 8-aminochinolín.

Vo všeobecnom postupe 1 sa na prípravu tozylátu železitého použil heptahydrát síranu železnatého a tozylát bárnatý, ktorý bol pripravený z uhličitanu bárnatého a kyseliny tozylovej. Tozylát železitý následne reagoval s príslušným ligandom za vzniku komplexu. Takto bolo pripravených 5 komplexov.

Vo všeobecnom postupe 2 išlo o štandardnú *in-situ* metódu aniónovej zámeny pri príprave Fe^{III} komplexov. Ako zdroj Fe^{III} iónu sa použil chlorid železitý a chloridový anión bol následne zamenený za rodanidový anión pomocou prídavku rodanidu (tiokyanatanu) draselného. Takto boli pripravené 2 komplexy.

Výsledky a diskusia

Vypočítané distorzné parametre boli spracované graficky. Zistili sme, že na základe hodnôt distorzných parametrov je možné predpokladať spinový stav centrálneho atómu avšak nie je možné predpovedať prítomnosť LIESST efektu. Taktiež nebola zistená žiadna korelácia medzi hodnotami distorzných parametrov a napr. ketónom, resp. amínom použitým na prípravu danej látky.

Po analýze pripravených zlúčenín (pomocou mikroskopu a IČ spektroskopie) sa všeobecný postup 1 vyhodnotil ako nevhodný na prípravu Fe^{III} komplexov z dôvodu pretrvávajúceho znečistenia pripravenej látky nezreagovaným ligandom. Tomuto znečisteniu sa napriek viacerým pokusom a zmenám v postupe nepodarilo zabrániť.

Záver

Zistili sme, že podľa hodnoty distorzných parametrov je možné „predpovedať“ spinový stav centrálneho atómu príslušného komplexu, nie je však možné zistiť, či skúmaná látka bude vykazovať aj LIESST efekt. Je tiež možné odhaliť zachovanie spinového stavu centrálneho atómu. Tieto informácie môžu byť užitočné v prípade, že máme k dispozícii iba štruktúru molekuly a nie je možné zlúčeninu analyzovať pomocou SQUID magnetometrie.

Bolo pripravených celkovo sedem Fe^{III} zlúčenín. Päť z nich bolo pripravených pomocou všeobecného postupu 1 a dve pomocou všeobecného postupu 2. Všeobecný postup 1 nesplnil naše očakávania, pretože takto pripravené komplexy boli značne znečistené ligandom, ktorý sa od komplexov výrazne farebne odlišoval. Z dôvodu neustáleho znečistenia pripravených látok príslušným ligandom sme boli nútení zameniť tento postup za overený všeobecný postup 2. Bolo vykonaných viacero syntéz, z ktorých sa však tuhý produkt podarilo získať len v dvoch prípadoch.

V IČ spektrách sa nám podarilo identifikovať vybrané charakteristické vibrácie, meranie SQUID magnetometrie zatiaľ nebolo možné.

Aj napriek viacerým prekážkam naďalej pokračujeme v príprave nových Fe^{III} komplexov a veríme, že sa nám podarí preskúmať aj magnetické vlastnosti už pripravených zlúčenín.

Literatúra

1. Boča, R. Magnetické a elektrické vlastnosti látok. Bratislava: STU, 2010. 226s
2. Pogány, L. Iron(III) and Cobalt(III) Complexes with Pentadentate and Hexadentate Schiff Base Ligands – Synthesis, Spectral, Structural and Magnetic Investigation: dizertačná práca. Bratislava: STU, 2017.
3. Boča, R. Chémia koordinovaných a organických zlúčenín. Bratislava: STU, 2011. 297s
4. Ando, H. Theoretical Study of Low-Spin, High-Spin, and Intermediate-Spin States of $[Fe^{III}(N\text{-}2\text{-}pyridylmethylidene\text{-}2\text{-}hydroxyphenylaminato)_2]^+$. Mechanism of Light-Induced Excited Spin State Trapping. J. Chem Phys., 111(25), 5515 – 5522

VPLYV KONKURENČNÝCH ANIÓNOV NA SORPCIU TECHNECISTANOVÉHO ANIÓNU SORBENTMI NA BÁZE UHLÍKA

Silvia Vyhnáleková[1,2], Eva Viglašová[2], Michal Galamboš[2], Oľga Rosskopfová[2], Darina Tóthová[2]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava, Slovenská republika
[2]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava, Slovenská republika

vyhnalekova2@uniba.sk

Úvod

Sorbenty ako aj sorpčné procesy sú v súčasnej dobe vhodné najmä pri technikách úpravy vody a sú výhodnejšie vďaka technicko-ekonomickým a environmentálnych výhodám vrátane nízkych nákladov a ľahkej dostupnosti. Na výber vhodného sorbentu vplývajú faktory ako sorpčná kapacita, selektivita daného sorbentu, kinetika sorpcie a kompatibilita. Relevantné vlastnosti pre využitie sorbentov v daných aplikáciách môžeme uviesť sorpčnú rovnováhu a vlastnosti daného sorbentu (pórovitá štruktúra, veľkosť a distribúcia pórov, funkčné skupiny na povrchu). Medzi sorbenty na báze uhlíka môžeme zaradiť aktívne uhlie, biouhlie, hydrouhlie, uhlíkové nanorúrky atď.

Aktívne uhlie je zložené z grafitových kryštálov s nepravidelným povrchom, jeho selektivitu a sorpčnú schopnosť možno ovplyvniť vhodným výberom postupu syntézy, druhu vstupnej suroviny, prípadne modifikáciou [1]. Medzi rádioaktívne kontaminanty patrí technécium, konkrétne jeho dominantná mobilná forma vo vodných roztokoch za oxidačných podmienok a teda technecistanový anión. Medzi dôležité faktory z hľadiska vplyvu na sorpciu kontaminantov patria pH roztoku, počiatočná koncentrácia, konkurenčné ióny a iné [2].

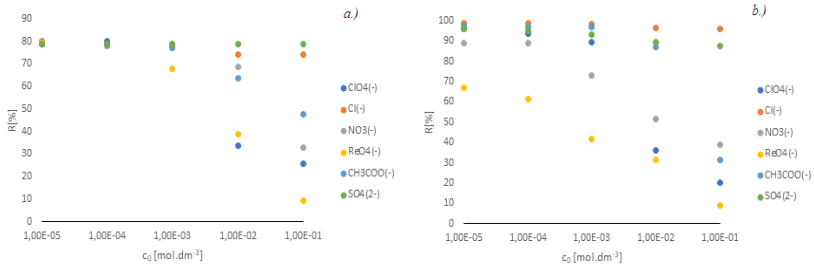
Experimentálna časť

Na modelové roztoky technecistanového aniónu sme využili $^{99m}TcO_4^-$ ktorý bol produkovaný z $^{99}Mo/^{99m}Tc$ generátora (DRYTEC) s aktivitou 2,5 – 100 GBq. Modelové roztoky konkurenčných aniónov sme použili z ich sodných solí.

Pre sorbenty C(K-1), C(K-2A) sme použili vstupnú surovinu odpadový kaučuk (EKO-RECYCLING), ktoré sme pyrolyzovali pri kontrolovaných podmienkach (N_2, 800 °C, 4 h). Na aktiváciou sorbentu C(K-2A) sme využili aktiváciou pomocou KOH. Vzniknutý produkt sa premyl roztokom HCl (0,5 mol.l^{-1}) a deionizovanou vodou, následne sa sušil pri teplote 110 °C po dobu 24 hodín. Pre určenie morfológie a štruktúry vzoriek C(K-1), C(K-2A) sa využil mikroskop „Tescan VEGA TS 5130 MM“ s detektorom EDS. Sorpčné experimenty sa uskutočňovali v plastových skúmavkách s objemom 15 ml, navážky sorbentu 30 mg sa preniesli do plastovej skúmavky, následne sa pridal roztok s rádioindikátorom (3 ml). Pomer tuhej a kvapalnej fázy bol zachovaný v pomere [1 : 1 000]. Fázy sa premiešavali na laboratórnej miešačke 1 hodinu, neskôr sa vzorky centrifugovali (Hettich EBA 20) 10 minút. Po odobratí supernatantu sa využila alikvótna časť pre meranie gama počítači (1470 Wizard - PerkinElmer).

Výsledky a diskusia

Zo štúdia vplyvu pH na sorpciu technecistanového aniónu sme určili pH ≈ 2 a modelové roztoky v rozsahu počiatočných koncentrácií (10^{-1} - 10^{-5} mol.dm^{-3}). Štúdium vplyvu počiatočnej koncentrácie konkurenčných aniónov od percenta sorpcie pre technecistanový anión je zobrazená na obr.1. Pri použití neaktivovaného sorbentu C(K-1) môžeme povedať, že mali najmenší vplyv síranový anión SO_4^{2-} a chlorný anión Cl^- pri hodnotách v rozmedzí R = 97 – 92 %. Percento sorpcie klesalo v poradí $NO_3^- > CH_3COO^- > ClO_4^- > ReO_4^-$, taktiež môžeme vidieť klesanie percenta sorpcie pri zvyšujúcej sa počiatočnej koncentrácií vybraných aniónov. V prípade aktivovaného sorbentu C(K-2A) môžeme pozorovať najväčší vplyv chloristanových a rhenistanových aniónov. V tomto prípade nastáva konkurenčná sorpcia o aktívne miesta daného sorbentu. Vplyv konkrétnych aniónovo možno vysvetliť z dôvodu chemickej podobnosti (tetraédrický tvar) ako aj blízkych hodnôt hydratačných entalpií.



Obr.1 Závislosť percenta sorpcie od počiatočných koncentrácii vybraných aniónov na sorbenty a.) C(K-1), b.) C(K-2A)

Záver

Sorbenty na báze uhlíka, konkrétne pripravené sorbenty sú vhodné na použitie pri odstraňovaní technecistanového aniónu z modelových vodných roztokov. Charakterizáciou metódou SEM/EDS sme určili morfológiu pripravených sorbentov ako aj vplyv použitia aktivačného činidla. Štúdiom vplyvu vybraných aniónov na sorpciu technecistanového aniónu sme sledovali najväčší vplyv zo strany chemicky podobných aniónov, konkrétne chloristanového aniónu a renistanového aniónu

Poďakovanie
Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-18-0534.

Literatúra

[1] Hashemi, B., Rezania.; Carbon-based sorbents and their nanocomposites for the enrichment of heavy metal ions: a review, Microchim Acta, **2019**, 186.

[2] Rajec, P.; Galamboš, M.; Daňo, M; et al.; Preparation and characterization of adsorbent based on carbon for pertechnetate adsorption, J Radioanal Nucl Chem, **2015**, 303.

KOMPOZITNÝ SORBENT MODIKS PRE SEPARÁCIU RÁDIONUKLIDOV

Lenka Urbánová[1]

[1]*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká Fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika*

moravcova23@uniba.sk

Úvod

Environmentálny stav je jedným z najnaliehavejších problémov modernej spoločnosti. Jedným z najvážnejších problémov je akumulácia rádioaktívneho odpadu. Výsledkom produkcie jadrovej energetiky sú tisíce m^3 nízko, stredne a vysokoaktívneho rádioaktívneho odpadu, ktorý sa vytvára každým rokom po celom svete. Problém kontaminácie životného prostredia rádionuklidmi je mimoriadne dôležitý, pretože je dlhodobý a často zahrnutý v biologickom cykle látok. Prítomnosť rádionuklidov, dokonca aj v malých množstvách v povrchových a podzemných vodách predstavuje nebezpečenstvo pre životné prostredie a zdravie obyvateľstva. Na likvidáciu rádioaktívnych odpadov z prostredia sú preto potrebné efektívne technológie. Na odstránenie rádionuklidov a ťažkých kovov z vodných roztokov bolo vyvinutých a zavedených niekoľko metód. Adsorpčné procesy sa vďaka ich nízkym nákladom, vysokej účinnosti, flexibilite, opätovnom použití a možnej regenerácii javia ako jedny z najperspektívnejších techník na odstránenie kontaminantov z vodných roztokov. Sorbent MODIKS je anorganický sorbent vytvorený na báze oxidu manganičitého. Oxid manganičitý zachytáva ióny stroncia, plutónia, uránu a dcérskych produktov premenou radónu z vodných roztokov.

Experimentálny časť

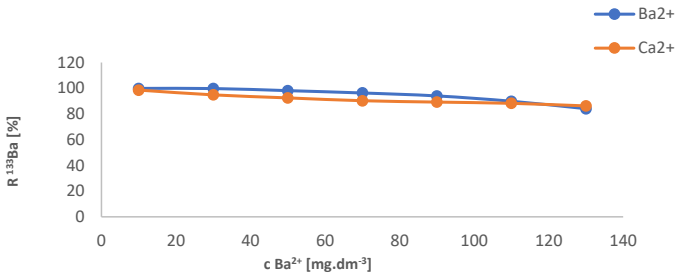
Každá vzorka obsahovala 50 cm^3 deionizovanej vody, ku ktorej bol pridaný stopovací rádionuklid ^{133}Ba v objeme 200 mm^3. Následne bolo pH vzoriek upravené v rozmedzí (6,9 – 7,1). Plastová kolóna s výškou 15,5 cm a s priemerom 1,5 cm bola naplnená 1 g sorbentu MODIKS so zrnitosťou (0,1 – 1,0) mm. Následne bol sorbent kondiciovaný deionizovanou vodou. Vzorka bola nanesená na pripravenú kolónu so sorbentom MODIKS a pretečená frakcia bola zachytená do plastovej vialky. Plastová vialka s pretečenou frakciou bola meraná na scintilačnom detektore NaI(Tl) po dobu 3600 sekúnd. Vyhodnotenie bolo uskutočnené pomocou softvéru GamWin pri energii E_γ = 356 keV.

Výsledky a diskusia

Z tabuľky 1 je možné vidieť, že nami použitý sorbent MODIKS je vhodný na adsorpciu ^{133}Ba. Sorbent MODIKS účinne zachytával ^{133}Ba až do objemu deionizovanej vody 450 cm^3, kde percento adsorpcie bolo v rozmedzí (100 – 94,26) %. Pri objeme destilovanej vody 500 cm^3 nastal prudký pokles percenta adsorpcie na hodnotu 78,98 %.

Tabuľka 1 Percento adsorpcie ^{133}Ba na sorbent MODIKS.

V(H_2O) [cm^3]	V (^{133}Ba) [mm^3]	A_0 [cps]	A [cps]	R [%]
50	200	3,18	0,04	100
100	200	3,18	0,04	100
150	200	3,18	0,04	100
200	200	3,18	0,05	99,68
250	200	3,18	0,09	98,41
300	200	3,18	0,10	98,09
350	200	3,18	0,17	95,90
400	200	3,18	0,20	94,90
450	200	3,18	0,22	94,26
500	200	3,18	0,70	78,98



Obr. 1 Percento adsorpcie ^{133}Ba na sorbent MODIKS v závislosti od stúpajúcej koncentrácie katiónov Ba^{2+} a Ca^{2+}.

Sledovali sme vplyv konkurencnych kationov Ba^{2+} a Ca^{2+} na adsorpciu ^{133}Ba na sorbent MODIKS. Z Obr. 1 vyplýva, že so stúpajúcou koncentráciou Ba^{2+} a Ca^{2+} klesá rádiochemický výťažok a to v rozmedzí (99,87 – 84,09) % pre Ba^{2+} a v rozmedzí (98,56 – 86,26) % pre Ca^{2+}. Na základe získaných údajov teda môžeme predpokladať, že Ba^{2+} a Ca^{2+} nepredstavujú konkurenčné katióny pre sorpciu ^{133}Ba.

Záver

Z nameraných výsledkov môžeme skonštatovať, že sorbent MODIKS je vhodný na adsorpciu ^{133}Ba. Na základe získaných údajov predpokladáme, že katióny Ba^{2+} a Ca^{2+} nepredstavujú konkurenčné katióny pre adsorpciu ^{133}Ba na sorbent MODIKS.

Literatúra

[1] Babaeivelni, K., Khodadoust, A.P., Bogdan, D. J. Environ. Sci. Health, Part A: Environ. Sci. Eng. **2014**. 1462-1473.

[2] Mallakpour, S., Motirasoul, F. Ultrason. Sonochem. **2017**. 623-633.

[3] Zhang, J., Guo, Z., Li, Y., Pan, S., CHen, X., Xu, J. J. Mol. Liq. **2016**. 534-540.

POMALÁ RELAXÁCIA MAGNETIZÁCIE V JEDNOJADROVOM KOMPLEXE Co(II) S BIS(1*H*-BENZIMIDAZOL-2-YL)PYRIDÍNOVÝM SUBSTITUOVANÝM LIGANDOM

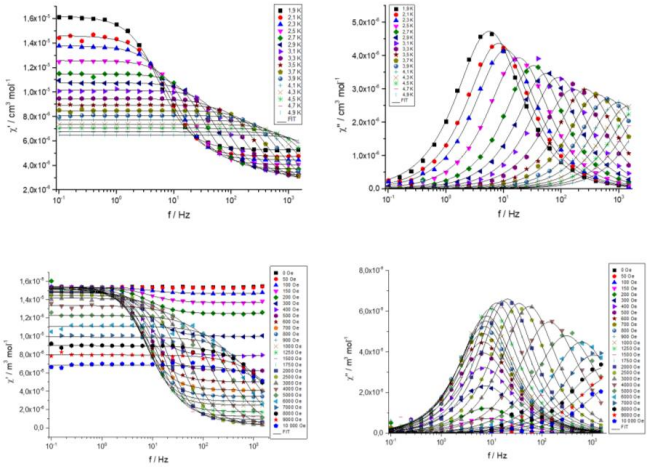
Nikoleta Malinová[a], Ivan Šalitroš[a], Jana Juráková[b]

a) Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie anorganickej chémie, Radlinského 2101/9, 812 37 Bratislava
b) Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Purkyňova 123, 61200 Brno Czech Republic

nikoleta.malinova97@gmail.com

Jednomolekulové magnety sa dostali výrazne do pozornosti v 90. rokoch minulého storočia a stali sa predmetom rozsiahlej výskumnej štúdie, predovšetkým z dôvodu ich potenciálneho využitia pri konštrukcií vysokokapacitných pamäťových zariadení. Pod pojmom jednomolekulové magnety (z angl. ,,Single molecule magnets'' skratka SMMs) si možno predstaviť molekulu vykazujúcu pomalú relaxáciu magnetizácie, ktorá je dôsledkom len vnútromolekulovej elektrónovej štruktúry komplexu. Inými slovami je to molekula, ktorú dokážeme ,,zmagnetizovať'' v magnetickom poli, a ktorá ostáva ,,magnetizovaná'' aj po jeho vypnutí. Pre dosiahnutie tohoto javu nie sú potrebné žiadne medzimolekulové interakcie, je to vlastnosť samotnej molekuly a teda každú takúto molekulu môžeme chápať ako magnet [1].

Keďže pomalá relaxácia SMMs je pre aplikačné účely ešte stále príliš rýchla (relaxačné časy τ nadobúdajú hodnoty z oblasti μs alebo ms), pomalú relaxáciu jednomolekulových magnetom možno študovať pomocou merania AC susceptibility v striedavom magnetickom poli [2]. Jednomolekulové magnety možno jednoznačne identifikovať prítomnosťou tzv. imaginárnej zložky magnetickej susceptibility (a jej frekvenčnej závislosti) meranej v striedavom magnetickom poli (tzv. meranie AC magnetickej susceptibility). AC susceptibilita má dve zložky, reálnu χ' a imaginárnu χ'', ktoré sú merané ako funkcia teploty T a súčasne aj frekvencie v striedavého prúdu [3].



Obrázok 1 Frekvenčné závislosti oboch zložiek susceptibility komplexu **[Co(C10bbp)Br$_2$]** pri rôznych teplotách (horné grafy) a rôznych poliach (spodné grafy) [4]

V našej práci bol pripravený štruktúrne charakterizovaný komplex **[Co(C10bbp)Br$_2$]** vykazujúci pomalú relaxáciu magnetizácie. Išlo o jednojadrový, pentakoordinovaný kobaltnatý jednomolekulový magnet s modifikovaným tridentátnym bis(benzimidazolyl)pyridínovým ligandom. Pripravený ligand obsahoval n-decylové alifatické substituenty na atóme dusíka benzimidazolu a jeho magnetické vlastnosti boli porovnané s dvomi podobnými komplexmi, kde prvý komplex nemal substituovaný ligand a druhý komplex mal na ligande aromatické substituenty. Zistili sme, že nami pripravený komplex vykazoval najlepšie hodnoty energetickej bariéry magnetizácie. Na základe preukázaných výsledkov z magnetických meraní by sa ďalší výskum v budúcnosti pri príprave nových SMMs zameriaval práve na zavádzanie podobných alifatických reťazcov na tridentátne ligandy.

Literatúra

[1] Tang, J. – Zhang, P.: Lanthanide Single Molecule Magnets, Springer, Berlin, **2015**, ISBN: 9783662469996

[2] Boča, R.: Magnetické a elektrické vlastnosti látok, Bratislava, Nakladateľstvo STU, **2010**, 226s. ISBN:9788022734141

[3] Váhovská, L. – Vitushkina, S. – Potočňák, I. – Trávníček, Z. – Herchel, R.: Effect of linear and non-linear pseudohalides on the structural and magnetic properties od Co(II) hexacoordinate single-molecule magnets, Dalton Trans., **2018**, 47, 1498-1512

[4] Malinová, N.: Bakalárska práca, Bratislava - FCHPT STU, **2021**

TEORETICKÉ ŠTÚDIUM SPINOVÉHO PRECHODU V DVOJJADROVÝCH SYSTÉMOCH

Bc. Martin Blaško

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

martin.blasko@protonmail.com

ÚVOD

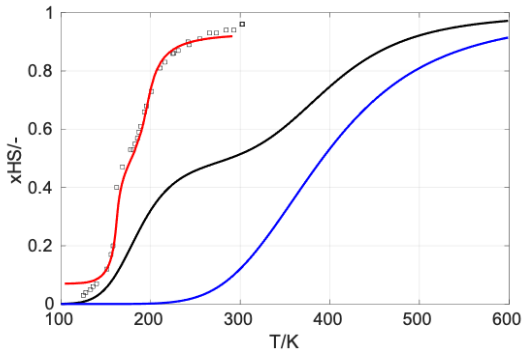
Spinový prechod (skr. SCO) je jav, pri ktorom dochádza k zmene spinového stavu centrálneho iónu komplexu tvoreného väčšinou prechodným kovom s konfiguráciou $3d^4$ – $3d^7$. Môžeme ho vyvolať zmenou teploty, tlaku, magnetického poľa alebo elektromagnetickým žiarením s vhodnou vlnovou dĺžkou [1]. Štúdium teplotne indukovaného spinového prechodu v látkach, ktoré sa dajú zaradiť medzi symetrické dvojjadrové systémy môžeme uskutočniť pomocou kvantovochemických metód. Medzi tieto patrí aj metóda funkcionálu hustoty (skr. DFT), pomocou ktorej vieme vypočítať parametre nutné na konštrukciu modelu SCO konkrétnej látky. Za predpokladu nájdenia vhodného postupu kvantovochemického výpočtu môže takýto výskum *in silico* predstavovať dôležitý článok medzi návrhom štruktúry a syntézou nových SCO zlúčenín.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na jednoduchom jednojadrovom komplexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ vykazujúcom jednokrokový spinový prechod boli vyskúšané viaceré kombinácie funkcionálov a báz, vybraných z literatúry s cieľom nájsť DFT aparát, vhodný na štúdium energetiky spinového prechodu. Predmetom záujmu uskutočnených výpočtov bol energetický rozdiel jednotlivých spinových stavov skúmanej molekuly. Okrem toho bola vykonaná aj numerická frekvenčná analýza, ktorá umožnila zhotovenie súboru vibrácií chromoforu komplexu. Získané údaje boli použité pri modelovaní spinového prechodu pomocou termodynamického modelu a upraveného Isingovho modelu [2]. Na základe výsledkov pre jednoduchý komplex boli vybrané najvhodnejšie kombinácie bázy, funkcionálu a modelu spinového prechodu a celý postup bol analogicky aplikovaný na vybranú dvojjadrovú zlúčeninu $[\{Fe(bt)(NCS)_2\}_2bpym]$, vykazujúcu dvojkrokový spinový prechod [3, 4].

VÝSLEDKY A ZÁVER

Pri štúdiu jednoduchého jednojadrového komplexu $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ sme zistili, ktoré kombinácie hybridných DFT funkcionálov a báz sú najvhodnejšie na výpočet potrebných parametrov a ktorý model vie s takýmito dátami najlepšie popísať spinový prechod. Získané znalosti sme aplikovali pri výpočte parametrov a modelovaní dvojkrokového spinového prechodu zlúčeniny $[\{Fe(bt)(NCS)_2\}_2bpym]$. Výsledkom tejto práce boli vypočítané charakteristické teploty T_m a T_q a závislosti mólového zlomku vysokospinovej frakcie komplexu od teploty, ktoré sme zobrazili graficky a porovnali s fitom experimentálnych hodnôt (Obr. 1).



Obr. 1: Závislosť mólového zlomku vysokospinovej frakcie komplexu [{Fe(bt)(NCS)$_2$}$_2$bpym] od teploty. Legenda: čierne štvorce – experimentálne hodnoty z ^{57}Fe Mössbauerovej spektroskopie [3], červená – fit experimentálnych hodnôt [3], čierna – funkcionál B3LYP*, modrá – funkcionál TPSSh.

Zistili sme, že získané výsledky sa líšia od experimentu. Ani jedna z použitých metód nedokázala spoľahlivo popísať spinový prechod v celom rozsahu teplôt, v ktorom sa odohráva. Takéto zlyhanie nie je pri použití DFT metódy nezvyčajné a poukazuje na to, že momentálne pravdepodobne nemáme k dispozícii takú kombináciu bázy a funkcionálu, ktorá by bola vhodná na štúdium energetiky rôznych spinových stavov kovových komplexov vykazujúcich SCO.

Poďakovanie
Táto záverečná práca vznikla s podporou projektov APVV-18-0197, APVV-18-0016, VEGA 1/0125/18, KEGA 018-STU-4 a výpočtového centra HPC pri STU v Bratislave, ktoré je súčasťou Slovenskej infraštruktúry pre vysokovýkonné počítanie [projekt SIVVP ITMS 26230120002, hradené z Európskych fondov regionálneho rozvoja (ERDF)].

Literatúra
[1] Kahn, O. “Spin-crossover molecular materials”. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., **1996**, 1, 547-554.
[2] Pavlik, J., Linares, J. “Microscopic models of spin crossover”. C. R. Chim., **2018**, 21, 1170-1178.
[3] Pavlik, J., Nicolazzi, W., Molnar, G., Boča, R., Bousseksou, A. “Coupled magnetic interactions and the Ising-like model for spin crossover in binuclear compounds”. Eur. Phys. J. B., **2013**, 86, 292.
[4] Zein, S., Borshch, S. A. “Energetics of Binuclear Spin Transition Complexes”. J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 16197-16201.

PREPARATION OF CHALCOGENIDE-OXIDE NANO-HETEROSTRUCTURES USING COLLOIDAL SYNTHESES

Filip Zechel, Milan Sýkora

Laboratory for Advanced Materials Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4

zechel2@uniba.sk

Introduction. Semiconductor nanocrystals (NCs) are crystalline materials with particle sizes less than one hundred nanometers (Fig. 1a). An important feature of NCs is that their electronic, physical, and optical properties can be tuned via variations in their size and shape (Fig. 1b). This tunability allows preparation of materials with physical properties tailored to specific application. The key to the effective exploitation of the potential of NCs is development of reproducible, scalable, and economical methods for the preparation of NCs. Over the past several decades, significant advances in the chemical methods of colloidal syntheses enabled preparation of NCs with high control and reproducibility [1,2,3].

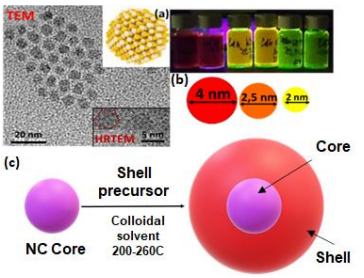


Figure 1. (a) TEM images of 0D CdSe NCs. (b) Solutions of CdSe NCs of various sizes prepared in our laboratory. (c) General approach used in preparation of core/shell nano-heterostructures.

The functionality and practical potential of NCs can be further enhanced via combination of two or more materials with different chemical compositions or crystal structure, into more complex „nano-heterostructures ". An example of such structures are core/shell NCs comprising NC core with one chemical composition, overgrown with a shell with a different chemical composition (Fig. 1c). Particularly interesting group of materials are nano-heterostructures comprising chalcogenide cores and oxide shells, where chalcogenides are effective light absorbers, while the oxides are materials with high chemical stability and interesting reactivity. Although general methods for preparation of various nano-heterostructures were described in literature, the reports on structures combining chalcogenides with oxide crystalline materials have so far been limited. The objective of our work was to explore a possibility of developing reproducible colloidal synthetic procedures for preparation well-defined chalcogenide/oxide nano-heterostructures combining CdSe and ZnO crystalline semiconductors, with various NC core shapes including quantum dots (QDs), nanorods (NRs) and nanoplatelets (NPLs).

Experimental section. All chemicals were used in commercial purity grade without further purification. CdSe QDs were prepared following procedure described by Peng [2] and Iyer [3], CdSe nanorods (NRs) were prepared following procedure described by Korgel [4] and CdSe NPLs were prepared following procedure described by Dubertret [5]. Core/shell CdSe/ZnO QDs were prepared following modification of a procedure originally described by Mulvaney et al. [6]. All syntheses were done using greaseless Schlenk line in Ar atmosphere (purity 99,999 %). Temperature of reaction mixture was controlled by an external thermal probe. Absorption spectra were collected using spectrometers Agilent 8453 as well as JASCO V530 and JASCO V670.

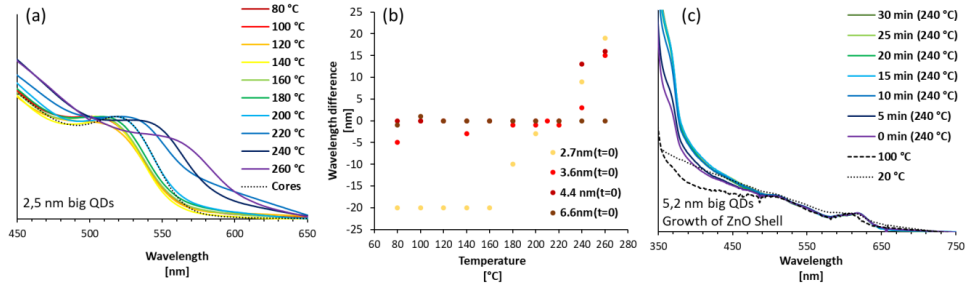


Figure 2. (a) Variation in the absorption spectra of 2,5 nm CdSe QDs upon heating in octadecene. (b) Shift in optical absorption as a function of temperature for CdSe QDs of several sizes. (c) Absorption spectra of aliquotes collected during the synthesis of CdSe/ZnO QD core/shell nano-heterostructures.

Results and discussion. The typical procedure for preparation of core/shell QDs by colloidal methods involves heating of CdSe NC cores in a coordinating solvent, such as octadecene, to temperatures about 200-260°C. Upon reaching the appropriate temperature, the organo-metallic shell precursors are rapidly injected into the reaction mixture. Our experiments show that one limitation of this approach is that CdSe NC cores show limited thermal stability. Above certain temperature, NCs dissolve, as indicated by the red-shift and the broadening of 1s peak in the absorption spectrum (Fig. 2a). This observation is attributed to so-called Ostwald ripening process, taking place during the crystalline growth. We found that NC thermal instability is size-dependent, where the smaller NCs are less thermally stable (Fig. 2b). We also found that at temperatures below 200°C, in the presence of ZnO precursor, the CdSe NCs undergo process called alloying caused by the ion exchange of core and shell ions. To determine the optimal temperature range for the formation of the core-shell structures we performed series of experiments, where the progress of reaction was monitored via measurement of absorption spectra of aliquots taken out from reaction mixture at various temperatures. Our study shows that only CdSe NCs larger than 5 nm are sufficiently thermally stable to be utilized in preparation of core/shell structures, which require use of reaction temperatures ~240°C. Similar studies were performed with CdSe NRs and NPLs. The results were used in optimizing reaction conditions for preparation of CdSe/ZnO core/shell NCs (Fig. 2c).

Conclusions. We showed that the preparation of chalcogenide-oxide nanoheterostructures by colloidal synthesis in reaction mixture containing solvents, ligands and CdSe NCs is limited by the thermal stability of the CdSe NCs and the tendency of the NCs to undergo alloying at temperatures below 200 °C. For CdSe QDs the thermal stability shows size dependence, where the QDs smaller than 5 nm are not sufficiently stable to undergo a shell growth. The experiments allowed us to identify experimental conditions to prepare CdSe/ZnO core-shell structures with various shapes of CdSe cores.

Acknowledgements. This work was financially supported by Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No. 810701, VEGA grant No. V-21-102-00 and by UK grant No. 201/2021.

Literature

[1] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. J Am. Chem. Soc. **1993**, 115, 8706-8715.
[2] Qu, L.; Peng, X. J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 2049-2055.
[3] Nagy, A.; Steibrück, A.; Gao, J.; Doggett, N.; Hollingsworth, J. A.; Iyer, R. ACS Nano. **2012**, 6, 4748-4762.
[4] Shieh, F.; Saunders, A. E.; Korgel, B. A. J. Phys. Chem. Lett. B. **2005**, 109, 8538-8542.
[5] Pedetti, S.; Ithurria, S.; Heuclin, H.; Patriarche, G.; Dubertret, B. J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 16430-16438.
[6] Nguyen, T.-L.; Michael, M.; Mulvaney, P. Chem. Mater. **2014**, 26, 4274-4279.

Anorganické materiály

VÝVOJ SOLIDIFIKÁTU NA BÁZI KARBONATACE ODPADŮ

Bc. Mária Mikulová, Ing. Jiří Másilko, Ph.D.

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

Maria.Mikulova@vut.cz, masilko@fch.vut.cz

Úvod

Cieľom tejto práce bolo vytvoriť solidifikát z odpadných materiálov z výroby ocele. Ako spojivo bola využitá panvová troska (PTU), ako plnivá boli použité Fe kaly a zmes trosiek a sutín (ZTS) z Třineckých železáren, a. s. Spojivové vlastnosti PTU spočívajú vo vysokom obsahu kalcium silikátov, ktoré sú schopné reagovať s CO_2 a vyvárať tak uhličitany, najmä kalcit ($CaCO_3$), ktoré sa chovajú ako spojivo – tento proces sa nazýva karbonatácia [1]. Okrem využitia nerecyklovateľných odpadov tak dôjde aj k v súčasnosti veľmi žiadanej sekvestrácii uhlíka, a teda k zníženiu obsahu CO_2 v atmosfére. Požiadavky na solidifikát boli pevnosť v tlaku min. 10 MPa a splnenie limitov pre najnižšiu triedu vylúhovateľnosti podľa vyhlášky č. 294/2005 Sb. pri čo najväčšom množstve spotrebovaných plnív.

Experimentálna časť

Ako prvý bol sledovaný vplyv náhrady PTU jednotlivými plnivami na pevnosť v tlaku karbonatovaných skúšobných telies. Na základe týchto výsledkov boli navrhnuté tri solidifikáty, označené B, C a D. Ich zloženie bolo nasledovné: solidifikát B – 75 hm.% ZTS a 25 hm.% PTU, solidifikát C – 50 hm.% ZTS, 20 hm.% Fe kalov a 30 hm.% PTU, solidifikát D – 42,5 hm.% ZTS, 27,5 hm.% Fe kalov a 30 hm.% PTU. Ako referenčná vzorka bola použitá karbonatovaná čistá PTU, označená A. Vzorky boli zalisované do tvaru valca o priemere 30,3 mm, výške cca 50 mm a hmotnosti okolo 80 g. Karbonatácia prebiehala v laboratórnom autokláve po dobu 24 hod pri parciálnom tlaku CO_2 0,6 bar (pretl.).

Solidifikáty boli charakterizované skúškou pevnosti v tlaku ihneď po karbonatácii a po 28 dňoch s uložením v prostredí so 100% relatívnou vlhkosťou a vylúhovacími skúškami. Zloženie výluhov bolo stanovené metódou ICP-OES. Výsledky týchto dvoch skúšok boli kritické pre výber konečného zloženia solidifikátu. Ďalej boli na vzorkách vykonané aj XRD, SEM a analýza obsahu uhlíka. Taktiež bol sledovaný percentuálny nárast hmotnosti vzoriek po karbonatácii.

Výsledky a diskusia

Z troch solidifikátov B, C a D dosiahol najvyššie pevnosti v tlaku ihneď po karbonatácii aj po 28 dňoch solidifikát B, (12,14±0,42) MPa, resp. (14,21±0,76) MPa. Solidifikát C dosiahol pevnosť ihneď po karbonatácii (9,71±1,71) MPa, po 28 dňoch sa zvýšila na (12,97±1,19) MPa. Najnižšiu pevnosť ihneď po karbonatácii, (7,02±0,54) MPa, dosiahol solidifikát D. Po 28 dňoch sa zvýšila na (10,91±0,52) MPa, a teda všetky tri solidifikáty po 28 dňoch prekročili minimálnu požadovanú pevnosť v tlaku 10 MPa.

Z hľadiska vylúhovateľnosti boli solidifikáty na základe koncentrácie jednotlivých prvkov vo výluhoch rozdelené do tried vylúhovateľnosti podľa vyhlášky č. 294/2005 Sb. nasledovne: solidifikát B – trieda vylúhovateľnosti IIb, solidifikát C – trieda vylúhovateľnosti I, solidifikát D – trieda

vylúhovateľnosti IIb. Výsledné koncentrácie niektorých prvkov vo výluhoch, stanovené ICP-OES sú však nekonzistentné, a preto sa rozdelenie do tried vylúhovateľnosti nedá považovať za konečné a bolo by potrebné skúšky vylúhovateľnosti zopakovať a využiť väčší počet meraní, prípadne presnejšiu metódu stanovenia zloženia výluhov.

Záver

Keďže malo byť vybraté jedno konečné zloženie solidifikátu, ako najvhodnejší bol zvolený solidifikát C, ktorý na rozdiel od solidifikátu B obsahuje obe plnivá a zároveň má vyššiu pevnosť v tlaku ako solidifikát D. Solidifikáty podobného typu v kapsulovej forme sa najčastejšie využívajú ako uzatvárajúca vrstva skládok odpadov, na tvarovanie terénu po rekultivácii ekologických záťaží, na zahladzovanie terénu po banskej činnosti, na rôzne násypy, zásypy a podkladové vrstvy pri výstavbe pozemných komunikácii a pod. [2]. Pre takéto využitie by bolo vhodné, okrem opätovného premerania vylúhovateľnosti solidifikátu, sledovať aj napr. dlhodobý vývoj pevnosti v tlaku, objemovú rozťažnosť vzoriek, odolnosť voči poveternostným podmienkam, či dlhodobú vylúhovateľnosť.

Literatúra

[1] Quaghebeur, M.; Nielsen, P.; Horckmans, L.; Van Mechelen, D. **2015**. Accelerated Carbonation of Steel Slag Compacts: Development of High-Strength Construction Materials. *Frontiers in Energy Research* [online]. 17 December 2015, **3** [cit. 2021-01-24]. ISSN 2296-598X. Dostupné z: doi:10.3389/fenrg.2015.00052

[2] Hodul, J. **2015**. Solidifikát z nebezpečného odpadu a možnosti jeho uvedení na trh [online]. Brno [cit. 2021-10-19]. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/37654/finalthesis.pdf?sequence=12&isAllowed=y. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA.

RIEŠENIE PROBLÉMU ZVÝŠENÉHO OBSAHU ČPAVKU VO VYSTRIPOVANÝCH VODÁCH

Stanislava Mikulášiová, [a]Marek Kamocsai, Vladimír Danielik

Slovenská Technická univerzita v Bratislave, Fakulta Chemickej a Potravinárskej technológie, Radlinského 9, Bratislava
[a]Slovnaft a.s., Vlčie hrdlo 1, 824 12 Bratislava

xmikulasiova@stuba.sk

Úvod

Pri procese stripovania kyslých vôd je cieľom odstrániť z vôd sírovodík a čpavok. Zároveň je nutné dodržať limitnú hodnotu obsahu čpavku vo vystripovanej vode. Nedodržanie limitnej hodnoty spôsobuje problémy na biologickom stupni čistenia odpadových vôd, kde sú odchádzajúce vystripované vody spracovávané.

Analýza a výsledky

Prekročenie limitu obsahu čpavku vo vystripovanej vode je spôsobené nedostatočnou separáciou v stripovacej kolóne. Pre zistenie potenciálnych príčin a dopadov bol vypracovaný bowtie diagram. Za hlavné príčiny sa stanovili nedostatočné vykúrenie kolóny a neštandardná surovina. Ako závažné dopady zníženia účinnosti separácie kolóny boli určené viaceré environmentálne riziká a zhoršenie kvality vyrábaného hnojiva.

Analýzou dát z obdobia od decembra 2020 do júna 2021 sa k 147 nevyhovujúcim vzorkám, kedy bola prekročená limitná hodnota obsahu čpavku vo vystripovanej vode, hľadali príčiny sledovaním režimu na prevádzke stripovania kyslých vôd a výrobných jednotkách produkujúcich kyslé vody.

Za dve najčastejšie príčiny boli určené výkyvy v sieti 0,4 MPa pary a neštandardná surovina z výrobných jednotiek produkujúcich kyslé vody. Za účelom hľadanie príčiny neštandardnej suroviny bola skreslená mapa kyslých vôd. Vyhodnotenie materiálovej bilancie poukázalo na možné problematické kontinuálne procesy. Príčinou neštandardnej suroviny môžu byť aj diskontinuálne procesy, pri ktorých má výrazný vplyv ľudský faktor.

Záver

Výkyvom v parnej sieti možno pripísať 5% nevyhovujúcich vzoriek, preto sa upriamila pozornosť na riešenie problému neštandardnej suroviny. Navrhovaným riešením na odstránenie mechanických nečistôt a uhľovodíkov je efektívnejšie prečistenie suroviny pred vstupom do kolóny. Ďalšími riešeniami môžu byť odstavenie problematických vetiev, pravidelné čistenie zariadení, vybudovanie zbernej nádrže na kyslé vody ako aj zlepšenie kooperácie medzi prevádzkami.

Poďakovanie
Táto práca vznikla s podporou projektu VEGA 1/0747/21.

HYDROXYAPATITOVÝ BIOKOMPOZITNÝ MATERIÁL PRE 3D TLAČ IMPLANTÁTOV

Katarína Durcová, Martina Orlovská, Peter Veteška

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

durec.katarina@gmail.com

Úvod

Keďže sa neustále predlžuje priemerná dĺžka života ľudí, narastá aj počet pacientov, ktorí potrebujú náhradu niektorého z orgánov alebo tkanív. Pri takýchto lekárskych úkonoch sa používajú keramické, polymérne a kompozitné systémy pre výrobu implantátov/náhrad tvrdých tkanív. Takéto materiály súhrnne označujeme ako biomateriály.

Kompozitné biomateriály spájajú výhody viacerých pôvodných materiálov. Z hľadiska ďalšieho vývoja predstavujú biokompozity jednu z najsľubnejších oblasti biomateriálov, najmä pre možnosť modifikovať vlastnosti kompozitu napr. pomerom jeho základných zložiek, prípadne prídavkom ďalších aditív.

Hydroxyapatit (HAp) je najsľubnejší materiál na náhradu kostí vďaka svojej osteokonduktivite, biologickej aktivite a biokompatibilite. Je vhodným materiálom na výrobu implantátov, keďže ľudské tkanivá sú schopné vytvárať pevné väzby s HAp matricou [1,2].

Polykaprolaktón (PCL) sa vo veľkej miere uplatňuje v biomedicínskych aplikáciách a najmä v tkanivovom inžinierstve kvôli svojej vysokej elasticite a biokompatibilite. Je to biologicky odbúrateľný, semikryštalický, netoxický polyester kompatibilný s tkanivami a s elastickou povahou používaný pre vstrebateľné stehy a ako nosič doručovania liekov [3].

Polymliečna kyselina (PLA) je biologicky odbúrateľný, ekologický polymér, ktorý má mnohé biologické aplikácie. Je to termoplastický, vysokopevný polymér, ktorý je možné vyrobiť z každoročne obnoviteľných zdrojov a získať tak rôzne komponenty na použitie v priemyselných obaloch alebo na trhu so zdravotníckymi pomôckami. Disponuje biokompatibilitou a biologickou odbúrateľnosťou pri kontakte s telami cicavcov. Medzi jeho nevýhody patrí napríklad hydrofóbnosť, krehkosť a nízka pevnosť [3,4].

Kombinácia HAp v zmesi s bioaktívnymi polymérmi je perspektívnou oblasťou, ktorá zrejme v budúcnosti umožní odstránenie nežiadúcich vlastností čistého HAp (nízka pružnosť, krehkosť, pomalá rýchlosť degradácie po implantácii). Príprava kompozitov obsahujúcich vhodné biopolyméry a HAp taktiež otvára možnosti aplikácie materiálov na báze HAp v aditívnej výrobe.

Experimentálna časť

Časť našej práce tvorilo experimentálne štúdium použiteľnosti vybraných zložení systému HAp/PLA/PCL pre aplikácie v aditívnej výrobe náhrad tvrdých tkanív.

Najskôr sme pripravili päť rôznych zložení systémov obsahujúcich HAp PLA a PCL. Všetky študované systémy obsahovali 45 hm. % apatitovej zložky a premenlivý pomer polymérnych zložiek PLA a PCL. Z týchto systémov sme následne prostredníctvom dvojzávitového extrúdera pripravili filament pre 3D tlač.

Technológiou FFF – Fused filament fabrication – tavné nanášanie filamentu (tiež laicky známou pod názvom „3D tlač“) sme zo zhotovených vzoriek filamentov pripravili 3D objekty. Objekt vyrobený technológiou FFF sa vyrába nanášaním roztaveného materiálu vrstvu po vrstve. V rámci

nášho systému sme získali päť vzoriek filamentov, pričom štyri z nich boli do istej miery tlačiteľné a jedna vzorka v aktuálnej verzii tlačiteľná nebola.

Poslednou časťou našich experimentov bolo testovanie mechanických vlastností filamentu a optická mikroskopia. Testovaním mechanických vlastností filamentu sme zisťovali hodnotu pevnosti v ťahu a taktiež hodnotu Youngovho modulu pružnosti. Optickou mikroskopiou sme pozorovali rôzne defekty na nami vytlačených objektoch.

Výsledky a diskusia

Zo skúmaného systému sa javí ako sľubná vzorka 2 so zložením HAp/PLA/PCL 45/40/10, vzhľadom nato, že tlačiteľnosť bola najlepšia, mala najmenej defektov pri tlačení testovacích teliesok a nadbytočne sa nelámala. Táto vzorka mala prijateľnú hodnotu pevnosti v ťahu a Youngovho modulu pružnosti.

Vzorka 3 so zložením HAp/PLA/PCL 45/35/15 prejavovala veľmi dobré mechanické vlastnosti, ale jej tlačiteľnosť v niektorých smeroch zaostávala. Jej tlačiteľnosť bola zrejme znížená tým, že išlo o väčší priemer filamentu ako bol nominálny priemer a to spôsobilo, že tlačiareň mala problémy s dávkovaním tohto filamentu.

Dospeli sme k záveru, že najvhodnejším kandidátom pre ďalšie štúdium je systém vzorky 2 resp. systém vzorky 3 za predpokladu, že priemer filamentu bude zodpovedať nominálnemu priemeru a tým vyriešime problémy súvisiace s jeho tlačiteľnosťou.

Záver

Použitie HAp s výbornou bioaktivitou, PLA s dobrými mechanickými vlastnosťami a ohybným PCL s pomalou degradáciou ako implantátov tvrdých tkanív by vhodne skombinovalo silné stránky všetkých troch materiálov pri zachovaní ich pozitívnych aspektov. Nižšia priemerná obstarávacia cena výrobných zariadení patrí taktiež medzi výhody takýchto filamentových materiálov.

Literatúra

[1] Lin, K.; Chang. J. Structure and properties of hydroxyapatite for biomedical applications. In: *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications* [online]. B.m.: Elsevier, **2015**, s. 3–19. ISBN 9781782420330. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-78242-033-0.00001-8

[2] Lebourg, M., Antón, J. J. S.; Ribelles, J. J. G. Pcl-hydroxyapatite composite scaffolds for bone regeneration. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. **2009**. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/287023172PCLhydroxyapatite_composite_scaffolds_for_bone_regeneration.

[3] Sanz-horta, R.; Elvira, C.; Gallardo, A.; Reinecke, H. Fabrication of 3D-Printed Biodegradable Porous Scaffolds Combining Multi-Material Fused Deposition Modeling and Supercritical CO 2 Techniques [online]. **2020**. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/341810472_Fabrication_of_3D-Printed_Biodegradable_Porous_Scaffolds_Combining_Multi-Material_Fused_Deposition_Modeling_and_Supercritical_CO2_Techniques

[4] Sin, L. T.; Rahmat, A. R.; Rahman, W. A. W. A. Overview of Poly(lactic Acid). In: *Polylactic Acid* [online]. B.m.: Elsevier, **2013**, s. 1–70. ISBN 9781437744590. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4377-4459-0.00001-9

PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA KOMPOZITNÝCH FILAMENTOV PRE 3D TLAČ NÁHRADY KOSTNÝCH TKANÍV

Martina Pischová*, Marián Janek

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

**martina.pischova@gmail.com*

Úvod

V posledných rokoch sa vďaka rýchlo napredujúcemu vývoju aditívnej výroby uskutočňuje intenzívny výskum 3D tlače biomateriálov pre medicínske využitie. Táto metóda formovania materiálov dáva možnosť výroby požadovaných tvarov a štruktúr, chemických a fyzikálnych vlastností, čím by výtlačky mohli presne napodobniť napr. konkrétnu kosť, či jej časť.

Jednou z možností je využitie kompozitných filamentov na báze hydroxyapatitu ako náhrad kostného tkaniva, ktoré sú zároveň formovateľné pomocou 3D tlače. Cieľom príspevku je štúdium vlastností kompozitného filamentu obsahujúceho hydroxyapatit, overenie podmienok jeho tlačiteľnosti pomocou komerčnej 3D tlačiarne, charakterizácia výtlačkov (skáfoldov) pomocou optického mikroskopu pred a po spekaní a vyhodnotenie chemických a mechanických vlastností pripravených skáfoldov metódou FDM.

Experimentálna časť

1. Stanovenie mechanických vlastností kompozitného HAp filamentu bolo uskutočnené na prístroji Micro-Epsilon SZ-3000. Mechanické vlastnosti pripraveného filamentu s plnením 50%hm. hydroxyapatitu v termoplastickom polyméry boli testované na pevnosť v ťahu a tlaku, pričom sa získal aj Youngov modul pružnosti filamentov skladovaných pri rôznych pracovných podmienkach. A) uskladnený v sušiarni pri konštantnej teplote 60°C a B) uskladnený voľne v laboratóriu pri 3D tlačiarni.
2. Overenie možnosti tlače filamentu vyvinutého na Oddelení anorganických materiálov sa uskutočnilo na „low-cost“ tlačiarni RaiseCube. Boli vytlačené porézne skáfoldy v tvare valčekov s 33% a 45% výplňou. STL súbor 3D modelu bol vytvorený v programe ThinkerCad. Rozdielna hustota výplne bola zvolená kvôli štúdiu vplyvu pórovitosti na osteogenézu ako aj nastaviteľnej pevnosti vytlačených valčekov.
3. Charakterizácia výtlačkov (skáfoldov) sa uskutočnila pomocou optického mikroskopu (OM) Zeiss Stemi 508, ktorý bol vybavený objektívom umožňujúcim zväčšenia 0,63 až 5,0 x pripojeným na kameru Axiocam 105 (Carl Zeiss AG, Nemecko). Fotografie výtlačkov sa uskutočnili pred a po spekaní výtlačkov pri 1300°C, pričom sa merali rozmery štvorcových otvorov reprezentujúcich póry, šírky vytlačených dráh a hrúbky samotných vrstiev.

Výsledky a diskusia

V experimentálnej časti boli vykonané skúšky v ťahu a tlaku demonštrujúce mechanické vlastnosti vytlačeného filamentu skladovaného v rôznych podmienkach, čo v dobrom súlade s predchádzajúcimi pozorovaniami ovplyvnilo výsledky skúšok.

Z vyhodnotenia výsledkov mechanických vlastností testovaných filamentov vyplýva, že maximálna pevnosť materiálu, ktorý bol uskladnený v sušiarni pri 60°C (HAp-Sušiareň) bola v priemere 3,5 krát väčšia, ako filamentu uskladneného za bežných laboratórnych podmienok (HAp-Laboratórium). Podobne bolo pozorované aj zvýšenie Youngovho modulu pričom pre vysušený HAp filament bola jeho hodnota v priemere až 5,6 krát väčšia ako pre HAp filament uskladnený v laboratóriu.

V prípade zmrštenia oboch študovaných skáfoldov pred a po spekaní pri 1300 °C sa pomocou OM zistili značné rozdiely hodnôt výšok vrstiev a šírok dráh vytlačeného telesa. Percento zmrštenia odvíjajúce sa z rozdielu šírky dráh pred a po spekaní pre Skáfold 1 bolo 33,3 %, pokým pri Skáfolde 2 sa šírka dráh zmrštila len o 23,3 %. V súvislosti s výškami vrstiev bolo zmrštenie po výpale pre Skáfold 1 na úrovni 40,8 %. Percento zmrštenia pre Skáfold 2 nebolo možné vyhodnotiť, pretože po spekaní boli jednotlivé vrstvy spojené takým spôsobom, ktorý znemožňoval presné zmeranie výšok vrstiev.

V tabuľke 1 môžeme vidieť porovnanie mechanických vlastností filamentu skladovaného pri študovaných podmienkach a to priemerné hodnoty maximálnej pevnosti v ťahu a tlaku P_{max} spolu s Youngovým modulom pružnosti v ťahu a tlaku E. Pri porovnaní výsledkov môžeme pozorovať podobné hodnoty Youngovho modulu pružnosti pre filament skladovaný v sušiarni ako boli namerané pri komerčne tlačiteľných filamentoch na báze PLA, ktoré indikujú vhodné mechanické vlastnosti filamentu na jeho použitie v FDM tlačiarni. [3]

Tabuľka 1 Priemerné hodnoty P_{max} a E získané z meraní filamentov v ťahu – T a v tlaku - C

Vzorka	$P_{max,T}$ / MPa	$P_{max,C}$ / MPa	E_T / MPa	E_C / MPa
HAp-Sušiareň	17,17 ± 2,32	26,17 ± 3,64	2382 ± 443	2919 ± 249
HAp-Laboratórium	6,005 ± 0,697	6,443 ± 0,363	423,8 ± 53,7	518,0 ± 25,8

Záver

Zo získaných výsledkov vyplýva, že kompozitný filament na báze hydroxyapatitu skladovaný v sušiarni s nižším percentom vlhkosti vykazuje priaznivejšie mechanické vlastnosti, než filament skladovaný na vzduchu. Je zjavné, že absorpcia vzdušnej vlhkosti filamentom je zodpovedná za zmenu jeho mechanických vlastností a ovplyvnenie jeho tlačiteľnosti. Pri testoch tlačenia na FDM tlačiarni boli filamenty skladované v sušiarni skutočne tlačiteľné, zatiaľ čo filament skladovaný pri tlačiarni nebolo možné spracovať na požadovaný výtlačok.

Literatúra

[1] Bača, Ľ. (v Ondrejkovičová, I. a kol.) Materiály a technológie pre budúcnosť. 1.vydanie. Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave v Slovenskej chemickej knižnici FCHPT STU. **2017**. ISBN 978-80-89597-66-6

[2] Janek, M. (v Ondrejkovičová, I. a kol.) Prírodné vedy pre farmaceutické a medicínske aplikácie. 1.vydanie. Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave v Slovenskej chemickej knižnici FChPT STU. **2020**. ISBN 9788082080431

[3] Janek, M. a kolektív. **2019**. Mechanical testing of hydroxyapatite filaments for tissue scaffolds preparation by fused deposition of ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 2020. 4932-4938. ISSN 0955-2219

DEGRADATION RESISTANCE OF ALKALI-ACTIVATED BLAST FURNACE SLAG

Petr Hrubý [1], Vlastimil Bílek Jr. [1], Libor Topolář [2], Michal Marko [1], Tomáš Herčík [3]

[1]Brno University of Technology, Faculty of chemistry, Purkyňova 118, Brno 612 00, CZ
[2]Brno University of Technology, Faculty of civil engineering, Veveří 331/95, Brno 602 00, CZ
[3]Brno University of Technology, Faculty of mechanical engineering, Technická 2896/2, Brno 616 69, CZ

xchrubyp@fch.vut.cz

Alkali-activated blast furnace slag (AABFS) represents an environmentally friendly inorganic binder as an alternative to the Ordinary Portland cement (OPC). Beside the lower carbon footprint and financial expenses AABFS shows superior durability in aggressive environments contrary to the OPC. [1] Chemical degradation of AABFS can be realised by several reaction mechanisms: i) leaching of components of hydration products (e.g. decalcification), ii) formation of new reaction products and iii) substitution of calcium ions in C-A-S-H by various ions. During the service life of construction segments a physical or physical-mechanical degradation processes take place as well. These are realised through volume changes, changes in pore size and distribution or formation of micro or macro cracks. This can negatively influence the overall properties and durability of construction segments. [2, 3]. A higher resistance of AABFS compared to the OPC when exposed to acidic conditions is attributed to the absence of portlandite or incorporation of alumina units into the structure of C-A-S-H gel as a major hydration product. The overall durability is also improved by lower initial C/S molar ration in binder gel. On the other hand, the AABFS is more susceptible to formation of efflorescence due to the high content of alkalis [4] moreover it shows lower resistance to carbonation since the carbonation is realised firstly on portlandite in OPC to form calcium carbonate which block or at least partially blocks the internal pores to retard the further progress of carbonation reactions [5]. The sulphate resistance of the AABFS is significantly dependent on the type of sulphate used. While in the case of sodium sulphate there is no degradation of the material moreover thanks to the post-alkaline activation an increase in utility properties can be observed, in the contrary to the exposure to magnesium sulphate which results in the formation of expansion products, whose have negative impact on performance and overall durability of the system. [6, 7]

This study deals with characterization of resistance of alkali-activated blast furnace slag (the 6% Na_2O dose of Na_2CO_3 related to the slag weight was used as an alkaline activator) to various aggressive environments – 5% solutions of $MgSO_4$ and Na_2SO_4 (sulphate corrosion), 6M NH_4NO_3 and pH = 3 CH_3COOH (decalcification resistance/acid corrosion) and carbonation resistance (carbon dioxide chamber – 70% humidity, 1% CO_2). The water storage of samples was used as a reference. Techniques like the determination of flexural and compressive strength, analysis of loss mass or specification of the area with modified pH using the phenolphthalein technique were used for characterization of degradation processes taking place. These tests were designed according to the [3] since there are no established standard testing procedures as for the OPC.

No signs of deterioration of mechanical properties were observed for samples stored in carbon dioxide chamber, however the decrease of pH of samples was detected using the phenolphthalein technique. On the other hand, significant loss of residual compressive and flexural strength same as the loss of mass was observed when the AABFS was exposed to the ammonium nitrate or acetic acid. Exposure to the effect of sulphates did not cause almost any changes in the monitored parameters.

Taking into account the results obtained, the tested AABFS shows a satisfactory resistance to the action of aggressive agents, which are in good correlation with the premise based on literature research. Last but not least, these positive results are a necessary step to transfer these materials a little closer to commercial use.

Acknowledgement
This outcome has been achieved with the financial support by the following projects „The use of nondestructive methods for testing of the condition of degraded alkali-activated concrete“ GAČR 1904703S supported by Grant Agency of Czech Republic and others like FCH/FSI-J-21-7402, FCH-K21-6944.

Literature

[1] Pacheco-Torgal, F.; Abdollahnejad, Z.; Camoes, A.F.; Jamshidi, M.; Ding. Y. Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue? *Construction and Building Materials*. **2012**, 30, 400-405.

[2] Shi, C.; Krivenko, P. V.; Roy, D. Alkali-Activated Cements and Concretes. New York: Taylor & Francis, **2006**.

[3] Provis, J. L.; Van Deventer, Jannie S. J. Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. **2014**.

[4] Luukkonen, T.; Abdollahnejad, Z.; Yliniemi, J.; Kinnunen, P.; Illikainen, M. One-part alkaliactivated materials: A review. *Cement and Concrete Research*. **2018**, 103, 21-34.

[5] Bakharev, T, Sanjayan, J.G.; Cheng, Y.-B. Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation. *Cement and Concrete Research*. **2001**, 31(9), 1277-1283.

[6] Bakharev, T.; Sanjayan, J.G.; Cheng, Y.-B. Sulfate attack on alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*. **2002**, 32(2), 211-216.

[7] Bakharev, T. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research*. **2005**, 35(6), 1233-1246.

A NEW PATH TO THE ECOLOGICAL BELITE-RICH CEMENT

Valeriia Iliushchenko[1], Martin Sedlačík[1], Vladislav Cába[1], Lukáš Kalina[1]

[1]Faculty of Chemistry, Brno University of Technology

xciliushchenko@vutbr.cz

Over time, humankind has become more trying to protect the planet against global warming and is looking for innovative ways to reduce the negative impact of the rapidly industrializing world. Ordinary Portland cement (OPC) with regard to the scale of its production around the world (annual production is around 3Gt) is considered as the dominant construction binder. One of the crucial problems with the use of OPC is the relatively high CO_2 footprint related with the production of its main component - clinker. Approximately one tonne of CO_2 is formed per tonne of produced clinker. [1]

Given the current position in relation to the ecological and economic situation, alternative solutions are being sought to replace (completely or partially) the high-emission binder. One of this solution could be to replace most alite to belite innovative belite-rich cement. [2] There are 5 motivations: (i) lower maximum kiln operation temperature, ~1200–1350 °C, which saves up 20 % of energy (against required 1450 °C for alite rich clinker), (ii) lower limestone consumption leading to the lower CO_2 emissions [3], (iii) lower water consumption, (iv) higher resistance to chemical corrosion, (v) the last but not least, lower hydration heat at the early stage of hydration and chemical shrinkage which minimizing cracking, that allows to use belite-rich cement or the constructions of massive structures such as dams, where the use of OPC would lead to cracking due to the large amount of the heat during the hydration process in initial stage. These savings result in a reduction of carbon dioxide emissions of up to 20 % and also a reduction in nitrogen and sulfur oxide emissions. [4] On the other hands there are couple drawbacks of using the belite-rich cements as: (i) lower reactivity with water resulting the long setting time and low initial strength (could be obstacle or drawback, depends on the application field), (ii) higher clinker colling costs due to the necessity of the high colling velocity, (iii) higher grinding energy to achieve required specific surface. [5]

Mentioned drawbacks could be remedied by activation of belite-rich cement, where the initial strength could be improved and thus the biggest handicap will be fix-up. Chemical activation represents an option of achieving adequate hydration rate and mechanical properties, which will lead to an expansion the belite-rich cement range of use as an environmentally friendly alternative to Portland cement. Compared to many traditional solutions to improve the reactivity of belite-rich cement, alkaline activation does not increase the impact of CO_2 emission or energy consumption. More detailed understanding of interaction between alkaline activators and belite-rich cement is also necessary to describe the hydration process. [6-8]

In this study several points had been investigated: (i) the suitable C/S ratio of input material, (ii) the optimum firing temperature and (iii) then the influence of the alkaline activators. The crucial part of this work was to optimize the combination of the C/S ratio and the firing mode. As a raw material the raw flour from the Cement power-plant Mokrá (Heidelberg Cement) was doped with the diatomaceous earth to correct the C/S ratio. For the firing procedure the elevator furnace was chosen, which allowed to interrupt the firing process at the high temperature, due to the subsequently required fast cooling. The maximum kiln operating temperature was chosen as 1 300 °C. Suitable temperature and C/S ratio was assessed by subsequent XRD measurement, where the content of C_2S, C_3S and aluminate phases were monitored. The specific surface is one of the next necessary parameters for the further evaluation was specific surface, which was measured according to the EN 196-6 standard

using the Blaine method. Then, by using the isothermal calorimetry the reactiveness of synthesized clinker was verified and further evaluated if the reactiveness is sufficient for the next step – alkaline activation.

The recent study presents the methodology of laboratory synthesis of belite-rich clinker. An optimal C/S ratio same as the firing and cooling procedure were found out. It was managed to prepare the belite-rich clinker based on these optimizations. The prepared and adjusted to a suitable specific surface area belite-rich clinker was successfully used for the reactivity determination using the isothermal calorimetry. This was a key step before the activation process securing the usability in real industrial conditions.

Acknowledgment
This outcome was obtained thanks to the contribution of the following projects: "Innovative approach to improve early properties of low CO_2 emission belite-rich cement" with registration number FCH-K-21-6900 supported by Internal Grand agency of Brno University of Technology and project cooperated with FSI Brno: FCH/FSI-J-21-7387.

Literature

[1] Barcelo, L.; Kline, J.; Walenta G.; Gartner, E. Cement and carbon emissions. *Materials and Structures*. **2014**, 47(6).

[2] Van Vliet, K.; Pellenq, R.; Buehler, J.M.; Grossman, C. J.; Jennings, H.; Ulm, F-J.; Yip, S. Set in stone? A perspective on the concrete sustainability challenge. MRS Bulletin. **2012**, 37(4), 395-402.

[3] Kurdowski, W.; Duszak, S.; Trybalska, B. Belite produced by means of low-temperature synthesis. Cement and Concrete Research. **1997**, 27(1), 51-62.

[4] Gartner, E.; Hirao, H.; Trybalska B. A review of alternative approaches to the reduction of CO2 emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. Cement and Concrete Research. **2015**, 78(1), 126-142.

[5] Sui, T.; Fan, L.; Wen, Z.; Wang, J.; Zhang, Z. Study on the Properties of High Strength Concrete using High Belite Cement. Journal of Advanced Concrete Technology. **2004**, 2(2), 201-206.

[6] Bouzidi, M. A.; Tahakourt, A.; Bouzidi, N.; Merabet, D.; Zhang, Z. Synthesis and Characterization of Belite Cement with High Hydraulic Reactivity and Low Environmental Impact. Arabian Journal for Science and Engineering. 2014, 39(12), 8659-8668.

[7] Kim, Y-M.; Hong, S-H.; Bouzidi, N.; Merabet, D.; Zhang, Z. Influence of Minor Ions on the Stability and Hydration Rates of β-Dicalcium Silicate. *Journal of the American Ceramic Society*. **2004**, 87(5), 900-905.

[8] Cuesta, A.; Ayuela, A.; Aranda, M. A. G.; Merabet, D.; Zhang, Z. Belite cements and their activation. *Cement and Concrete Research*. **2021**, 140(5), 900-905.

THE EFFECT OF SODIUM IONS OF DEGRADING AGENTS IN CEMENTITIOUS COMPOSITES WITH REACTIVE AGGREGATE

Marko Michal, Hrubý Petr, Janča Martin, Šoukal František a Opravil Tomáš)

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

xcmarkom@fch.vut.cz

This paper summarizes the influence of the action of sodium ions on various types of degradation solution on the properties of prepared cementitious composites with the addition of reactive aggregate. Aggregate reactivity is a very seriously discussed issue across various industries around the world. Reactive or potentially reactive aggregates tend to be subject to the so-called alkali-silica reaction in the long run.

The alkali-silica reaction (ASR) can be described as the reaction between silica (i.e. its reactive amorphous form) and alkalis. The source of individual reactants can then be the cement itself, the aggregate in the concrete, or, for example, the surrounding environment. During this reaction, a gel is formed, which absorbs water, thus increasing its volume. This expansion of the resulting gel can then cause the concrete structure to crack. [1, 2]

Agloporite was used as a potentially reactive aggregate to study the origin of ASR. Agloporite (AGP) belongs to a group of synthetically produced light-weight aggregates for use in concrete and other construction mixtures. The structure, particle morphology and surface porosity of AGP is similar to the liapore or keramzite light-weight fillers. [3, 4]. AGP is produced by pressing or extruding a mass that is made up of a mixture of waste ash, water and other secondary products. Subsequently, this mixture is heated up to obtain the desired porous structure. The advantage of using AGP as a light-weight filler in concrete or mortar depends on very low bulk density, bulk and temperature stability, fast absorbency combined with relatively high compress strength. [5, 6]

The test specimens measuring 40 × 40 × 160 mm were treated with a degradation medium in the form of 5 wt. % solutions of sodium chloride, sulfate, nitrate and hydroxide. Changes in both the mechanical and physical parameters of the test specimens as well as the changes in the chemical composition of the solutions and cementitious composites were monitored during the time action of the degradation solutions. Mechanical and physical parameters were monitored by destructive tests – determination of compressive and flexural strength in the three point arrangement, while changes in the chemical composition of the degradation solutions were monitored as changes in the concentration of the appropriate medium by atomic emission spectrometry - inductively coupled plasma (ICP-OES). The chemical and phase composition of cementitious composites were determined by *x*-ray fluorescence spectrometry (XRF), *x*-ray diffraction (XRD) and the morphology by scanning electron microscopy (SEM-EDS).

Based on the results obtained using the above methods, it can be stated that in the case of using AGP as a lightweight aggregate in cementitious composites (mortar or concrete), ASR can occur even at a temperature of 25 °C after several months (6-9), without to adversely affect the mechanical properties. The formation of ASR was evaluated as the formation of a secondary CSH gel in the aggregate particles. Changes in the composition of the degradation solutions do not indicate a large scale of alkali diffusion into the prepared test specimens, as the decreases in concentration were not significant. This phenomenon was further confirmed by the evaluation of the XRF analysis, when the addition of sodium ions increased by a maximum of 0.2 wt. % However, in the analysis of the phase composition, small changes over time were already apparent, and with increasing deposition time in

the degradation medium, the proportion of the amorphous phase gradually decreased. The largest changes were observed in the structure of the test bodies themselves. During the degradation, the pores gradually decreased by a combination of the consequences of the crystallization of the salt of the degradation medium and by the formation of new CSH or C(Na)S phases. Furthermore, the formation of a kind of shell enriched in a degradation solution several tens of micrometres below the surface of the composite was observed. Over the course of months, minor changes in the development of the first hydration products began to occur on the surface of the aggregate. Unfortunately, at the very beginning of the formation of these products, it is not possible to attribute as a result of deposition in sodium ion solution, AGP surface activation and associated changes as gel formation could be caused of the own alkalinity of the cementitious matrix, which as such contains a relatively large amount of alkali ions and elevated pH.

Acknowledgements

This outcome has been achieved with the financial support by the project "Development of methodology for the monitoring of alkaline ions mobility in cementitious composites and assessment of the connection with the potential of the alkali-silicate reaction", registration number FCH-K-216944 and by the project of specific research FCH-S-21-7553.

Bibliography

[1] Lindgård, J.; Andiç-Çakir, Ö.; Fernandes, I.; Rønning, T. F.; Thomas, M. D. A. Alkali–silica reactions (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing. Cement and Concrete Research [online]. **2012**, 42(2), 223-243 [cit. 2021-10-14]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.10.004. ISSN 00088846. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884611002687

[2] Swamy, R. N. The Alkali-silica reaction in concrete [online]. [OnlineAusg.]. Glasgow: Blackie [u.a.], **1992** [cit. 2021-10-14]. ISBN 02-030-36638.

[3] Malhotra, P. Kumar. Recent Advances in Concrete Technology. *Concrete International* [online]. **1999**, , 69–76 [cit. 2021-10-16]. Dostupné z: http://ecosmartconcrete.com/docs/trmehta99.pdf

[4] Černý, V.; Drochytka, R. Lehké umělé kamenivo ze spékaných popílků. *Odpadové fórum,* 2011, roč. **2011**, č. 10, s. 21-22. ISSN: 1212- 7779.

[5] Vacenovská, B.; Drochytka, R.; Ďurica, T.; Kalová, V. Nová technologie výroby popílkového agloporitu. In *Sborník přednášek Construmat 2007.* 1. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická universita Ostrava, Fakulta stavební, **2007**. s. 153-156. ISBN: 978-80-248-1536- 7.

[6] Agloporit | lehké umělé kamenivo | určené pro stavebnictví. agloporit.cz [online]. [cit. 2021-10-16].

VYUŽITÍ SVAŘOVANÝCH SPOJŮ PŘI PŘÍPRAVĚ OCELOVÉ VÝZTUŽE DO VYZTUŽENÉHO BETONU

Tomáš Herčík[1], Petr Hrubý[2]

[1]Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Veveří 331/95, 602 00 Brno, ČR
[2]Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno, ČR

183936@vutbr.cz

Základním konstrukčním elementem ve stavebnictví je beton na bázi Portlandského cementu, jeho zásadní nevýhodou s ohledem na užití v nosných konstrukcích je nízká pevnost při namáhání v tahu. Za účelem zvýšení odolnosti při tahovém zatížení lze do betonu implementovat vyztužující komponentu, nejčastěji ve formě ocelových prutů či sítí. [1, 2] Pro efektivní fungování vyztuženého betonu, je nezbytných několik dílčích aspektů. V první řadě se jedná o kvalitní adhezi mezi matricí a vyztužující komponentou, tak aby mohlo dojít k efektivnímu přenosu působícího napětí z křehké matrice na houževnatou výztuž. Při expozici vyztuženého betonu vnějšímu namáhání v tahu tak přenos působícího napětí na výztuž napomáhá zabránit či alespoň zpomalit postup šířící se trhliny a zvýšit tak energii potřebnou na vznik kritické trhliny, jež předchází poškození či destrukci dílce. [3] Užití oceli je výhodné nejen kvůli snadné dostupnosti, ale i její trvanlivosti v cementové matrici, a to díky procesu pasivace oceli v určité oblasti pH ≈ 12–13. Této hodnoty je v cementobetonových kompozitech dosahováno díky přítomnosti portlanditu. [4] Další výhodou užití oceli je srovnatelný koeficient teplotní roztažnosti oceli a betonu, čímž se eliminuje riziko vzniku prasklin vlivem teplotního namáhání. V současnosti se pro spojování ocelových prutů využívá nejčastěji technika vyvazování drátem. Tato práce se však zabývá pokročilejší technikou spojování ocelových prutů za využití svařovaných spojů. Jejich nespornou výhodou je fixní pozice vyztužující komponenty. Je tak zajištěna eliminace nežádoucí dezorientace výztuže vůči předpokládanému směru vnějšího namáhání během servisního života konstrukčního dílce. Byť drobná změna orientace má markantní následky ve smyslu snížení efektivity přenosu napětí, tudíž i výsledných vlastností cementobetonového kompozitu. [5] V neposlední řadě by svařované výztuže mohly nalézt uplatnění při opravě poškozených konstrukcí, a to díky spojení nové vyztužující komponenty k již existující bez nutnosti destrukce původní betonové struktury z důvodu nutnosti uvolnění původní výztuže. [6] Samotná technologie svařování se skládá z několika komplexních postupů, které jsou definovány základní normou EN ISO 17660 „Svařování – Svařování betonářské oceli“, část 1: nosné svarové spoje a část 2: nenosné svarové spoje. Vhodnou metodikou svařování a typem spojení lze docílit značné eliminace degradace, a to jak ve svarovém kovu, tak teplotně ovlivněné oblasti. V praxi jsou nejčastěji používány metody svařování elektrickým obloukem. Konkrétně se jedná o metody 135, 136, 111 a 114 označované dle ISO 4063. [7]

Pro vlastní studium svařovaných spojů byla pomocí vybraných technik svařování (metoda 135 – MAG, metoda 111 – MMA) připravena zkušební tělesa, která byla následně charakterizována prostřednictvím vizuálního posouzení kvality spoje, ale i makroskopické analýzy. Za svařovaný materiál byla zvolena standartní betonářská ocel žebírková B500B (číslo oceli 1.0438) s průměrem 6 mm, jejíž předností je vysoká variabilita možností spojení tak, aby vyhovovaly požadavkům definovaných v normě EN ISO 17660.

Na základě provedených experimentů se podařilo optimalizovat svařovací proces a vyselektovat vhodné typy svařovaných spojů pro užití při přípravě před-formované výztuže z ocelových prutů pro následné užití do betonových dílců. Užití těchto technik je žádoucí nejen s ohledem na snížení ekonomických nákladů, ale i s potenciálem zvýšení užitných vlastností konstrukčních dílců a v neposlední řadě i snadnosti manipulace na stavbách.

Poděkování
Tento příspěvek vznikl za přispění finanční podpory projektu specifického výzkumu FCH/FSI-J-21-7402.

Literatura

[1] Aïtcin, P-C.; *Vysokohodnotný beton*. Praha: Informační centrum ČKAIT, **2005**.

[2] Claisse, P. A. Introduction to cement and concrete. *Civil Engineering Materials*. Elsevier, **2016**, 155-162.

[3] Bentur, A.; Mindess. S. *Fibre reinforced cementitious composites*. [1. ed.]. London: Elsevier Applied Science, **1990**.

[4] Šauman, Z. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, **1993**.

[5] Elsener, B.; Angst. A U.M. Corrosion of Steel in Concrete: New Challenges. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. Elsevier, **2018**, 183-191.

[6] Raza, S.; Khan, M. K. I.; Menegon, S.J.; Tsang H-H.; Wilson, J.L. Strengthening and Repair of Reinforced Concrete Columns by Jacketing: State-of-the-Art Review. *Sustainability* **2019**.

[7] *ČSN EN ISO 17660-1 - Svařování - Svařování betonářské oceli: Část 1: Nosné svarové spoje*. Český normalizační institut, **2007**.

VYSOKOTEPLOTNÉ VLASTNOSTI HYDROXYAPATITU PRE KERAMICKÉ KOMPOZITY VYUŽITEĽNÉ V BIOMEDICÍNSKYCH APLIKÁCIÁCH

Roman Fialka, Ida Vašková, Marián Janek

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

roman.fialka@icloud.com

Úvod

V posledných rokoch došlo k veľkému pokroku na poli medicíny zaoberajúcej sa regeneráciou kostného tkaniva. Súčasná liečba je zameraná najmä na autogénne transplantáty, pri ktorých sa použije kostné tkanivo zobrané z inej časti pacientovho tela. Ďalšou frekventovane využívanou možnosťou sú alloimplantáty, kedy sa použije kostné tkanivo prevzaté z tela vhodného darcu. Obidve metódy však majú niekoľko výhod ale aj nevýhod.[1] Ako alternatíva pre kostné štepy, vzbudila veľký záujem pre aplikácie v ortopedickom a zubnom lekárstve biokeramika, na báze fosforečnanov vápenatých a to najmä hydroxyapatitu, pre ich kompatibilitu s biologickými tkanivami, predovšetkým ľudským kostným tkanivom.[2]

Cieľom tejto práce bolo pripraviť sériu vzoriek hydroxyapatitu zahriatych na teploty v intervale 1000 až 1500°C, a študovať zmeny jeho fyzikálno-chemických vlastností, ku ktorým dochádza pri týchto teplotách. Na základe predbežných výsledkov možno očakávať optimalizáciu biologických vlastností hydroxyapatitu pri jeho využití vo výrobe biokeramických kostných náhrad produkovateľných pomocou 3D tlače.

Experimentálna časť

Na prípravu vzoriek bol použitý práškový hydroxyapatit z dvoch komerčne dostupných zdrojov, pričom jeden dosahoval farmaceutickú triedu kvality (HAp-1) a druhý medicínsku triedu kvality. (HAp-2) Z každého materiálu bola potom pripravená séria šiestich vzoriek, ktoré boli následne spekané pri teplotách 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 a 1500 °C. Vplyv týchto teplôt na chemické vlastnosti vzoriek bol skúmaný pomocou infračervenej spektroskopie v KBr tabletách. Sledované boli aj zmeny mikroštruktúry použitého hydroxyapatitu skenovacím elektrónovým mikroskopom. Na materiáli HAp-1 boli uskutočnené aj testy kontaktnej toxicity agar difúznym testom *in vitro,* s použitím 3T3 NIH mišacích dermálnych fibroblastických buniek.

Výsledky a diskusia

Podľa údajov v dostupnej literatúre, dochádza pri vysokoteplotnom zahrievaní hydroxyapatitu k jeho postupnej dehydroxylácii, a jeho pomerne pomalému rozkladu na trikalcium-fosfáty.[3] Táto premena je dôležitá, pretože trikalcium fosfát má výrazný vplyv nielen na mechanické vlastnosti, ale hlavne na bioaktivitu výsledného materiálu.[4]

Vyhodnocovaním spektier získaných infračervenou spektroskopiou je možné sledovať zmeny vibračných pásov fosforečňanových aniónov ako aj prítomných OH skupín spôsobených s rastúcou teplotou zahrievania hydroxyapatitu. Vplyv teploty bolo možné sledovať aj na obrázkoch mikroštruktúry zo skenovacieho elektrónového mikroskopu, kde je možné pozorovať postupné spekanie primárnych častíc hydroxyapatitu v tuhej fáze.

Záver

Z výsledkov získaných údajov z infračervenej spektroskopie bolo pozorované postupné znižovanie intenzity vibračných pásov štruktúrnych OH skupín v závislosti od zvyšujúcej sa teploty spekania. Zmena morfológie častíc hydroxyapatitu pri beztlakom spekaní častíc bola potvrdená pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu. Znížená toxicita hydroxyapatitu bola zistená pre vzorky zahrievané nad 1200°C. Údaje o týchto zmenách sú využiteľné pri výbere materiálu a optimalizáciu podmienok prípravu biokeramických kompozitov vhodných na 3D tlač a aplikácie medicíne.

Poďakovanie

Touto cestou by som sa chcel poďakovať pracovníkom Oddelenia anorganických materiálov, Oddeleniu plastov kaučuku a vlákien a Oddeleniu fyzikálnej chémie FChPT STU za ich pomoc a podporu pri vypracovaní tejto práce. Táto práca zároveň vznikla vďaka podpore projektu VEGA 1/0342/21.

Literatúra

[1] Bellucci, D. et al. 2012. A New Highly Bioactive Composite for Bone Tissue Repair. *Applied Ceramic Technology*. **2012**. p 455-467.

[2] Wu, C. et al. 2011. Three-dimensional printing of hierarchical and tough mesoporous bioactive glass scaffolds with a controllable pore architecture, excellent mechanical strength and mineralization ability. *Acta Biomaterialia*. **2011**. vol. 7. p. 2644-2650.

[3] Denry, I. & Kuhn, L. T. 2016. Design and characterization of calcium phosphate ceramic scaffolds for bone tissue engineering. *Dental Materials*. **2016**. vol. 32. p 43-53.

[4] Rizwan, M. et al. 2020. Synthesis, Characterization, and In Vitro Biochemical Analysis of Hydroxyapatite-Bioglass® Composite Scaffolds for Bone Tissue Repair. *JOM*. **2020**. vol. 72. p, 3683–3692.

Anorganické technológie

DEGRADÁCIA MIKROPOLUTANTOV V ODPADOVEJ VODE ZMESOU ŽELEZAN-ZEOLIT

Michaela Benköová, Emília Mališová, Andrea Červenková, 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

Úvod

V súčasnosti sú povrchové a odpadové vody znečistené obrovským množstvom ťažko degradovateľných látok (čistiace prípravky, pesticídy atď.). Odstraňovanie týchto nežiaducich látok z vôd je aktuálnym problémom, pre ktorý je potrebné nájsť environmentálne prijateľné riešenie Ako perspektívna možnosť 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. Existujú dve možnosti prípravy železanov, a to chemické a elektrochemické metódy. Železany rozkladajú stabilné anorganické, organické aj biologické látky a pri ich rozklade nevznikajú žiadne karcinogénne či toxické produkty, vďaka čomu sú označované za „zelené oxidanty". Tieto látky sa vo vodách správajú ako koagulačné, dezinfekčné a oxidačné činidlo a majú využitie v rôznych oblastiach (organické syntézy, korózne inžinierstvo atď.). 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 [1,2].

Predmetom skúmania v súčasnosti sú možnosti zvyšovania ich stability, najmä rôznymi metódami kapsulácie pomocou rozličných materiálov. Vhodný materiál pre kapsuláciu predstavujú 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.) [3,4].

Experimentálna časť

Do odpadovej vody z výtoku z Domova sociálnych služieb a špecializovaného zariadenia Slniečko v Oščadnici boli pridávané vopred pripravené tablety s koncentráciou železanov 2,5 $mg.l^{-1}$ a 7,5 $mg.l^{-1}$. Pomer zeolitu a železanu bol pri koncentrácii železanu v tabletke 2,5 $mg.l^{-1}$ 99:1 a pri koncentrácii železanu v jednej tabletke 7,5 $mg.l^{-1}$ 97:3. Voda pred aplikáciou tabliet nebola upravovaná, plávali v nej nečistoty, bola jemne žltkastej farby a mala mierny zápach. Po aplikácii tabliet do jednotlivých vzoriek vôd boli vidieť vizuálne zmeny vzoriek, ale taktiež aj zmeny v zápachu. Vzorky vody boli po aplikácii zvolených koncentrácii železanov analyzované pomocou metódy LC-MS.

Pripravené dve série tabletiek boli tiež použité na dlhodobé experimentálne sledovanie stability železanov Podľa vopred určeného časového plánu experimentu sa v stanovenom termíne z absorbancie nameranej pomocou metódy UV-VIS zisťovala hmotnosť železanu v tabletke. Merania sa uskutočňovali po 2, 4, 6, 8 a 12 týždňoch a následne po 4, 5, 6 a 9 mesiacoch. Časť tabletiek bola skladovaná bez prístupu vzduchu v exikátore a druhá časť bola skladovaná voľne na vzduchu. Obe boli umiestnené v teplotne a svetelne prirodzenom laboratórnom prostredí (denné svetlo, teplota

v laboratóriu okolo (20-25) °C). Okrem samotného zlepšenia stability železanov pomocou zeolitu sa takýmto spôsobom posúdil aj vplyv prostredia na stabilitu železanov tabletovaných so zeolitmi.

Výsledky a diskusia

Pomocou LC-MS analýzy sa detegovali mikropolutanty nachádzajúce sa v odpadovej vode. Tie možno rozdeliť do 3 skupín. Prvou skupinou sú látky, ktoré sa degradovali veľmi dobre a ich účinnosť degradácie dosahovala hodnoty okolo 90 % (atorvastatin, klomipramín, klindamycín, diklofenak, oxkarbazepín a i.). Ďalšou skupinou sú látky, ktorých degradačné účinnosti boli nižšie, a to v rozsahu (30-80) % (kofeín, karbamazepín, kokaín, oxazepam, sulfadiazín a i.). Posledná skupina sú mikropolutanty, ktoré aplikáciou železanov dagradovali len v malej miere alebo vôbec, ich účinnosť degradácie bola menšia ako 30 % (atenolol, kodeín, MDMA, sotalol, tramadol a i.).

Zo získaných výsledkov z UV-VIS analýzy vyplýva, že v tabletke s pribúdajúcim časom síce klesal nameraný podiel železanu oproti jeho pôvodnému množstvu v tabletke, a teda dochádzalo k prirodzenej degradácii železanu s časom. Miera degradácie v zeolite zatabletovaného železanu v porovnaní s čistým nezatabletovaným železanom bola po približne 9 mesiacoch o viac ako 50 % nižšia. Pri tabletkách skladovaných voľne na vzduchu bol tento jav ešte výraznejší

Záver

Tabletky boli aplikované do reálnej odpadovej vody z Domova sociálnych služieb a špecializovaného zariadenia Slniečko v Oščadnici. Účinnosť degradácie širokej škály mikropolutantov nachádzajúcich sa v týchto vzorkách sa vyhodnotila pomocou metódy LC-MS. Tabletami železanu a zeolitu sa podarilo degradovať veľké množstvá mikropolutantov obsiahnutých v tejto vode pod limit detekcie.

Po dobu 9 mesiacoch sa priebežne sledovala stabilita železanov. Obe série tabliet sa porovnali z hľadiska štúdia dlhodobej stability čistého samotného železanu a železanu kapsulovaného spolu so zeolitom v tabletovej forme. Zo získaných výsledkov odchýlok je možné povedať, že s pribúdajúcim časom klesal nameraný podiel železanu v čistom železane aj v železane zatabletovanom v zeolite. Avšak miera degradácie nezatabletovaného železanu bola už od prvých týždňov oveľa výraznejšia ako v prípade tabliet železan-zeolit. Dlhodobé skladovanie železanu spolu so zeolitom vo veľkej miere spomaľuje prirodzenú degradáciu železanu s časom.

Poďakovanie
Táto práca vznikla vďaka podpore Ministerstva Školstva, Vedy, Výskumu a Športu SR v rámci projektu VEGA 1/0343/19 a Agentúrou pre podporu výskumu a vývoja APVV-17-0183.

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] https://www.zeocem.com/sk/ [online, 22.10.2020]

http://www.avas-concrete.com/stavebni-hmoty-zeolity/zeocem-micro-200.php>[online, 14.10.2021].

OCHRANNÉ VRSTVY PRE ŽELEZNÝ ARTEFAKT A ICH CHARAKTERIZÁCIA

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

Vysvetlenie korózneho správania kovových predmetov v závislosti od prostredia s určitou oxidačnou schopnosťou a pH zjednodušene ponúkajú Pourbaixove diagramy (E-pH diagramy). V tomto diagrame sa rozlišujú tri oblasti správania kovov: oblasť imunity, kde je kov termodynamicky stabilný, oblasť aktivity, v ktorej kov oxiduje na svoje rozpustné produkty a oblasť pasivity, kde je oxidácia kovu potlačená vznikom nerozpustnej vrstvy na povrchu kovu. [1] Na základe Pourbaixovho diagramu sa železo vo vodných roztokoch rozpúšťa vo všetkých hodnotách pH. Pri nižších hodnotách sa oxiduje na Fe^{2+} (Fe^{3+}), pri vyšších pH (9,4-12,5) sa pasivuje vrstvou $Fe(OH)_2$. Pri vyššom redoxnom E sú pasívne vrstvy tvorené M – magnetitom (Fe_3O_4) alebo hematitom/maghemitom (Fe_2O_3).

Pourbaixove diagramy objasňujú koróznu odolnosť kovov v rôznych prostrediach, no je nutné podotknúť, že tento model bol navrhnutý len pre čisté kovy. Reálne správanie zliatin kovov sa môže čiastočne líšiť, no ako východisko je použitie Pourbaixových diagramov postačujúce.

Pri expozícii železných historických artefaktoch v atmosfére, ktorá obsahuje vzdušnú vlhkosť sa povrch pokrýva vrstvou koróznych produktov, ktoré sa delia do dvoch skupín. Medzi stabilné korózne produkty zaradzujeme najmä M a G – goethit (α — FeO(OH)), ktoré prispievajú k ochrane predmetu pred koróziou. Druhú skupinu tvoria tzv. urýchľovače korózie (Aka – akageneit (β — FeO(OH)) a L – lepidokrokit (γ — FeO(OH)), ktoré sú nestabilné a pomáhajú koróznemu napadnutiu [2]. Konzervovanie železných historických predmetov predstavuje základnú operáciu pri ochrane a udržaní tohto artefaktu v dobrom stave. Existujú rôzne postupy konzervovania, ktoré sa môžu vzájomne líšiť.

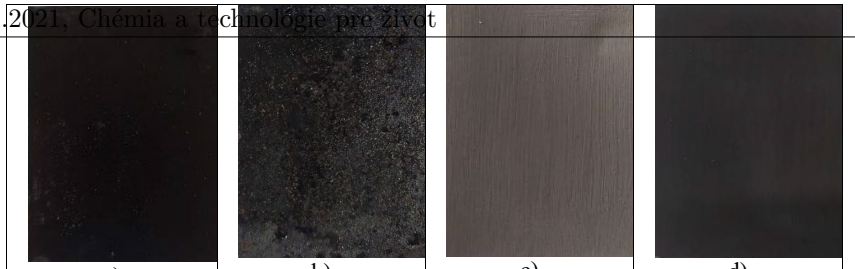
Cieľom práce je konzervovanie vzoriek prostredníctvom ochranných vrstiev, ktoré sú aplikované na povrch železných vzoriek, ktorý bol predtým zbavený koróznych produktov. Boli zvolené 2 typy ochranných vrstiev a na základe dlhodobého sledovania sa má vybrať lepší variant na konkrétny historický železný artefakt.

Experimentálna časť

Po nanesení ochranných vrstiev (roztok tanínu (20 obj.%) – T a komerčný prípravok – KP) na železné vzorky a následnom vytvrdení sa vyhodnotila farebnosť vzoriek spektrokolorimetriou súradnicami CIE(*L*a*b**) (Spectro-guide 45/0 gloss). Porovnávali sa vzorky exponované 1,5 roka v atmosfére so stupňom koróznej agresivity C3 [3]. Povrch vzoriek po expozícii sa analyzoval pomocou μ-Ramanovej spektroskopie (Raman Microscope DXR IMA4476).

Výsledky a diskusia

Vizuálnym hodnotením vzoriek pred a po expozícii (obr.1) možno deklarovať zmenu v sfarbení pri oboch typoch ochranných náterov. Meranie farebnosti je zhrnutí v Tab.1. Vzorky



Obr.1 Vzorky s nanesenými ochrannými vrstvami: a),c) pred expozíciou; b),d) po expozícii

ošetrené s náterom T vykazujú po expozícii vyblednutý odtieň, čo dokazuje aj parameter *L*,* ktorý sa posúva k bielej farbe. Železné vzorky, na ktoré bol nanesený KP prechádzajú v priebehu jeden a pol roka zo sivej do čiernej farby. Parameter *L** pri porovnaní s čerstvo vytvrdenou vzorkou klesol k tmavším hodnotám.

Tab.1 Farebnosť vzoriek pred a po expozícii

typ ochrannej vrstvy	**doba expozície /roky**	***L*/ -***	***a*/ -***	***b*/ -***
T	-	2.75	0.10	-0.20
T	1.5	31.70	3.58	3.73
KP	-	26.90	0.37	1.67
KP	1.5	26.21	0.25	0.37

Výsledky μ-Ramanovej spektroskopie na exponovaných vzorkách dokazujú vznik nestabilných koróznych produktov na povrchu vzorky ošetrenej Tanínom. Ramanove pásy boli teda pridelené koróznym produktom L a Aka. Tieto jasnooranžové korózne produkty sú zároveň aj miesta vzniku lokálnej korózie. Na vzorke s komerčným ochranným náterom sa získalo Ramanovo spektrum, ktorým sa identifikoval na povrchu vzorky stabilný M.

Záver

Na základe výsledkov z merania farebnosti, vizuálneho hodnotenia ako aj z merania μ-Ramanovou spektroskopiou možno uzavrieť, že vzorky po expozícii ošetrené roztokom tanínu (20 obj. %) nedokazujú dostatočnú koróznu odolnosť, preto je vhodné doplnenie konzervačného postupu použitím novej vrchnej ochrannej vrstvy (lanolín, včelí vosk). Výsledky pre vzorky ošetrené komerčným prípravkom vyzerajú uspokojivo, no pre korektné rozhodnutie pre tento typ ochrannej vrstvy je nutné vykonať viac testov (s dlhodobo exponovanými vzorkami).

Poďakovanie
Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0747/21.

Literatúra

[1] Chovancová, M.a kol. Základy korózie a povrchových úprav materiálov, STU v Bratislave. **2010**,57-59.

[2] Veneranda, M.; Aramendia, J.; Bellot-Gurlet, L.; Colomban, P.; Castro, K.; Madariaga, J. M. *Corros. Sci.* **2018**, 133, 68-77.

[3] STN EN ISO 9233:2012. Korózia kovov a zliatin. Korózna agresivita atmosfér – Klasifikácia, stanovenie a odhad. **2012**.

POROVNÁNÍ TĚSNĚNÍ PRO PEM PALIVOVÝ ČLÁNEK PŘIPRAVENÝCH POMOCÍ 3D TISKU A ODLÉVÁNÍM

Jakub Roubal

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

roubala@vscht.cz

Úvod

PEM palivové články jsou slibnou technologií následujících let. Jejich vstupu do každodenního života běžného člověka brání zejména vysoká cena. Ta je zapříčiněna použitím sofistikovaných komponent, které jsou vyráběny složitými procesy. Jednou z komponent, které značně zvyšují cenu je těsnění, kterému se věnuje moje práce. Těsnění tvoří přibližně 20 % z koncové ceny svazku, která činí přibližně 40 000 Euro. Cena katalyzátoru pro stejný svazek činí přibližně 1000 Euro a cena membrán 3500 Euro. Bipolární a koncové desky tvoří přibližně 45 % ceny svazku a zbytek připadá na vlastní sestavení. Těsnění má zásadní vliv na provozní bezpečnost, účinnost a životnost svazku. Vodík s kyslíkem tvoří hořlavou směs v širokém rozsahu koncentrací. Z tohoto důvodu je nutné, aby nedocházelo k únikům vodíku do okolí. Uniklý vodík již není možné využít a představuje tak ztrátu paliva, kdy dochází k poklesu účinnosti. Vzhledem k působení redukčního a oxidačního média v kyselém prostředí s přítomností katalyzátoru může docházet ke zvýšené degradaci těsnění, které tak přestane plnit svojí funkci, v tom okamžiku přestává být bezpečné svazek provozovat a je nutné jej buď opravit, nebo vyměnit.

Těsnění mohou mít dvě podoby buď jako samostatná komponenta, která se vkládá do drážky v bipolární desce. Podobně jako je tomu například u těsnění čerpadel apod. Další možností je použití těsnění, které připomíná lepidlo a ve své podstatě slepí dvě bipolární desky k sobě a mezi nimi uzavře MEA. Podobně jsou dnes konstruovány například tepelné výměníky pro klimatizační jednotky.

S využitím 3D tisku se dají tisknout flexibilní materiály levně a strojově. Hlavní výhodou 3D tisku je minimalizace ztrát materiálu a značná variabilita vyráběných těsnění z hlediska tloušťky vrstev, teplot tisku a stupně plnění. Další možnou alternativou je plnění forem prekurzory těsnících past, které je však omezené tvarovými možnostmi forem. Při plnění forem prekurzorem je nutné dávat prekurzor v nadbytku, aby došlo k plnému zaplnění formy bez tvorby vzduchových bublin. Nadbytečný prekurzor je následně nutné odstranit a dochází tak k jeho ztrátě.

Experimentální část

V experimentální části jsem se zabýval výrobou vzorů pro stanovení mechanických parametrů jednotlivých materiálů a chemické odolnosti. Pro stanovení pevnosti v tahu měly vzorky tvar kosti o tloušťce 2 mm a délce zúžené části 20 mm a šířce 5 mm. Pro stanovení pevnosti v tlaku a tvarové paměti sloužily válečky o výšce 10 mm a průměru 10 mm. Mechanická odolnost byla studována na obdélnících o 10x11 mm. Vzorky připravené 3D tiskem měly stupeň plnění od 30 % do 100 %, při teplotách tisku od 200 C až 230 °C a teplotě podložky 60°C.

Pro 3D tisk byl použit filament Ultra flex (3Dkreator), na bázi termoplastického polyuretanu. Prekurzory těsnících materiálu byly na bázi nízkoteplotních silikonů dodávané pod označením SI-301-65, SI-303-31, Flex+bond, vysokoteplotní silikony dodávané pod označením HT-300, fluorovaných polymerů dodávaných jako Fluorydyn 3000, Fluorydyn 4000, isokyanátů dodávaných pod označením AN 302-75. Výše zmíněné prekurzory byly plněny do forem pro kosti a válečky, které byly zhotoveny jednak frézováním do vysokohustotního grafitu R7710 (SGL Group, Německo) a metodou 3D tisku z polylaktózy (PLA). Po 170 hodinách byly jednotlivé vzorky z forem vyjmuty a podrobeny výše zmíněným testům. Pro snazší oddělení vzorku od formy, byly formy opatřeny vrstvou separátoru, který představoval polytetrafluorethylen, který byl nanášen sprejováním z emulze.

Pro měření mechanických vlastností byl použit přístroj Instron 3365.

Chemická odolnost byla testována vystavením fentonovu činidlu po dobu 168 hodin, přičemž byl sledován hmotnostní úbytek studovaného polymeru.

Výsledky

Na základě vzorků připravených metodou 3D tisku bylo zjištěno, že Youngův modul pružnosti se u materiálu Ultra flex mění s teplotou tiskové hlavy. S rostoucí teplotou roste, kdy při teplotě trysky 215°C dosahoval hodnoty 33 MPa a pro teplotu trysky 230°C dosahoval hodnoty 35 MPa. V případě vzorků připravených metodou 3D tisku docházelo v první fázi k výraznému prodloužení vzorků, kdy následně začala praskat jednotlivá vlákna. Z tohoto důvodu nemá trhací křivka klasický průběh, ale obsahuje několik vrcholů, které jsou dány právě trháním jednotlivých vláken.

V případě vzorků připravených odléváním se ukázalo, že formy na bázi vysokohustotního grafitu vykazují lepší separační schopnost vzorku a formy. Odlité vzorky měly průběh trhací křivky typický pro homogenní materiály. Jejich Youngův modul pružnosti byl nižší a pohyboval se v rozmezí 0,32 – 0,76 MPa. Přičemž materiály na bázi nízkoteplotních silikonů dosahovaly hodnot 0,32 – 0,76 MPa a vysokoteplotní silikony dosahovaly hodnot 0,58 – 0,68 MPa. Vzorky na bázi izokyanátů se nepodařilo změřit, protože k jejich polymeraci nedocházelo v plné míře a zůstávaly spíše rosolovité konzistence, jako těsnící materiál je tak použít nelze. U materiálů na bázi fluorovaných polymerů se vyskytl problém s vysokým obsahem agresivního rozpouštědla, které jednak rozpouštělo formy na bázi PLA a dále neumožňovalo tvorbu vzorků s dostatečně velkými rozměry.

Zajímavým zjištěním byla skutečnost, že fluorované polymery nevykazovaly nejvyšší chemickou odolnost. Pravděpodobnou příčinnou tohoto jevu je skutečnost, že jako plnivo polymeru jsou použity uhlíkové saze, které jsou degradovány roztokem fentonova činidla. Nejvyšší chemickou odolnost vykazovalo těsnění zhotovené z prekurzoru vysokoteplotního silikonu. Jako problematické se jevilo těsnění připravené metodou 3D tisku, kdy pravděpodobně v důsledku poškození polymerních řetězců by vlastním 3D tisku došlo ke snížení jejich chemické odolnosti.

Závěr

Těsnění zhotovená metodou 3D tisku sice vykazují nejlepší mechanické vlastnosti, ale v důsledku procesu jejich výroby dochází ke zhoršení jejich chemické odolnosti. Materiály na bázi flourovaných polymerů se ukazují jako nevhodné pro přípravu těsnění pro palivového články z důvodu nízké chemické odolnosti plniva. Jako potenciálně nejvhodnější se jeví materiály připravené metodou odlití z nízkoteplotních a vysokoteplotních silikonů.

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

VLIV EXTRÉMNÍCH KLIMATICKÝCH PODMÍNEK NA PROVOZ SVAZKU PEM PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

Martin Augustin

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

Augustim@vscht.cz

Úvod

Palivové články představují slibnou technologii pro rozvoj vodíkové ekonomiky. Poskytují nejúčinnější možnost přeměny chemické energie uložené v elementárním vodíku na energii elektrickou. Z tohoto důvodu se uvažuje o jejich použití zejména v automobilovém průmyslu, ale i mnoha dalších odvětvích.

Masové využití palivových článků má zatím mnoho úskalí a nezodpovězených technologických otázek. Jednou z nich je provoz palivového článku v extrémních podmínkách, především za vysokých či nízkých teplot. Membrána PEM článku potřebuje pro svou optimální činnost jistý stupeň zvlhčení. To je za vysokých teplot (nad 70°C) komplikováno zvýšeným odparem vody a jejím vysoušením, zejména na straně katody. Při teplotách pod bodem mrazu může dojít jednak k poklesu zvlhčení membrány pod optimální hodnotu a dále ke zmrznutí vody v ní obsažené, což může vést k trvalému poškození. Právě zmrznutí vody obsažené v katalytické vrstvě představuje největší nebezpečí, protože může zapříčinit delaminaci katalytické vrstvy od membrány.

Při provozu svazku palivových článků vzniká kromě elektrické energie velké množství tepla (účinnost je přibližně 50%). To musí být z článku odváděno chlazením. Při provozu, kdy je teplota paliva a vzduchu pod bodem mrazu mohou vznikat problémy s distribucí reaktantů ve svazku. Oba dva elektrodové prostory obsahují jisté množství vodní páry, která v důsledku přívodu plynu o nízké teplotě může zkondenzovat. Vzniklé kapičky vody následně blokují ať již rozvodné kanálky, nebo část plynově difuzní vrstvy. V důsledku tohoto děje dochází k urychlení degradačních dějů na katalyzátoru a zkrácení životnosti svazku. Nasávaný vzduch je stlačován kompresorem, v důsledku toho se ohřeje a proto na katodové straně je tento problém menší. Na anodovou stranu je přiváděn vodík z tlakové láhve, který se v důsledku Joule-Thompsonova jevu ohřeje. Toto ohřátí však při nízkých vnějších teplotách a nízkém tlaku v zásobní láhvi nemusí postačovat a může dojít ke zmíněné tvorbě kapiček.

Při vysoké okolní teplotě a plně naplněných zásobních nádržích může naopak teplota přiváděného vodíku vzrůst natolik, že přesáhne doporučenou provozní teplotu svazku. V tom případě dojde k lokálnímu vysušení membrány, které má za následek nehomogenní distribuci proudu a zvýšený odpor celého svazku. Důsledkem je pokles účinnosti a větší množství produkovaného tepla, které tento děj ještě urychlí.

Cílem práce je zjistit chování článku při těchto podmínkách a navrhnout optimální technologické řešení problému, rozhodnout, zda je nutné vstupující plyny předehřívat.

Experimentální část

Pro testování byla použita testovací stanice od firmy Měřící Technika Morava, která umožňuje testování svazků palivových článků, až do výkonu 500 W. Tato stanice byla doplněna o recirkulační pumpu. Výhodou tohoto typu testovací stanice je možnost předehřevu vstupních plynů na požadovanou hodnotu. Pro simulaci experimentů za nízkých teplot byla stanice doplněna o chladící smyčku, kde byl vstupující vodík ochlazován na hodnoty nižší než 0°C. Vlastní experimenty probíhaly na svazku obsahujícím 25 palivových článků s výkonem 250 W (Baltic, Německo). Rozměry aktivní plochy membrány jsou 6 x 5 cm. Pro lepší monitoring probíhajících dějů byl svazek doplněn o voltage-monitor, který umožňuje měření napětí individuálně na každém článku ve svazku zvlášť.

Výsledky

V průběhu experimentů bylo zjištěno, že pokud teplota nádrže s vodíkem poklesne na hodnotu nižší než -10°C, nedojde k dostatečnému ohřátí vodíku expanzí na minimální provozní teplotu svazku. Při těchto teplotách již dochází k tvorbě kapiček zejména na prvních šesti článcích ve svazku. Zmiňovaný děj se projevuje poklesem napětí na těchto článcích až o 180 mV, což může představovat značný problém. Nízké napětí může způsobit tzv. přepólování článku, kdy se z článku stane na nějakou dobu elektrolyzér. Tento jev má několik nežádoucích důsledků. Jednak dochází k poklesu účinnosti svazku, kdy přepólovaný článek nejenomže elektrickou energii neprodukuje, ale dokonce jí spotřebovává. Dále dochází k rozkladu potřebné vody, v důsledku toho dochází k vysušování membrány. Posledním nežádoucím jevem je oxidace uhlíkového nosiče katalyzátoru generovaným atomárním kyslíkem, kdy katalytické částice ztrácí tří-fázový kontakt a přestávají být katalyticky aktivní. Krajním případem je pak poškození článku, které vede k nutnosti odstavit celý svazek.

Závěr

Provoz svazku palivových článků při teplotách pod -10°C může být nebezpečný, protože může značně zkrátit životnost svazku. Jedním z řešení je předehřev přiváděného vodíku, případně optimalizace parametrů provozu 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

POROVNÁNÍ ŽIVOTNOSTI KATALYZÁTORŮ NA BÁZI ČISTÉ PLATINY A SLITINY PT-CE

Tomáš Jedlička

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

jedlickt@vscht.cz

Úvod

Nízkoteplotní palivové články typu PEM se v současné době jeví jako vhodný alternativní zdroj elektrické energie pro mnohé aplikace v dopravě, průmyslu, či jako doplněk obnovitelných zdrojů v energetice. Stěžejní součástí těchto palivových článků je katalyzátor ve formě vrstvy katalytických částic, která může být nanesena na membráně, či na plynově difuzní elektrodě. V současné době je nejpoužívanějším materiálem pro přípravu katalytických částic čistá platina, právě díky své chemické odolnosti v prostředí palivového článku, a vysoké aktivitě. Použití vysokoaktivního katalyzátoru je nutné zejména v případě katodické reakce. Anodická oxidace je totiž dvouelektronová reakce se čtyřmi mezikroky, oproti tomu katodická redukce je čtyřelektronovou reakci s pěti kroky. Z tohoto důvodu je snižování navážek katalyzátoru snazší na anodické straně než na katodické. Pro umožnění masového nasazení PEMFCs jsou v současné době studovány způsoby snížení navážek platiny při zachování výkonu. Toho cíle lze docílit několika způsoby:

1) Užití slitinových katalyzátorů substitucí části Pt jiným vhodným kovem
2) Nanášení katalytických částic v monoatomárních vrstvách
3) Optimalizace třífázového kontaktu iontově-vodivé vrstvy, elektronově-vodivé vrstvy a katalytických částic

Bohužel vzhledem ke skutečnosti, že v posledních letech cena platiny spíše klesala, avšak cena ostatních platinových kovů značně rostla, se jediným potenciálně vhodným substituujícím platinovým kovem stalo ruthenium. Dalšími možnými kovy, které připadají v úvahu, jsou kobalt, železo, indium, cér, nikl a cín. Při zkoumání charakteristik slitinových katalyzátorů je, s ohledem na jejich komerční (reálné) uplatnění, klíčový faktor životnosti – zachování aktivity katalyzátoru v čase. Čistě platinové katalyzátory ztrácejí svoji aktivitu minimálně, zatímco u slitin je často pozorován úbytek aktivity vlivem snížení efektivního povrchu katalytické vrstvy. Dalším nežádoucím dějem je rozpuštění přidaného kovu, které má hned několik nežádoucích důsledků. Jednak klesá vlastní katalytická aktivita katalytických částic, které často využívají tzv. core-shell efektu. Dále pak jsou katalytické částice, kde se část objemu rozpustila méně stabilní a snadněji degradují. Posledním nežádoucím efektem je otrava membrány, kdy vícemocné ionty kovů blokují dvě až čtyři funkční skupiny ionomeru. V důsledku tohoto děje klesá iontová vodivost membrány a roste její odpor, což se projeví snížením účinnosti palivového článku a nadměrnou produkcí energie ve formě nežádoucího tepla.

Cílem práce je objasnit příčiny tohoto jevu skrze studii morfologie katalytických částic a její proměny v čase.

Experimentální část

V rámci této práce byly studovány dva katalyzátory. Jako referenční katalyzátor byl vybrán komerčně dostupný katalyzátor s obsahem 40 % čisté platiny na uhlíkovém nosiči HiPSEC4000 (AlfaAesar, USA). Jako slitinový katalyzátor byl vybrán experimentální katalyzátor Pt-Ce, kdy katalyzátor je nanesený přímo na membránu Nafion 212. Oba katalyzátory byly studovány v kyslíkovo-vodíkovém laboratorním palivovém článku s aktivní plochou 6,25 cm^2.

Výsledky a diskuse

Katalyzátor na bázi čisté platiny vykazoval ve sledovaném období mírné zlepšení katalytické aktivity. Pozorované zlepšení bylo způsobeno především zánikem části částic s průměrem menším než 1,5 nm, které jsou příliš malé, aby se podílely na probíhajících elektrodových reakcích. Tyto částice aglomerují a sintrují do částic větších, které se již na požadovaných reakcích podílejí. Zde je tak efekt zvětšování průměru u části částic žádoucí.

Katalyzátor na bázi slitiny platina-cér sice vykazoval vysokou počáteční katalytickou aktivitu, ale v důsledku rychlé aglomerace do větších částic u něj došlo k výraznému poklesu výkonu již v prvních několika desítkách hodin provozu. Příčinou tohoto jevu je velmi intenzivní aglomerace značné části částic a ztráta katalyticky aktivního povrchu.

Závěr

Slitinový katalyzátor platina-cér se ukázal vysoce aktivním, ale současně nestabilním materiálem. Pro plánované nasazení v oblasti palivových článků se tak prozatím jeví jako nevhodný, avšak jeho další modifikace mohou umožnit značné zvýšení stability.

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.

Olívia Čobejová

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

cobejovo@vscht.cz

Úvod

Palivové články typu PEM sú v dnešnej dobe považované za neoddeliteľnú súčasť energetickej budúcnosti. Ich vývoj so sebou prináša viacero technologických otázok čakajúcich na svoju odpoveď. Nie dokonale vyriešenou problematikou je okrem iného katalýza. Katalyzátor zastáva pre fungovanie palivového článku dôležitú rolu. Umožňuje rozpad vodíka na protóny a elektróny. A ich nasledujúce reakcie s kyslíkom za vzniku vody. Membránový elektrolyt je pre protóny priepustný, pre elektróny tvorí účinnú bariéru. Elektróny sú z dôvodu nemožnosti prestupu cez membránu nútené putovať na anódovú stranu skrz vonkajší obvod, kde sa ich tok prejavuje ako elektrický prúd. Spomínané elektródové reakcie v palivovom článku typu PEM vyžaduje kovy s vysokou aktivitou.

Ako jediný vyhovujúci katalytický kov sa javí čistá platina. Jej vysoká cena a nízke surovinové rezervy majú za príčinu naliehavú potrebu hľadania schodnejších alternatív. Nádej riešeniu problému dávajú zliatinové katalyzátory. Z dôvodu náročného kvantitatívneho popisu katalytických dejov sa k ich charakterizácii obecne využívajú experimentálne postupy. V tejto práci boli testované MEA (Membrane electrode assembly) so štyrmi typmi katalyzátorov: katalyzátor z čistej platiny s obsahom 40% čistej Pt nanesený metódou CCM na obe strany membrány, katalyzátor zo zliatiny platiny a kobaltu s pomerom platina- kobalt 3:1 nanesený metódou CCM na obe strany membrány a katalyzátor zo zliatiny platiny a céru so 100 µg a 150 µg platiny nanesený metódou magnetrónového naprašovania na anódovú stranu membrány s katódovou stranou opatrenou katalyzátorom z čistej platiny s obsahom 40% čistej Pt. Tieto katalyzátory boli charakterizované z hľadiska chovania pri dlhodobej prevádzke, výkonových maxím a vplyvov zmien štruktúry.

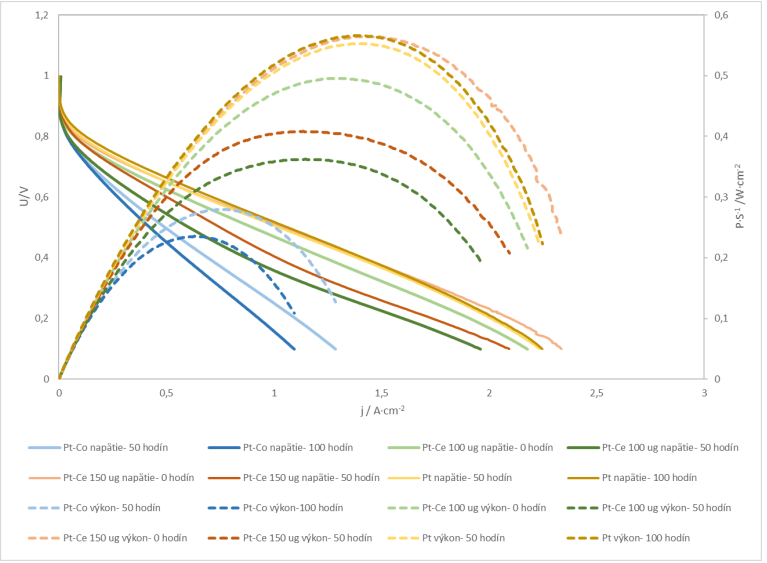
Experimentálna časť

MEA pre účely merania v tejto práci boli tvorené membránami Nafion™ 212 (Chemours, USA) s hrúbkou 50 µm opatrené danou katalytickou vrstvou a plynovo difúznou vrstvou z uhlíkovej tkaniny o hrúbke 410 mm s mikroporéznou vrstvou na jednej strane a predajným označením W1S1009 (CeTech, Taiwan). Katalytické vrstvy z čistej Pt s obsahom 40 % čistej platiny na uhlíkovom nosiči HiSPEC 4000 (Alfa Aesar, UK) a zo zliatiny Pt-Co so 40% podielom aktívneho kovu na uhlíkovom nosiči Vulcan XC-72 a zliatinovom pomere platina kobalt 3:1 (Tanaka, Japonsko) boli nanesené metódou CCM. V prvom kroku bol pripravený katalytický atrament tvorený demineralizovanou vodou, zabraňujúcou vznieteniu vysoko aktívnej platiny, iónomerom s obchodným názvom Nafion™ D-521 (Alfa Aesar, UK), zastávajúcom funkciu spojiva a zabezpečenia trojfázového kontaktu, a propan-2-ol (Penta, ČR) v role rozpúšťadla pridaný z dôvodu potreby vzniku homogénnej vrstvy. Proces vlastného nanášania prebehol pomocou ultrazvukovej trysky UAC 50 (Cheersonic, Čína) umiestnenej v CNC routery (CZ Robotics, ČR). Dodávku katalytického atramentu do trysky zabezpečil dávkovač ZS 100 (CRUMP, Čína). V úlohe nosného plynu katalytickej suspenzie vystupoval dusík 4.0 (SIAD, ČR) s prietokom nastaveným na hodnotu 50 ml/min. Predom aktivovaná membrána bola umiestnená na vákuovom upínači vyhriatom pri procese nanášania na 60 °C. Katalytické vrstvy zo zliatiny Pt-Ce o dvoch odlišných zloženiach boli pripravené metódou magnetrónového naprašovania v spolupráci s Matematicko-fyzikální fakultou Univerzity

Karlovej. V práci boli použité štyri charakterizačné techniky: Cyklická voltametria, elektrochemická impedančná spektroskopia merané pomocou prístroju Autolab (Metrohm, Švajčiarsko), transmisná elektrónová spektroskopia a X-ray diffraction.

Výsledky

Výsledky merania cyklickej voltametrie ilustruje graf nižšie. Referenčný katalyzátor z čistej Pt dosiahol výkonu 0,539 W/cm^2 (U= 0,5V). Tento výkon bol v čase stabilný. Katalyzátor zo zliatiny Pt-Ce 100 µg generoval, s tretinovou navážkou Pt, ihneď po nasadení výkon 0,449 W/cm^2 (U= 0,5V), čo sú hodnoty nižšie, no stále porovnateľné s čistou Pt. Po 50 hodinách bol pozorovaný pokles výkonu o 30,5% a po 100 hodinách bol palivový článok z dôvodu nízkych výkonov prakticky nemerateľný. Podobný trend bol pozorovaný aj u palivového článku zo zliatiny Pt-Ce 150 µg. S polovičnou navážkou Pt dosiahol ihneď po nasadení výkon 0,523 W/cm^2 (U= 0,5V), čo možno považovať za takmer totožné s výkonmi čistej Pt. Pokles výkonu bol o čosi málo nižší ako u predchádzajúcej zliatiny- 28,3%. Katalyzátor zo zliatiny Pt-Co vykazoval v porovnaní s čistou Pt viditeľne nižšie výkony a to len 0,226 W/cm^2 (U= 0,5V). Aj tu bola definovaná o čosi menej výrazná degradácia vrstvy zodpovedajúca za pokles výkonu medzi dobou prevádzky 50 a 100 hodín. Výkon poklesol o 9,3%.



Graf 1.: Záťažové krivky testovaných katalyzátorov v definovaných časoch

Záver

Zliatina platiny a kobaltu generovala nižšie, no dlhodobo stabilnejšie výkony. Optimalizácia nanášania by mohla vylepšiť charakteristiky a viesť k masovému využitiu pre mnohé aplikácie. Katalyzátory z platiny a céru poskytovali vysoký okamžitý výkon, no v rade niekoľkých dní degradovali až na nemerateľné hodnoty. Je potrebné prevedenie ďalšieho výskumu pre pochopenie mechanizmu ich degradácie a predĺženia životnosti.

Poďakovanie

Táto práca 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

STABILIZÁCIA ŽELEZANOV POMOCOU KAPSULÁCIE SO ZEOLITMI

Andrea Červenková, 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

andrea.cervenkova@stuba.sk

Množstvo rôznych organických a anorganických polutantov ako sú liečivá, pesticídy, hormóny, ťažké kovy a iné vo vodách po celom svete neustále narastá. Preto je v súčasnosti venovaná obrovská pozornosť práve možným spôsobom ich odstraňovania. Metódy úpravy vôd sú často založené na procesoch chemickej oxidácie a koagulácie. Použitie tradičných oxidantov je však spojené s možnou tvorbou toxických vedľajších produktov. Cieľom je teda nájdenie nových, účinných a zároveň ekologických alternatív dočisťovania vodných zdrojov.

Ekologické riešenie problému dočisťovania vôd môžu predstavovať železany. Železany (Fe(VI)) sú zlúčeniny, v ktorých sa železo nachádza v nezvyčajne vysokom oxidačnom stupni + VI. Za normálnych podmienok sú to tuhé kryštalické látky tmavofialového až čierneho sfarbenia a vyskytujú sa vo forme stabilných solí (K_2FeO_4, Na_2FeO_4, $BaFeO_4$). V kyslých podmienkach dosahujú železanové anióny redoxný potenciál + 2,2 V vďaka čomu sú považované za najsilnejšie oxidačné činidlá spomedzi všetkých oxidantov používaných pri úprave odpadových vôd. Ochotne rozkladajú mnohé stabilné chemické a biologické kontaminanty, pričom sa súčasne redukujú na netoxický a v životnom prostredí sa bežne vyskytujúci hydratovaný oxid železitý. Sú tak označované za „zelené oxidanty“ a zároveň predstavujú účinný dezinfekčný a koagulačný prostriedok na úpravu vôd. Uplatnenie však našli aj v organických syntézach, koróznom inžinierstve a galvanických alkalických článkoch [1].

Kvôli svojim silným oxidačným vlastnostiam sú však železany pomerne nestabilné. Podliehajú tak rýchlemu rozkladu, čo znemožňuje ich dlhodobé skladovanie bez poklesu aktivity. Cieľom výskumu viacerých výskumných skupín sú teda možnosti zvyšovania ich stability [1-5]. Študované boli najmä metódy stabilizácie pomocou rôznych povlakov ako nanopórové povlaky oxidu kremičitého a oxidu titaničitého, kompozitné povlaky Y_2O_3-ZrO_2, povlak $KMnO_4$ v acetonitrile či potiahnutie K_2FeO_4 organickými zlúčeninami ako ftalocynín (H_2Pc), 2,3-naftalocyanín ($C_{48}H_{26}N_8$) a tetrafenylporfyrín (TPP) [1].

Ďalšiu z účinných metód ochrany železanov predstavuje ich kapsulácia pomocou rôznych materiálov. Yuan a kol. [2] kapsulovali železany v parafíne. Wang a kol. [3] skúmali železany v mikrokapsulách z parafínu a etylcelulózy. Nikolić-Bujanović [4] a kol. enkapsulovali $BaFeO_4$ parafínom rozpusteným v cyklohexáne. Czölderová a kol. [5] sa zaoberali štúdiom stability kapsúl vyrobených z rôznych polymérnych materiálov. Zistili, že voľný nezakapsulovaný železan a železany kapsulované v komerčných kapsulách sa v laboratórnych podmienkach do 2 týždňov úplne rozložili, zatiaľ čo množstvo aktívneho železanu v laboratórne pripravených 3D tlačených polyvinylalkoholových kapsulách (PVA) zostalo aj po 30 dňoch relatívne vysoké (61 %).

Sľubnú metódu stabilizácie železanov môže predstavovať aj ich kapsulácia v zeolitoch. Tie sú z chemického hľadiska zaraďované medzi hydratované kremičitany tvorené trojrozmernou štruktúrou tetraédrov SiO_4 a AlO_4. Táto trojrozmerná mriežka obsahuje pravidelne opakujúce sa otvory. Práve vďaka tejto jedinečnej štruktúre nadobúdajú zeolity množstvo špecifických vlastností, čo ich robí užitočnými v mnohých smeroch. Pre komerčné aplikácie sú dôležité najmä iónovýmenné vlastnosti a selektivita či katalytické vlastnosti. Navyše sú prírodné a netoxické.

Vďaka svojej pórovitej štruktúre sa javia ako vynikajúci sorpčný a filtračný materiál, a teda aj samostatne sa ukázali ako účinné adsorbenty pri úprave vôd pre selektívne skupiny kontaminantov. Slovensko je známe svojimi bohatými náleziskami prírodných zeolitov, najmä nálezisko klinoptilolitu v lokalite Nižný Hrabovec na východnom Slovensku. Najvýznamnejším výrobcom zeolitových výrobkov je spoločnosť ZEOCEM, a.s. Bystré [6].

Predmetom tejto práce je štúdium možností kapsulácie elektrochemicky pripraveného železanu draselného spolu s komerčne zakúpeným zeolitom ZeoCem Micro. Po optimalizácii podmienok lisovania homogénnej práškovej zmesi železan-zeolit boli pomocou elektromechanického lisu pripravované tabletky s rôznymi vzájomnými pomermi zeolit:železan. Následne bol pomocou UV-VIS spektrofotometrickej analýzy stanovovaný pokles čistoty železanu v čase.

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.

Literatúra

[1] Lee, Y.; Cho, M.; Kim, J. Y.; Yoon, J. J. Ind. Eng. Chem. **2004**, 10, 161-171.

[2] Yuan, B. L.; Ye, M. R.; Lan, H. C. American Chemical Society **2008**, 985, 378-388.

[3] Wang, H. L.; Liu, S. Q.; Zhang, X. Y. J. Hazard. Mater. **2009**, 169, 448-453.

[4] Nikolić-Bujanović, L.; Čekerevac, M.; Simičić, M.; Tomić, M. J. Mater. Sci. **2020**, 55, 7295-7303.

[5] Czölderová, M.; Behúl, M.; Filip, J.; Zajíček, P.; Grabic, R.; Vojs-Staňová, A.; Gál, M.; Kerekeš, K.; Híveš, J.; Ryba, J.; Rybanská, M.; Brandeburová, P.; Mackuľak, T. Chem. Eng. J. **2018**, 349, 269-275.

[6] Inglezakis, V. J.; Zorpas, A. A Handbook of Natural Zeolites **2012** [online 28.10.2021].

PRÍPRAVA VIACZLOŽKOVÝCH KATÓDOVÝCH KATALYZÁTOROV PRE ALKALICKÚ ELEKTROLÝZU VODY

Jasmína Mičiaková, Jana Záchenská, Matilda Zemanová

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

xmiciakova@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti sú fosílne palivá primárnym zdrojom energie. Kvôli ich postupnému vyčerpávaniu je snaha o hľadanie alternatív. Ako vhodné riešenie sa javí vodíka vodíková ekonomika. Princípom vodíkovej ekonomiky je vodík ako nosič energie. Jednou z výhod je, že pri spaľovaní vodíka vzniká iba voda bez nežiadúcich vedľajších produktov. Je dôležité, aby sa na výrobu používali obnoviteľné zdroje energie.

Vodík má široké využitie vo všetkých odvetviach priemyslu, doprave, energetike. Najdôležitejším aspektom je skutočnosť, že jeho používanie nespôsobuje vznik skleníkových plynov. Predstavuje teda riešenie, ako dekarbonizovať priemyselné procesy a hospodárske odvetvia, v ktorých je znižovanie emisií CO_2 naliehavé.

Alkalická elektrolýza je jedna z možných výrob vodíka, ktorá je zahrnutá v koncepte vodíkovej ekonomiky. Je to pomerne jednoduchá a lacná elektrochemická metóda. Pri alkalickej elektrolýze sa ako elektrolyt najčastejšie používa roztok KOH alebo NaOH, s koncentráciou okolo 40 hm. %. Pracovná teplota sa pohybuje v intervale 60-80°C. Čistota takto vyrobeného vodíka je približne 99,9%.

Počas alkalickej elektrolýzy dochádza k rozkladu vody. Z hľadiska termodynamiky je molekula vody vysoko stabilná zlúčenina a je rozklad je potrebné veľké množstvo energie. Na urýchlenie kinetiky a celkové zníženie energetických nákladov procesu sa používajú katalyzátory. Počas rozkladu molekuly vody prebiehajú dve reakcie – vývoj vodíka a kyslíka za použitia katalyzátorov. Predmetom mnohých výskumov sú katalyzátory na báze niklu. Katalytické účinky niklu možno zlepšiť pridaním ďalšieho prvku, preto sa skúmajú rôzne kombinácie niklu s kovovými aj s nekovovými prvkami.

Cieľom práce bola optimalizácia podmienok prípravy zliatinového katalyzátora na báze niklu a štúdium vlastností viaczložkových katalyzátorov, ktoré sa testovali v zero-gap elektrolyzéri pre alkalickú elektrolýzu.

Experimentálna časť

Katalyzátory Ni-W-Fe sa pripravili galvanickým pokovovaním niklovej peny o rozmeroch 2 x 3 cm. Na pokovovanie boli použité štyri rôzne elektrolyty s rôznou koncentráciou dihydrátu volfrámanu sodného (400 mM, 100 mM, 10 mM, 0 mM). Pokovovanie prebiehalo pri dvoch rôznych prúdových hustotách 16 $A \cdot dm^{-2}$ a 8 $A \cdot dm^{-2}$. Čas pokovovania zostal konštantný pre všetky realizované merania 30 min. Teplota elektrolytu bola 60°C, a miešanie bolo zabezpečené mechanickým miešadlom.

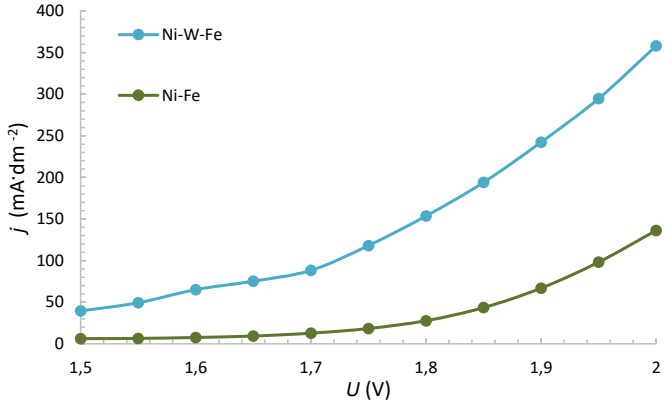
Katalytické vlastnosti pripravených vzoriek sa merali v zero-gap alkalickom elektrolyzéri vody. Meranie prebiehalo v režime, pri ktorom sa na meraciu celu vkladalo napätie v intervale od 1,5 V do

2 V s krokom 0,05 V. Ako elektrolyt sa použil 10 hm. % roztok hydroxidu draselného. Pracovná teplota bola 50°C. Porovnávali sa trojzložkové katalyzátory Ni-W-Fe s dvojzložkovým štandardom Ni-Fe.

Výsledky a diskusia

V tejto práci boli vyrábané vzorky, ktoré mali plniť funkciu katalyzátora vhodného pre elektrolýzu vody na výrobu vodíka. Z výsledkov meraní katalytických vlastností v zero-gap alkalickom elektrolyzéri vody bolo zistené, že najlepšie výsledky dosiahli Ni-W-Fe povlaky vylučované pri prúdovej hustote 16 A·dm^{-2}. Vlastnosti katalyzátorov ovplyvňovalo aj zloženie použitého elektrolytu na pokovovanie. So zvyšujúcou sa koncentráciou $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$ sa zlepšovali aj katalytické vlastnosti vylúčeného povlaku. Vzorky pripravené pokovovaním z 10 mM elektrolytu $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$ neboli záťažovo testované, nakoľko kvôli členitosti povrchu dochádzalo ku skratu v meracej cele. V celkovom porovnaní najlepšie katalytické vlastnosti mal povlak Ni-W-Fe vylúčený pri prúdovej hustote 16 A·dm^{-2} z elektrolytu o koncentrácii 100 mM $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$.

Morfológia vzoriek bola skúmaná pomocou SEM analýzy. Zo SEM záznamov vyplýva, že vzorky boli homogénne pokovované. Po záťažových meraniach došlo k zmene morfológie a k popraskaniu skúmaných povlakov.



Obr. 1. Porovnanie záťažových kriviek dvojzložkového katalyzátora Ni-Fe s trojzložkovým katalyzátorom Ni-W-Fe pripraveného pri prúdovej hustote 16 A·dm^{-2} zo 100 mM roztoku.

Záver

Z výsledkov záťažových meraní vyplýva, že trojzložkové povlaky Ni-W-Fe dosahujú lepšie katalytické vlastnosti v porovnaní s dvojzložkovými Ni-Fe. Porovnateľne najlepšie katalytické aktivity boli zistené pri vzorkách Ni-W-Fe pripravených pri podmienkach 16 A/dm^2 a z roztoku o koncentrácii 100 mM $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$.

Poďakovanie
Táto práca vznikla s podporou projektu VEGA 1/0747/21.

Literatúra
[1] Bhandari, R.; Trudewind, C. A.; Zapp, P. Journal of Cleaner Production, **2014**, Vol. 85, 151- 163.
[2] Millet, P; Grigoriev, S. Renewable Hydrogen Technologies, **2013**, 19-41.

ODOLNOST PEM PALIVOVÉHO ČLÁNKU VŮČI OPAKOVANÉMU PŮSOBENÍM TEPLOT POD BODEM MRAZU

Bc. Jan KŘENOVSKÝ

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

krenovsj@vscht.cz

Úvod

Dopravní průmysl prochází technologickou revolucí. Veškeré oblasti nejen automobilové dopravy se zaměřují na nejnovější technologie prosazované pod názvy bezemisní, nízkoemisní nebo zelené technologie. K nejvýraznější konfrontaci v oboru alternativních zdrojů energie dochází u bateriové elektromobily a palivových článků (vysoko/nízkoteplotní PEM palivové články). Postupem času a s rostoucím množstvím poznatků o dané problematice se začíná ukazovat, pro kterou aplikaci budou jednotlivé technologie vhodné. Významným hybatelem změn je rostoucí cena emisních povolenek, která prodražuje provoz konvenčních technologií. Producenti vozidel se zážehovými a vznětovými motory jsou tak nuceni investovat do modernějších a ekologicky přívětivějších technologií. Dalším trendem je vytěsňování automobilové dopravy se spalovacími motory z historických a obydlených částí měst. Je tedy zřejmé, že bateriové elektromobily zaujmou nejvýraznější roli v městské dopravě. Naopak palivové články vykazují potenciál v nákladní automobilové, železniční, či lodní dopravě.

Právě přechod nákladních automobilů k technologii palivových článků otevírá nové okruhy otázek, které je nutno řešit. Jsou to jak absolutně nové problémy, tak problémy na jejichž řešení jsme si u komerčních technologií již zvykly. Jednou z takovýchto otázek je problematika studených startů, tj. startování vozidel za teplot pod bodem mrazu. Existuje se několik způsobů řešení v závislosti na délce odstávky vozidla, intenzity působení nízkých teplot, či technologického řešení výrobců palivových článků [1]. Výrobci osobních vozidel, kterými je Hyundai Motor Company či Toyota Motor Corporation, deklarují možnost startu při teplotách nižších -30 °C za méně jak 30 sekund [2]. U nákladních vozidel tzv. „rapid start“ není vyžadován. Lze tedy zvolit šetrnější metody, které budou značně reprodukovatelné bez zjevného vlivu na životnost a funkčnost jednotlivých komponent.

Musíme si uvědomit, že bod tuhnutí vody vázané ve struktuře membrány je nižší (-10 °C až -48 °C) než za běžných podmínek [3]. Množství molekul vody, při jejímž překročení dochází k tvorbě krystalků ledu lze označit jako saturační limit, který dosahuje hodnoty >15 (15 molekul H_2O na 1 sulfonovou skupinu). Pro bezpečné zamezení tvorby ledu je třeba dosáhnout hodnoty <5 [4].

Experimentální část

Primárním cílem této práce je porovnání chování PEM palivového článku vysušeného inertním plynem s článkem nevysušeným.

Pro přípravu MEA (Membrane Electrode Assembly) byla použita membrána NAFION 212 o tloušťce 50,4 μm. Katalytický inkoust byl připraven z platinového katalyzátoru na uhlíkovém nosiči (40 % Pt), ionomeru NAFION D-521 (5% roztok), z izopropylalkoholu jakožto rozpouštědla, a z demineralizované vody. Připravený inkoust byl homogenizován v ultrasonickém homogenizátoru a následně nanesen na membránu. Za účelem dosažení homogenní distribuce katalyticky aktivních částic byla použita ultrasonická tryska připevněná k CNC routeru.

Katalyzátor nanesený na protonově výměnnou membránu tvoří tzv. CCM (Catalyst-Coated Membrane). Připravené MEA byly testovány v laboratorním palivovém článku s aktivní plochou

6,25 cm^2 (2,5 cm x 2,5 cm). Jako plynově difuzní vrstva byla použita uhlíková tkanina s jednou mikroporézní vrstvou. Těsnění MEA bylo zhotoveno z neexpandovaného PTFE.

V rámci každého měření byla MEA zcharakterizována pomocí dvou zátěžových křivek a jednoho spektra elektrochemické impedanční spektroskopie. Mezi jednotlivými měřeními byl palivových článek umístěn do mrazicího zařízení za účelem ochlazení cely na co nejnižší teplotu (dáno výkonem mrazicího zařízení). Po více jak 4 hodinách, kdy teplota článku poklesla na -15,5 °C byl článek vyjmut z mrazícího zařízení a temperován přirozeným ohřevem na teplotu 10 °C po dobu 30 minut. Po dosažení 10 °C byl článek již temperován aktivně pomocí topných patron na teplotu 30 °C.

Charakterizace palivového článku byla provedena pomocí potenciostatu s 20A proudovým boosterem Methrom Autolab. Samotná procedura se skládala z několika kroků, prvním je nastavení konstantního napětí 0,5 V po dobu 120 sekund nutných pro ustálení článku a probíhajících elektrochemických reakcí. Druhým krokem bylo změření zátěžové křivky s výchozím potenciálem 1,0 V a koncovým potenciálem 0,1 V. Ve třetím kroku bylo opět nastaveno konstantní napětí 0,5 V po dobu 600 sekund, kdy mělo dojít ke stabilizaci systému. Ve čtvrtém kroku byla opět naměřena zátěžová křivka. V pátém kroku byl získán Nyquistovův diagramu. V případě sušených článků byly oba dva elektrodové prostory profukovány dusíkem s průtokem 100 $ml \cdot min^{-1}$ po dobu 15 minut. Následně byl článek vložen do mrazícího zařízení.

Výsledky a diskuze

Ze zátěžových křivek vyplývá, že sušení cely po dobu 1 minuty, či 2 minut je nedostačující. Dochází k delaminaci katalytické vrstvy od membrány, případně k protržení MEA. Na základě literární rešerše byla doba sušení nastavena na 15 minut. Tato doba se ukázala již jako dostačující, aby byly degradační změny MEA minimalizovány. Po vymražení membrány se nejvyšší výkonové hustoty článku pohyboval v rozmezí 0,32 - 0,38 $W \cdot cm^{-2}$, přičemž nejvyššího výkonu bylo dosaženo s novou (nezmraženou) MEA, avšak s přibývajícími cykly docházelo k mírnému kontinuálnímu poklesu výkonu. U vysušených MEA je před začátkem experimentu nutné membránu dodatečně zvlhčit, protože množství vody obsažené v MEA je natolik malé, že membrána vykazuje nízkou iontovou vodivost. Pokles výkonu v případě nesušených membrán byl mnohem výraznější, kdy tento jev je přičítán zejména delaminaci jednotlivých vrstev v důsledku tvorby krystalického ledu.

Závěr

Ze získaných výsledků vyplývá, že v běžném provozu PEM palivových článků musí dojít po ukončení provozu k čistící proceduře svazku. V rámci této procedury jsou odstraněny nejenom zbytky vodíku, které by mohly představovat bezpečnostní riziko, ale i voda, které představuje riziko pro životnost svazku při okolních teplotách pod bodem mrazu.

Proces čištění svazku je nutné optimalizovat s ohledem na spotřebu inertizačních plynů. Snahou bude detailnější popsání vlivu délky působení inertního plynu na životnost článku. Posledním krokem je ověření získaných hodnot v komerčně dostupných svazcích.

Literatura

1. Luo, Y.; Jiao, K., Cold start of proton exchange membrane fuel cell. *Progress in Energy and Combustion Science* **2018,** *64*, 29-61.
2. Naganuma, Y.; Manabe, K.; Imanishi, H.; Nonobe, Y., Development of System Control for Rapid Warm-up Operation of Fuel Cell. *SAE International Journal of Alternative Powertrains* **2012,** *1* (1), 365-373.
3. Wan, Z.; Chang, H.; Shu, S.; Wang, Y.; Tang, H., A Review on Cold Start of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Energies* **2014,** *7* (5).
4. Thompson, E. L.; Jorne, J.; Gu, W.; Gasteiger, H. A., PEM Fuel Cell Operation at −20°C. *Journal of The Electrochemical Society* **2008,** *155* (6), B625.

VÝROBA PLATINOVÉHO KATALYZÁTORA PRE NÍZKOTEPLOTNÝ VODÍKOVÝ PALIVOVÝ ČLÁNOK TYPU PEM

Bc. Nina Zábojníková

Vodíkové technologie a inovace v energetice - ÚJV Řež, a.s.; Hlavní 130 Řež, 250 68 Husinec
Odd. anorganickej technológie, ÚACHTM-FCHPT - STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

ninazabojnikova111@gmail.com

Práca je zameraná na vývoj a výrobu zostáv membrán a elektród MEA (membrane electrode assembly) pre nízkoteplotný vodíkový palivový článok typu PEM, t.j. PČ s polymérnou elektrolytickou membránou. Ide o priamu depozíciu platinových katalytických nanočastíc, syntetizovaných iskrovým odparovaním, na materiál plynovo difúznych elektród GDE (gas diffusion electrode) a následne ich tepelné zalisovanie na polymérnu protón-vodivú membránu.

Platinové nanočastice sa tvoria radou vysokonapäťových iskriacich výbojov generovaných medzi dvomi platinovými elekródami, pričom sú následne zhromažďované vo forme aerosolu v nosnom plyne, ktorý cirkuluje v komore. Táto komora (SDC-spark discharge chamber) je vyrobená z nerezovej ocele vákuovej kvality a v jej vnútri je každá elektróda fixovaná a umiestnená v strede pomocou špeciálne upraveného plazmového horáku. Ten umožňuje držať elektródy a súčasne ich chladiť vodou. Nosný plyn, ktorým je formovací plyn (10% H_2; 90% N_2) cirkuluje od hornej časti k spodnej časti komory.

Pri použití jednosmerného prúdového režimu iskrového výboja pri depozícii nanočastíc, jedna z elektród funguje ako katóda a druhá ako anóda, dochádza k odparovaniu iba jednej elektródy - katódy. Takéto zapojenie zjednodušuje riadenie celého procesu syntézy z hľadiska posuvu elektród.

Na generovanie zmesných nanočastíc je však vhodný striedavý prúdový režim iskrového výboju, charakterizovaný tlmenými kmitmi výbojového prúdu, ktorý spôsobuje eróziu oboch elektród zároveň, avšak nerovnomerne.

Pulzný vysokonapäťový zdroj je nevyhnutný k dosiahnutiu vysokej frekvencii výbojov v kHz, pričom na začiatku výboja musí dodať vysoké napätie, ktoré je vyššie ako prierazné napätie plynu v medzere medzi elektródami (>5kV). Následne po stanovenú dobu udržuje výboj vysokým prúdom (desiatky A), ktorý sa odparuje povrch elektród a vytvára tak prostredie pre nukleáciu produkovaných nanočastíc.

Metóda iskrového výboju je vhodná pre priamu depozíciu vyrobených nanočastíc na porézny substrát, v tomto prípade plynovo difúznu vrstvu GDL (gas diffusion layer), pričom nanočastice je možné prúdom nosného plynu dopraviť na požadované miesto a vyfiltrovať. Táto výroba a depozícia nanočastíc na seba priamo nadväzujú, čo vedie k podstatnému zníženiu náročnosti pracovných postupov.

Vyprodukované nanočastice, vo forme čistého nanomateriálu k ďalšiemu spracovaniu, je možné získať ich elektrostatickým odlučovaním z nosného plynu. V prípade platinového katalyzátoru pre vodíkové palivové články ďalší krok spracovania predstavuje príprava *catalyst ink*, ktorý sa používa pre nanášanie katalytických vrstiev palivového článku nástrekom (spray coating) alebo tlačou (screen printing).

Elektrostatické odlučovanie môže byť realizovateľné pomocou trubkového odlučovača s centrálnou nerezovou elektródou s napätím 8 kV, pričom na vstup do trubice je privádzaný nosný plyn s nanočasticami priamo z SDC. Na výstupe je filter zo sklených vlákien slúžiaci na kontrolu

účinnosti procesu elektrostatického odlučovania. Ďalším spôsobom je použitie doskového elektrostatického odlučovača so 4 nerezovými elektródami s výsledným napätím 24 kV. V oboch prípadoch je deponovaný nanomateriál z vnútornej strany odlučovača získavaný teflonovou stierkou a kumulovaný do zásobníku. Nedochádza k signifikantným stratám materiálu, ani k potenciálnemu vystavovaniu obsluhy pôsobeniu nanomateriálu. V prípade doskového odlučovača je jeho čistenie realizované z vonkajšej strany pomocou magnetov umiestnených v teflónovom ráme a teflónovou stierkou fixovanou medzi magnetmi.

Účinnosť odlučovania s uvažovaním strát pri mechanickom stieraní vyrobeného nanomateriálu sa pohybuje na úrovni 70 %, vzhľadom k množstvu odpareného materiálu z povchu elektród.

Poloprevádzkové zariadenie pre celkovo 5 paralelne zapojených iskriacich výbojových komôr je dostatočne flexibilné, aby mohlo pracovať súčasne od 1 do 5 komôr, pričom plynová slučka, ktorá umožňuje recirkuláciu nosného plynu z komôr cez membránový kompresor počas celého procesu znižuje výrobné náklady prípravy nanočastíc.

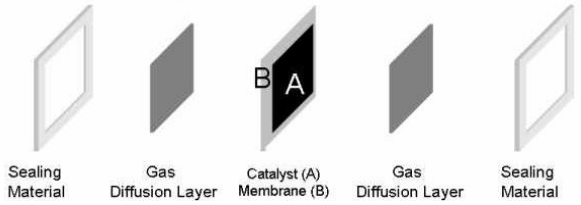
Každá linka obsahuje vlastný PPSU a FCPU, regulátor objemového prietoku nosného plynu od 1 do 4 L/min, manometer s tlakovým senzorom a filter, na ktorom sú zachytávané nanočastice. Ďalej 5 L vyrovnávaciu nádrž pre stabilizáciu tlaku plynu a chladiace potrubie, nakoľko počas prevádzky je nutné elektródy chladiť. Chladenie zaisťuje vodný chladič s vodnou slučkou pripojenou ku každej iskriacej výbojovej komore. Studená voda (~19°C) cirkuluje plazmovaným horákom TIG pre chladenie každej z elektród.

Zariadenie zahŕňa teplotné senzory, tlakové senzory a solenoidné ventily pre sledovanie a riadenie procesu z riadiacej jednotky PLC.

Integrácia katalytického nanomateriálu do zostavy membrány a elektród MEA (membrane electrode assembly) predstavuje ďalší nadväzujúci krok po jeho samotnej depozícii na GDL. Platinové nanočastice predstavujú katalytickú vrstvu, ktorá je esenciálna pre správny priebeh elektrochemických reakcií v palivovom článku.

Lisovanie za tepla – technológia hotpress umožňuje natavenie polyméru (membrány) a jej prepojenie s elektródami GDEs (gas diffusion electrodes), čo znižuje prechodové odpory a zvyšuje tak samotnú účinnosť MEA. Výroba vyžaduje dôkladné spojenie jednotlivých vrstiev z mechanického, ale aj elektrického hľadiska. Preto práve vyhrievaný lis je nutný pre výrobu zostavy membrány a elektród MEA, ktorá je základnou súčasťou membránového palivového článku s protónovou výmenou PEM FC (proton exchange membrane fuel cell).

Typická MEA (obr. 1) sa skladá z polymérnej elektrolytickej membrány, dvoch vrstiev katalyzátoru a dvoch difúznych vrstiev, ktoré je potrebné lisovať po dobu niekoľkých minút pri určitom tlaku a teplote.



Obr. 1: Vrstvy PEM palivového článku (MEA)

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol za spolupráce a s podporou TA ČR, Programme Delta2, Ústavom termomechaniky AV ČR.

Literatúra
https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/membrane-electrode-assembly

VÝVOJ 3D TLAČENEJ PRIETOKOVEJ ELEKTROCHEMICKEJ CELY A JEJ VYUŽITIE

Olívia Dakošová, Miroslav Gál, Eva Melníková

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

dakos.olivia2@gmail.com

Úvod

Aditívna výroba (3D tlač) je technika, ktorou sa na základe predpripraveného trojdimenzionálneho digitálneho modelu vytvára 3D objekt. Jedna z najrozšírenejších typov technológie 3D tlače je FDM (Fused Deposition Modeling). V prípade tejto technológie tlačová hlava je zodpovedná za ohrev a premenu vláknitého materiálu (filamentu) na roztavený/poloroztavený stav a následné extrudovanie materiálu. V posledných rokoch sa pozoroval výrazný nárast využívania 3D technológie. Získala si pozornosť v dôsledku nízkych nákladov výroby, efektivity a flexibility v modifikácii povrchov rôznych materiálov [1,2]. Táto práca sa zameriava na návrh 3D modelu elektrochemickej prietokovej cely a jej tlač pomocou 3D tlačiarne založenej na technológii FDM. Účelom tejto štúdie je determinovať obsah mikropolutantov v prietokovom systéme prostredníctvom prietokovej elektrochemickej nádobky s použitím sieťotlačenej elektródy (SPE z ang. Screen Printed Electrode).

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bolo popísať elektrochemické správanie sa roztoku v závislosti od koncentrácie roztoku, rýchlosti polarizácie elektródy a rýchlosti prietoku roztoku na povrchu elektródy (SPE) použitím elektrochemických metód. Používala sa metóda cyklickej voltampérometrie (CV) a voltampérometrie so štvorcovým pulzom (SWV – z ang. square wave voltammetry). Pri meraní sa používala pracovná elektróda a protielektróda z grafitu a referenčná argentochloridová elektróda. Samotné meranie sa uskutočnilo v elektrochemickej prietokovej cele (poskytnutá Dr. V. Kolivoškom z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, České akademie věd, Praha), ku ktorej sa zapojilo peristaltické čerpadlo Helago PCD1031. Počas merania sa pracovalo s 0,1 M KCl (Sigma-Aldrich, Nemecko) a roztokmi s rôznym obsahom $K_3[Fe(CN)_6]$ a to 0,07 mM, 0,15 mM, 0,29 mM, 0,58 mM a 1,16 mM (Sigma-Aldrich, Nemecko). Elektrochemické merania sa realizovali použitím prístroja Potentiostat PGSTAT 301N (Metrohm, Švajčiarsko). Získané údaje sa následne vyhodnotili pomocou softvéru NOVA 2.1 (Metrohm, Švajčiarsko).

Na základe experimentov, bol navrhnutý vlastný model nádobky pomocou programu SketchUp. Elektrochemická cela sa navrhla tak, aby pre sieťotlačenú elektródu (hrúbka 0,5 mm, dĺžka 34 mm a šírka 10,2 mm) obsahovala komoru. Pomocou O-krúžku sa utesnilo miesto, kde dochádza ku kontaktu pracovnej elektródy a elektrolytu. Rozmery samotnej prietokovej cely boli: výška 10 mm, dĺžka 40 mm, šírka 25 mm a stred hadice prítoku a odtoku sa nachádza 7,5 mm zospodu cely. Celá nádobka je upevnená na doske pomocou skrutiek. Prietoková cela sa vytlačila pomocou 3D tlačiarne Evnovo (Artillery3D) Sidewinder X1 a ako materiál pri tlači bol použitý filament PETG (1,75 mm). Pri tlači boli nastavené parametre, a to priemer trysky:

0,2 mm, hrúbka 1 vrstvy: 0,1 mm, teplota trysky: 205 °C, teplota vyhrievacej podložky: 60 °C. Tlač trvala po dobu 140 minút a spotrebovalo sa celkovo 3131 mm filamentu.

Výsledky a diskusia

Najskôr bol pozorovaný vplyv rôznej koncentrácie $K_3[Fe(CN)_6]$ v roztoku na priebeh voltampérogramu. Zistilo sa, že potenciál katódového aj anódového píku sa v závislosti od koncentrácie nemení. Prúdy katódového a anódového píku sa s postupným nárastom koncentrácie $K_3[Fe(CN)_6]$ lineárne zvyšovali.

V ďalších meraniach sa sledoval vplyv rýchlosti prietoku roztoku (0 mL/min - 3,5 mL/min). Z cyklických voltampérogramov vyplýva, že so zmenou rýchlosti prietoku sa menil potenciál píkov. Zvyšovaním rýchlosti prietoku sa potenciál anódového a katódového píku znižoval pomerne rovnomerne. Na základe toho môžeme skonštatovať, že potenciálový rozdiel sa výrazne meniť nebude. Výšky anódového a katódového prúdového píku sa so zvyšujúcim prietokom takisto posúvajú do negatívnejších hodnôt. SW voltampérogramy vykazovali výrazný rozdiel medzi výškami prúdového píku pohyblivého roztoku a nepohyblivého roztoku, ale rozdiely v rýchlostiach prietoku boli zanedbateľné.

Ako posledný parameter sa pozoroval vplyv rýchlosti polarizácie elektródy (0,025 V/s - 0,5 V/s). Z voltampérometrických meraní sa zistilo, že znížením rýchlosti polarizácie elektródy sa potenciál katódového píku zvyšoval a potenciál anódového píku naopak znižoval. To znamená, že so zmenou rýchlosti polarizácie sa potenciálový rozdiel nemení rovnomerne, teda nebude konštantný. Znížením rýchlosti polarizácie elektródy sa výšky anódového a katódového prúdového píku takisto klesajú.

Záver

Zo získaných výsledkov sa môže povedať, že všetky sledované parametre mali výrazný vplyv na elektrochemické správanie sa roztoku. Údaje, ktoré sa získali vďaka týmto predbežným meraniam, sa ďalej dajú využiť pri stanovovaní mikropolutantov v prietokovom systéme. Na základe týchto experimentov a podľa vzoru používanej elektrochemickej cely bola navrhnutá vlastná nádobka. Následne sa táto nádobka vytlačila pomocou 3D tlačiarne, ktorá pracuje na princípe FDM.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená grantom Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-17-0149 a PP-COVID-20-0019.

Literatúra

[1] Agrawaal, H.; Thompson, J. E., Talanta Open, **2021**, 3, 1-4
[2] Bathula, I.S.R.; Virupakshi, MOJ Proteomics Bioinfo. **2017**, 5, 165–169

VPLYV CIGARETOVÝCH OHORKOV NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

Renáta Števuľová, Andrea Butor Škulcová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinskeho 9, 81237 Bratislava

renata.ste24@gmail.com

Úvod

Cigaretové ohorky spadajú do odpadu, ktorý je celosvetovo veľmi rozšírený. Výluh z cigaretových ohorkov obsahuje veľké množstvo rôznych škodlivých látok (ťažké kovy, nikotín, PAU, nitrozamíny, atď.). Škodlivé látky prítomné vo vodnom výluhu môžu negatívne vplývať na samotné vodné organizmy nachádzajúce sa vo vodnom prostredí.

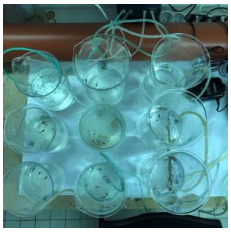
Cigaretové ohorky sú do veľkej miery toxické. Viaceré štúdie potvrdzujú, že pri vystavení rastlín cigaretovému výluhu, dochádza k zníženiu rastu, klíčivosti, inhibícii rastu koreňového systému alebo úhynu. Rovnako dochádza aj k poškodeniu vodných organizmov, čo sa môže prejaviť zmenou správania a ich plodnosti. Tieto toxické účinky môžu viesť až k ich smrti. [1]

Cieľom práce bolo štúdium cigaretových ohorkov a ich vplyv na vodné prostredie. Predmetom skúmania bola gupka dúhová (Poecilia reticulata).

Experimentálna časť

Praktická časť bola zameraná na test mortality, kde sa pripravil vodný výluh z cigaretových ohorkov. Následne sa zásobný výluh zriedil a pracovalo sa s koncentráciami 2, 5 a 8 CB/l. Experiment trval 120 minút. [2]

Druhá časť experimentálnej práce pozostávala z behaviorálnych testov na gupke dúhovej (obr. 1). Pri tomto experimente boli použité koncentrácie 1 a 2 CB/l. Testy trvali 7 dní. Sledovalo sa pH, koncentráciu kyslíka, konduktivita a teplota. Na 7. deň sa pomocou GoPro 7 Hero kamery sledovalo správanie rýb. Na vyhodnotenie získaných dát bol použitý softvér LoliTrack. V tomto prípade sa sledovala priemerná rýchlosť, priemerné zrýchlenie, prejdená vzdialenosť a aktívny čas gupky dúhovej. Všetky uskutočnené merania boli porovnávané s kontrolnou vzorkou, v ktorej bola čistá voda.



Obr. 1: Experiment behaviorálnych testov

Výsledky a diskusia

Z vykonaných testov mortality (Tab. 1) sa zistilo, že so zvyšujúcou sa koncentráciou výluhu sa zvyšuje aj mortalita rýb gupky dúhovej. Koncentrácia 2 CB/l bola pri našom meraní hraničná, kedy po jej prekročení mali zvolené koncentrácie fatálny účinok na ryby. Výsledky testov mortality sa použili na nastavenie vhodnej koncentrácie výluhu pri ďalšom experimente.

Tab. 1: Výsledky testov mortality

CB/l	***Čas úmrtia všetkých rýb***
2	> 120 min.
5	90 min.
8	60 min.

Behaviorálne testy z hľadiska priemernej rýchlosti a zrýchlenia neboli výrazne ovplyvnené a vo všetkých testovaných vzorkách mali tieto parametre podobný charakter. Viditeľný rozdiel nastal pri sledovanom čase, počas ktorého boli ryby aktívne a preplávanej vzdialenosti. Zistilo sa, že pri vyššej koncentrácií 2 CB/l boli ryby aktívnejšie a preplávali väčšiu vzdialenosť než pri podmienkach s nižšou koncentráciou 1 CB/l. Pri koncentrácii 2 CB/ boli aktívnejšie o 33 % a preplávali o 167 cm viac.

Záver

Aj touto štúdiou sa potvrdilo, že cigaretové ohorky majú negatívny vplyv na viaceré zložky životného prostredia. Testy mortality ukázali, že čím je vyššia koncentrácia cigaretového výluhu, tým je vyššia mortalita testovaných rýb. Zistilo sa, že už aj nižšie koncentrácie cigaretového výluhu negatívne vplývajú na ryby a pri vyšších koncentráciách sú následky fatálne. Ako najlepšie možné riešenie je: PRESTAŤ FAJČIŤ, alebo v ešte lepšom prípade NEZAČAŤ FAJČIŤ.

Zdroje:

[1] Belzagui, F., Buscio V. a kol. . Sci. of the Tot. Environ. **2021**, 762, 144165.

[2] Green, D., Kregtin, L., Boots, B. Environ. Pollut. **2020**, 266, 115286.

Bioanalytická chémia

ANALÝZA BIOLOGICKÝCH, FARMACEUTICKÝCH A POTRAVINÁRSKYCH VZORIEK MIKROČIPOVOU IZOTACHOFORÉZOU S IÓNOVOU POHYBLIVOSTNOU SPEKTROMETRIOU

Marta Ďuriš, Jasna Hradski, Roman Szucs, Marián Masár

Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

duris48@uniba.sk

Úvod

V súlade s konceptom zelenej analytickej chémie zohrávajú miniaturizácia, automatizácia a obmedzenie používania toxických rozpúšťadiel kľúčovú úlohu vo vývoji moderných analytických prístrojov. Z tohto dôvodu sú uprednostňované separačné analytické techniky, ktoré umožňujú viaczložkovú analýzu [1]. Miniaturizované separačné techniky, v porovnaní so svojimi konvenčnými analógmi, umožňujú znížiť finančné náklady na analýzu, urýchliť analytický proces a tiež znížiť množstvo/objem analyzovanej vzorky a vyprodukovaného odpadu. Miniaturizovaná verzia kapilárnej elektroforézy, mikročipová elektroforéza (MCE), sa používa na analýzu širokého spektra zlúčenín, napr. organických a anorganických iónov, aminokyselín, liečiv a bielkovín [2,3]. Mikročipová izotachoforéza (μITP) je MCE technika charakterizovaná schopnosťou koncentrovať analyzované zložky vzorky. Kratšia separačná dráha a menšie rozmery separačných kanálikov mikročipu, ako dôsledok miniaturizácie, však vedú k obmedzeniu separačnej kapacity a nižšej detekčnej citlivosti v MCE. Preto je pri analýze komplexných vzoriek nevyhnutné použiť selektívnu detekčnú/identifikačnú techniku. Iónová pohyblivostná spektrometria (IMS) je citlivá a rýchla separačná a identifikačná analytická technika, ktorá sa používa na analýzu potravinárskych, environmentálnych a biologických vzoriek [4,5]. Spojením týchto dvoch techník do dvojdimenzionálneho systému sa zlepší separačný potenciál μITP a identifikačný potenciál IMS.

Experimentálna časť

μITP separácie boli uskutočnené na polymetylmetakrylátovom mikročipe so systémom spájaných separačných kanálikov a s integrovanými vodivostnými senzormi (IonChip™ 3.0; Merck, Darmstadt, Nemecko). Spojenie MCE analyzátora s IMS analyzátorom bolo uskutočnené pomocou evaporačnej jednotky pre priame dávkovanie kvapalných vzoriek.

Výsledky a diskusia

Potenciál vyvinutej μITP-IMS metódy bol testovaný na analýze C_1-C_6 karboxylových kyselín. μITP s vodivostnou detekciou, ktorá je univerzálnym typom detekcie, sa využíva na stanovenie analytov prítomných na vyšších koncentračných úrovniach vo vzorke. Za predpokladu, že sú analyty prítomné vo vzorke na dostatočne vysokých koncentračných úrovniach a ich efektívna pohyblivosť sa navzájom líši, budú jednotlivé analyty migrovať vo svojich vlastných zónach. Potom ako kvantitatívny parameter možno použiť dĺžku zóny, t. j. čas potrebný na prechod zóny analytu vodivostným detektorom. Ak sú však analyty vo vzorke prítomné na stopových koncentračných úrovniach, netvoria vlastné zóny a na ich stanovenie je potrebné použiť selektívnu detekčnú techniku. IMS umožňuje selektívnu detekciu a identifikáciu jednotlivých zložiek vzorky. Redukovaná iónová pohyblivosť (K_0) sa používa ako kvalitatívny parameter a je ovplyvnená hmotnosťou, nábojom

a tvarom iónu. V rámci testovania vyvinutej µITP-IMS metódy bolo pre každú z analyzovaných karboxylových kyselín vyhodnotených niekoľko analytických parametrov, vrátane citlivosti, presnosti a správnosti (Tabuľka 1).

Tabuľka 1. Analytické parametre vyvinutej µITP-IMS metódy.

Analyt	Medza detekcie [mg/l]	Výťažnosť[a] [%]	K_0[a] [cm/V s] (RSD [%])
Kyselina octová	0,13	99,7	2,07 (0,25)
Kyselina propiónová	0,15	97,5	1,94 (0,24)
Kyselina maslová	0,19	99,3	1,84 (0,24)
Kyselina valérová	0,23	100,1	1,70 (0,21)
Kyselina kaprónová	0,31	101,9	1,61 (0,20)

[a] $n = 4$; koncentrácia analytov: 20 mg/l.

Vyvinuté online µITP-IMS spojenie bolo aplikované na analýzu C_1-C_6 karboxylových kyselín vo vzorkách potravinárskeho (jablčný ocot, víno, rybacia omáčka), biologického (sliny) a farmaceutického (ušné kvapky) pôvodu. V študovaných potravinárskych vzorkách, ako dôsledok fermentácie, bola očakávaná prítomnosť najmä kyseliny octovej. V jablčnom octe bola stanovená koncentrácia kyseliny octovej 79,2 g/l, a ostatné karboxylové kyseliny neboli identifikované. Koncentrácia kyseliny octovej vo vínach závisí od fermentačného procesu výroby a je potrebné ju monitorovať, keďže výrazne ovplyvňuje ich organoleptické vlastnosti. Vo vzorke bieleho vína bola stanovená koncentrácia kyseliny octovej 212,3 mg/l a vo vzorke rybacej omáčky 901,2 mg/l. Vo vzorke slín bola stanovená kyselina octová o koncentrácii 130,2 mg/l a kyselina propiónová o koncentrácii 44,7 mg/l. Kyselina octová je často prítomná aj vo farmaceutických výrobkoch, napr. ako protiión alebo aktívna zložka v antimikrobiálnych liekoch. Koncentrácia kyseliny octovej vo vzorke ušných kvapiek bola 50,1 g/l.

Záver

V práci boli študované a vyhodnotené základné analytické charakteristiky originálne vyvinutého on-line spojenia µITP-IMS, ako aj potenciál jeho využitia v analýze reálnych vzoriek. Prezentovaná miniaturizovaná µITP-IMS technika môže byť použitá pre stanovenie stopových analytov prítomných v komplexných vzorkách potravinárskeho, biologického a farmaceutického pôvodu.

Poďakovanie

Táto práca vznikla na základe finančnej podpory vedecko-výskumných projektov APVV-17-0318 a UK/109/2021.

Literatúra

[1] Gałuszka, A.; Migaszewski, Z.; Namieśnik, J. TrAC Trends Anal. Chem. **2013**, *50*, 78-84.

[2] Ferey, L.; Delaunay, N. Sep. Purif. Rev. **2016,** 45, 193-226.

[3] Nuchtavorn, N.; Suntornsuk, W.; Lunte, S.M.; Suntornsuk, L. J. Pharm. Biomed. Anal. **2015**, 113, 72-96.

[4] Hernández-Mesa, M.; Ropartz, D.; García-Campaña, A.M.; Rogniaux, H.; Dervilly-Pinel, G.; Le Bizec, B. Molecules. **2019**, 24, 2706.

[5] Chouinard, C.D.; Wei, M.S.; Beekman, C.R.; Kemperman, R.H.J; Yost, R.A. Clin. Chem. **2016**, 62, 124-133.

STUDIUM INTERAKCE POTENCIÁLNÍCH LÉČIV NA BÁZI METALOCENŮ S BUŇKAMI

Kristýna Bilavčíková

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Česká republika

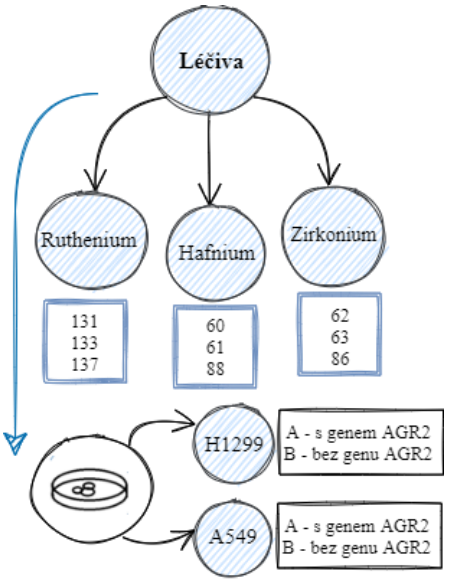
212651@vutbr.cz

Úvod

V současné době je nejvyužívanější léčbou onkologických onemocnění tzv. chemoterapie, využívající cytostatik (chemoterapeutik), látek toxických pro nádorové buňky. Tyto látky bohužel nejsou stoprocentně účinné, a navíc je s jejich působením spojeno velké množství nežádoucích vedlejších účinků a léčba je stále pro pacienty velmi náročná. Z těchto důvodů existuje snaha o nalezení látek, které by měly větší specifitu, účinnost a zároveň menší negativní vedlejší účinky. V tomto ohledu byl zjištěn pozitivní trend u látek na bázi metalocenů.

Otázkou však zůstává, jaká je účinnost a cytotoxicita těchto nových léčiv a zda se nedají rakovinové buňky ovlivňovat i jinými způsoby. Již dříve byla například zjištěna přítomnost genu AGR2 (anterior gradient 2) u mnoha onkologických onemocnění a bylo zjištěno, že se tento gen přímo podílel na tvorbě maligních nádorů, následné rezistenci těchto nádorů vůči chemoterapeutikům na bázi Pt, a také byla zjištěna větší agresivita postupu nádorů.

Tato práce je proto zaměřena na studium buněčných linií karcinomu plic H1299 a A549, které byly ošetřeny chemoterapeutiky na bázi ruthenia, hafnia a zirkonia, a zároveň bylo studováno chování těchto buněk v souvislosti s přítomností nebo absencí genu AGR2. Stanovení množství nových potenciálních chemoterapeutik, které pronikly do buněk, bylo provedeno pomocí metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Ve spojení s laserovou ablací byla metoda využita pro sledování distribuce kovů v jednotlivých buňkách, tzv. single cell analýze a 2D-imaging (LA-ICP-MS).



***Obrázek 1**: Design experimentu interakce buněčných linií H1299 a A549 s léčivy na bázi Ru, Hf a Zr (číselné označení odpovídá jednotlivým sloučeninám).*

Experimentální část

Buněčné linie H1299 a A549 byly v průběhu přípravy ošetřeny chemoterapeutiky na bázi hafnia, ruthenia a zirkonia, a byly vytvořeny vždy dva různé vzorky, které se lišily přítomností nebo absencí genu AGR2 (viz obrázek 1).

U analýzy průměrného složení (SN-ICP-MS) bylo provedeno stanovení cílových analytů v celkem 72 vzorcích, které byly nejprve podrobeny mineralizaci kyselinou dusičnou pomocí mikrovlnného zařízení (MILESTONE ultraWAVE).

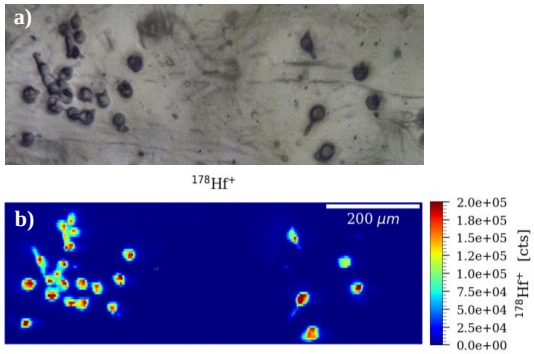
Průměrný obsah prvku byl měřen pomocí kvadrupólového ICP hmotnostního spektrometru (Agilent 7900 ICP-MS).

Analýza pevné fáze byla provedena metodou ICP-MS ve spojení s laserovým ablačním systémem Analyte Excite+, emitující laserové záření o vlnové délce 193 nm a umožňující zaostření laserového svazku až na 2 μm.

Výsledky a diskuze

Na základě výsledků SN-ICP-MS bylo zjištěno, že všechny látky do buněk vstoupily a bylo možné je všechny detekovat. Ani jedna z buněčných linií nebyla vůči chemoterapeutikům 100% rezistentní bez ohledu na přítomnost nebo absenci genu AGR2. Z výsledků bylo naprosto zřejmé, že ze všech studovaných metalocenů se v buňkách nejvíce kumulovaly obecně látky na bázi ruthenia, kdy průnik léčiva klesal v řadě 133>>131>137. Po látkách na bázi ruthenia dosahovala druhých nejvyšších hodnot léčiva na bázi hafnia (60>88≈61) a nejnižší hodnoty byly zaznamenány u sloučenin zirkonia (62>63≈86). Z hlediska obsahu stanovovaných analytů nebyl pozorován rozdíl mezi jednotlivými buněčnými liniemi A549 a H1299.

Co se týká výsledků laserové ablace, korespondují s výsledky SN-ICP-MS. Detekce všech tří kovů byla provedena pomocí laserového svazku s průměrem 8 μm a bylo zjištěno, že citlivost této techniky je natolik vysoká, že mohlo být mapováno i hafnium, které se v buňkách nacházelo v daleko menším množství než ruthenium (viz obrázek 2). Díky využití laserové ablace bylo také pozorováno odlišné chování buněk po kontaktu s různými léčivy.



***Obrázek 2**: Snímek mapované oblasti získaný kamerou laserového ablačního systému (a) a distribuce hafnia skrze danou mapovanou oblast (b).*

Závěr

Tato práce přináší zcela nové poznatky z hlediska využití metalocenů pro chemoterapeutické účinky. V experimentu byla analyzována potenciální chemoterapeutická léčiva na bázi metalocenů; tři léčiva na bázi Ru, tři léčiva na bázi Hf a tři léčiva na bázi Zr, vždy se lišící svou strukturou. Experiment byl prováděn na buněčných liniích H1299 a A549. Cílem experimentu byla detekce léčiv v buňkách a stanovení jejich obsahu pomocí metod SN/LA-ICP-MS.

Bylo dokázáno, že se laserová ablace jeví jako perspektivní vzorkovací metoda při stanovení prostupnosti chemoterapeutik do buněk a určení následného obsahu těchto chemoterapeutik v buňkách při tzv. single-cell analýze.

Ze získaných dat bylo prokázáno, že všechna studovaná léčiva na bázi Ru, Hf a Zr do buněk vstoupila a nejvyšší prostupnost a kumulační účinnost byla objevena u léčiva 133 na bázi Ru. Zda byly buňky ovlivňovány přítomností AGR2 nebylo ze získaných dat jednoznačně prokázáno.

Poděkování

Tato práce byla finančně podporována projekty Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR FCH-S-21-7398.

SLEDOVANIE VPLYVU NANOČASTÍC A PROTIRAKOVINOVÝCH LÁTOK NA ŠTRUKTÚRU DNA POMOCOU RÔZNYCH ANALYTICKÝCH POSTUPOV

Andrea Pečová, Jana Blaškovičová

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

pecova.and@gmail.com

Ľudský organizmus je pravidelne vystavovaný UV žiareniu, ktoré spôsobuje vznik reaktívnych foriem kyslíka (ROS) a následne oxidačné poškodenie DNA dvojzávitnice. Takéto poškodenia majú za následok vznik karcinómov rôzneho typu, pričom včasná detekcia zohráva kľúčovú úlohu. Doxorubicín (DOX) patrí medzi najúčinnejšie chemoterapeutikum využívané v súčasnosti.

Hoci sa v dnešnej dobe sa bežne využíva pri liečbe karcinómov, jeho klinické využitie je obmedzené viacerými faktormi, a to toxicitou závislou od dávky, vznikom rezistencie na iné liečivá či nízkou špecifickosťou proti rakovinovým bunkám [1].

DOX patrí do skupiny antracyklínových antibiotík. Mechanizmus antiproliferatívneho pôsobenia vyplýva z cytotoxicity liečiva, ktorá sa prejavuje interkaláciou do DNA, inhibovaním topoizomerázy II, alebo tvorbou spomínaných ROS.

Nanotechnológie ponúkajú ľakavé alternatívy prekonania týchto obmedzení, ktoré významne znižujú kvalitu života onkologických pacientov. Je preukázané, že nanočastice (NP) výrazným spôsobom znižujú systémové vedľajšie účinky a zvyšujú terapeutickú účinnosť liekov. DOX NP dramaticky zvyšujú protirakovinovú terapeutickú účinnosť pri inhibícii rastu buniek a nádorov [2.]

V klinickej praxi sa ako nanonosič DOX najčastejšie využívajú lipozómy, ktoré predstavujú vhodného zástupcu pre cielenú liečbu. Lipozómy sú umelo pripravené nanočastice guľovitého tvaru. Uzavretím liečiva do vnútra lipozómu dochádza k zníženiu množstva DOX v organizme, čím sa znižuje aj riziko výskytu nežiadúcich účinkou chemoterapeutika [3].

Na sledovanie vplyvu nanočastíc a protirakovinových látok na štruktúru DNA boli využité viaceré elektroanalytické metódy (voltampérometria, spektrofotometria, elektroforéza).

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA Slovenská republika pre projekt č. 1/0159/20.

Literatúra

[1] Kai S., Ivanova A. (2020) Identifying a gold nanoparticle as a proactive carrier for transport of a doxorubicin-peptide complex. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* vol. 194, 1-3.

[2] Prados J., Melguizo C., Ortiz R,. et al. (2012) Doxorubicin-Loaded Nanoparticles: New Advances in Breast Cancer Therapy. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry* vol. 12, 1058-1064.

[3] Yu C., Zhou M., Zhang X., et al. (2015) Smart Doxorubicin Nanoparticles with High Drug Payload for Enhanced Chemotherapy against Drug Resistance and Cancer Diagnosis. *Nanoscale* vol. 1-5.

VÝBER ROZPÚŠŤADLA A ĎALŠÍCH PODMIENOK PRE EXTRAKCIU KUMARÍNU ZO ŠKORICE A POTRAVINOVÉHO VÝROBKU S OBSAHOM ŠKORICE

Kristína Čišovská, Katarína Hroboňová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav analytickej chémie, Radlinského 9, 813 37, Bratislava

xcisovska@stuba.sk

Úvod

Kumaríny sú aromatické organické zlúčeniny, ktoré sa zaraďujú medzi deriváty benzopyrónu. Mnohé sú prírodného pôvodu, ktorých zdrojmi sú rastliny, niektoré huby a baktérie. Ich senzorickou charakteristikou je vôňa sušeného sena. Základným predstaviteľom skupiny jednoduchých kumarínov je kumarín. [1]

Na prípravu vzorky pre analýzu cielenú na stanovenie vybraných účinných látok v extraktoch, alebo aj na izoláciu látok z prírodných materiálov sa využíva viacero extrakčných techník. Pre extrakciu kumarínu a jeho derivátov zo vzoriek, ako sú rastliny, koreniny, potravinové výrobky sú vhodné techniky, ako napr. Soxhletová extrakcia, extrakcia kvapalinou podporená miešaním, extrakcia podporená ultrazvukom (UAE) alebo mikrovlnovým žiarením (MAE) a na ďalšie prečistenie primárnych extraktov alebo skoncentrovania analytov aj extrakcia tuhou fázou (SPE). [2] Výber vhodného extrakčného rozpúšťadla vo veľkej miere ovplyvňuje účinnosť extrakcie. Najčastejšie používané extrakčné činidlá sú tradičné organické rozpúšťadla (metanol, zmesi metanol:voda v rôznych pomeroch). Avšak, popri týchto rozpúšťadlách sa využíva aj nová skupina rozpúšťadiel, zmesí z nízkou prechodovou teplotou (LTTM) zahrňujúce hlboko eutektické zmesi (DES), ktoré sa považujú za ekologické a bioodbúrateľné. Tieto zmesi sa pripravujú zmiešaním východiskových látok (akceptor a donor vodíka) s vysokou teplotou topenia, pričom vytvárajú kvapalinu, v ktorej sú zložky viazané vodíkovými väzbami. Voľbou typu a pomeru zložiek je možné pripraviť zmesi s rozdielnymi vlastnosťami, čo rozširuje ich použiteľnosť pre extrakciu rôznych látok. [3]

Práca je zameraná na výber vhodného rozpúšťadla, času a teploty pre UAE kumarínu zo škorice a vybraných potravinových výrobkov.

Experimentálna časť

Na extrakciu kumarínu sa použili zmesi cholín chlorid:L-kyselina mliečna a cholín chlorid:L-kyselina mliečna:1,3-propándiol alebo 1,2-propándiol, voda a metanol. Extrakcia podporená ultrazvukom sa uskutočnila pri zvýšenej teplote (testovaný interval teplôt 30-50 °C). Testoval sa čas extrakcie v intervale od 10 do 60 minút.

Na analýzu extraktov sa použila HPLC-DAD metóda v systéme s obrátenými fázami. Separácia sa uskutočnila na kolóne typu C18 s mobilnou fázou, ktorú tvorila zmes kyseliny octovej (1%) a metanolu s prídavkom kyseliny octovej (1%) s gradientovou elúciou. Prietok mobilnej fázy bol 1 $ml.min^{-1}$. Chromatogramy sa snímali pri vlnovej dĺžke 280 nm a UV spektrá sa snímali v rozsahu vlnových dĺžok 190-400 nm.

Vzorky škorice a cereálií s obsahom škorice sa zaobstarali z obchodnej siete a boli skladované v pôvodnom obale na suchom a tmavom mieste pri laboratórnej teplote.

Výsledky a diskusia

Dvojzložkové a trojzložkové LTTM zmesi na základe cholín chloridu a kyseliny mliečnej v rôznych pomeroch sa prešetrili ako extrakčné rozpúšťadlá pre extrakciu kumarínu zo škorice. Samotné zloženie LTTM malo vplyv na účinnosť extrakcie. Tieto zmesi sa vyznačujú aj vyššou viskozitou a preto sa prešetroval vplyv prídavku vody na účinnosť extrakcie kumarínu. Z testovanej skupiny sa vybrali dve najvhodnejšie rozpúšťadla, pri ktorých sa získal najvyšší výťažok kumarínu zo škorice, zmesi cholín chlorid:L-kyselina mliečna (1:4, mol/mol) a cholín chlorid:L-kyselina mliečna:1,3-propándiol (1:2:1, mol/mol/mol). Najvhodnejší pomer vody a LTTM s uvedeným zložením bol 50:50 (v/v). [4]

V ďalšej fáze sa prešetril vplyv teploty a času na účinnosť UAE extrakcie. Z výsledkov vyhodnotenia extrakčnej účinnosti vyplynulo, že vhodná teplota a čas extrakcie boli 50°C a 10 minút.

Zvolené podmienky UAE sa aplikovali pri analýze vzorky škorice a cereálií s obsahom škorice. Na analýzu extraktov sa využila HPLC metóda s spektrofotometrickou detekciou. V škorici boli stanovené množstvá kumarínu 2,66 ± 0,05 mg/g a 2,76 ± 0,05 mg/g (pre zvolené extrakčné rozpúšťadlá). V porovnaní s tradičnými extrakčnými rozpúšťadlami sa dosiahol väčší (voda, 2,32 mg/g) alebo mierne nižší výťažok kumarínu (metanol, 2,97 mg/g). V cereáliách sa stanovili množstvá $3{,}69.10^{-3}$ mg/g a $3{,}83.10^{-3}$ mg/g (pre zvolené extrakčné rozpúšťadlá). V porovnaní s tradičnými extrakčnými činidlami, z hľadiska výťažku sa dosiahol podobný efekt ako pri škorici.

Záver

Z výsledkov vyplynulo, že LTTM na základe cholín chloridu a kyseliny mliečnej sú perspektívne rozpúšťadlá pre extrakciu kumarínu zo škorice a testovaných potravinových výrobkov. Okrem zloženia extrakčného rozpúšťadlá mala na účinnosť extrakcie podporenej ultrazvukom vplyv aj teplota a čas extrakcie.

Poďakovanie
Práca bola finančne podporená grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (grant č. VEGA 1/0412/20).

Literatúra

[1] Kumar, S.; Kumari, R.; Mishra, S. J. Pharm. Pharmacol. **2019**, 71, 1735-1761.
[2] Huie, C. W. Anal. Bioanal. Chem. **2002**, 373, 23-30.
[3] Khandelwal, S.; Tailor, Y. K.; Kumar, M. J. Mol. Liq. **2016**, 215, 345-386.
[4] Čišovská, K. Možnosti extrakcie kumarínu z rastlinných materiálov. Bakalárska práca, STU v Bratislave. **2020**, 1-53.

STANOVENÍ VYBRANÝCH CHEMOTERAPEUTIK V EXTRACELULÁRNÍCH VESIKULECH POMOCÍ ICP HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

Kožnarová Simona

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Česká republika

212742@vutbr.cz

Úvod:

Extracelulární vesikuly jsou membránou ohraničené váčky podílející se na mnohých fyziologických i patologických procesech. Tyto vesikuly byly izolovány z mnohých tělních tekutin včetně krevní plazmy, slin, mateřského mléka či mozkomíšního moku. Dříve se předpokládalo, že se jedná pouze o způsob, jakým se buňky zbavují odpadu, dnes se však ukazuje, že se jedná o typ mezibuněčné komunikace[1]. Tyto vesikuly lze dle mechanismu vzniku rozdělit na exosomy a ektozomy. Zatímco ektozomy vznikají pučením z membrány buňky, proces biogeneze exosomů je o něco složitější. Vznik exosomů začíná endocytózou, což vede ke vzniku časného endosomu. Následně se v něm vytvoří intraluminální tělíska, ze kterých se poté při uvolnění pomocí exocytózy z buňky stávají exosomy[2].

Exosomy mohou vylučovat i nádorové buňky a mohou mít různé vlastnosti a vlivy na léčbu. Při léčbě onkologických pacientů chemoterapeutiky se předpokládá, že podaná léčiva mohou být z buněk prostřednictvím exosomů vylučována, což snižuje jejich účinnost, a je to tak jeden z možných mechanismů rezistence. Chemoterapeutika jsou široká skupina cytostatik s různými mechanismy účinku[3].

Cílem této pilotní studie bylo zjistit možnosti detekce platiny v extracelulárních vesikulech pomocí ICP-MS a v případě pozitivních výsledků také její stanovení. Tato práce se zabývá platinovými deriváty, konkrétně se jedná o cisplatinu, karboplatinu a oxaliplatinu. Právě tato léčiva se hojně využívají při léčbě různých typů rakovin včetně nádorů vaječníků.

Experimentální část:

Vzorky byly kultivovány ze tří buněčných linií nádorů vaječníků, jednalo se o přirozeně rezistentní SK-OV-3, citlivou A2780 a od ní odvozenou rezistentní A2780cis. Pro každou linii byly připraveny vzorky pro cisplatinu, karboplatinu a oxaliplatinu, vždy ve třech replikátech. Buňky byly léčivu o koncentraci 10 μmol/l vystaveny po dobu 24 hodin, následně byly izolovány exosomy a odebrány vzorky médií léčiva po treatmentu. Samotné buňky byly opláchnuty kultivačním médiem, spočítány a stočeny do zkumavek pro další analýzu. Pro každou linii byly připraveny i kontrolní vzorky a dále byly odebrány vzorky kultivačních médií před treatmentem. Celkem bylo analyzováno 84 vzorků. Byl proveden rozklad všech vzorků v kyselině dusičné pomocí mikrovlnného zařízení MILESTONE ultraWAVE. Průměrný obsah platiny byl stanoven na kvadruolovém ICP-MS Agilent 7900 a kontrolní měření bylo provedeno pomocí ET-AAS.

Výsledky a diskuze:

Při měření blanků a kontrolních vzorků nebyla detekována žádná kontaminace z rozkladů ani z postupu kultivace vzorků. Kontrolní měření pomocí ET-AAS potvrdilo pravdivost hodnot naměřených pomocí ICP-MS.

Nejvíce platiny bylo pomocí exosomů vyloučeno u všech chemoterapeutik přirozeně rezistentní linií SK-OV-3 ($7{,}03\times10^{-9}$–$1{,}13\times10^{-8}$ µg/buňka) a naopak nejméně A2780cis, která má rezistenci získanou ($5{,}62\times10^{-10}$–$4{,}32\times10^{-9}$ µg/buňka). Citlivá linie A2780 vylučovala platinu v rozmezí $2{,}37\times10^{-9}$–$5{,}50\times10^{-9}$ µg/buňka. Trend pro jednotlivá chemoterapeutika byl pro SK-OV-3: cisplatina<karboplatina<<oxaliplatina. Oproti tomu příbuzné A2780 a A2780cis měly tyto trendy velice podobné. Pořadí pro citlivou A2780: karboplatina<oxaliplatina<<cisplatina a rezistentní A2780cis: karboplatina<<oxaliplatina<cisplatina.

Avšak po zohlednění množství platiny přijaté buňkou se ukázalo, že nejméně platinu vylučovala citlivá A2780. SK-OV-3 stále nejvíce vylučoval karboplatinu i oxaliplatinu, zatímco cisplatina byla nejvíce vylučována A2780cis. Z toho vyplývá, že ačkoli jsou SK-OV-3 i A2780cis rezistentní linie, tak mají různý příjem platiny buňkami, a tak i pravděpodobně jiný mechanismus rezistence. Navíc bylo zjištěno, že stanovená množství platiny v exosomech jsou několikanásobně větší než množství platiny v buňkách, a to u všech linií. Dále bylo provedeno stanovení zbylé platiny v médiu po treatmentu. Obsah zbylé platiny v médiu činil 80–90 % z platiny dodané systému celkem.

Závěr:

Metoda ICP-MS se ukázala jako vhodná pro další výzkum mezibuněčné komunikace. Ze získaných výsledků lze usuzovat, že přirozeně rezistentní linie SK-OV-3 pravděpodobně využívá mechanismu vyloučení chemoterapeutika z buněk pomocí extracelulárních vesikulů (exosomů), tudíž v nich chemoterapeutika nemají možnost efektivně účinkovat. Oproti tomu u linie A2780cis se zdá, že exosomy také hojně vylučovala, ale buňky zároveň platinu příliš nepřijímaly. Na základě tohoto faktu se lze domnívat, že A2780cis má jiný mechanismus rezistence ve srovnání se SK-OV-3. Linie A2780 a A2780cis, která je od A2780 odvozená, mají podobný trend z hlediska množství vyloučené platiny pomocí exosomů, kdy je nejvíc vylučována cisplatina a nejméně karboplatina. Oproti tomu SK-OV-3 nejvíce vylučuje oxaliplatinu a nejméně cisplatinu. Při porovnání množství platiny v exosomech a buňkách bylo stanoveno více platiny v exosomech.

Poděkování:

Tato práce byla finančně podporována projektem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR FCH-S-21-7398. Poděkování také patří Karin Zelinové, kdy pro komplexní zhodnocení chování zkoumaných buněčných linií byla využita data z její bakalářské práce s názvem Detekce platinových derivátů pomocí ICP hmotnostní spektrometrie (FCH, VUT 2021).

Literatura:

(1) Qin, B.; Hu, X. min; Su, Z. hong; Zeng, X. bo; Ma, H. ying; Xiong, K. Tissue-Derived Extracellular Vesicles: Research Progress from Isolation to Application. *Pathol. Res. Pract.* **2021**, *226* (June), 153604. https://doi.org/10.1016/j.prp.2021.153604.

(2) Gould, S. J.; Raposo, G. As We Wait: Coping with an Imperfect Nomenclature for Extracellular Vesicles. *J. Extracell. Vesicles* **2013**, *2* (1), 1–3. https://doi.org/10.3402/jev.v2i0.20389.

(3) Camussi, G.; Deregibus, M. C.; Bruno, S.; Cantaluppi, V.; Biancone, L. Exosomes/Microvesicles as a Mechanism of Cell-to-Cell Communication. *Kidney Int.* **2010**, *78* (9), 838–848. https://doi.org/10.1038/ki.2010.278.

EXTRAKCIA A STANOVENIE DEXPANTENOLU VO VZORKÁCH OPAĽOVACÍCH MLIEK

Barbora Šimková, Katarína Hroboňová, Andrea Špačková

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav analytickej chémie, Radlinského 9, 813 37, Bratislava

xsimkova@stuba.sk

Úvod

Pantenol, racemát alebo biologicky aktívna D-enantiomérna forma (dexpantenol), 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]

Kozmetické výrobky, ako sú krémy, šampóny, pleťové vody, mlieka a iné, sú z hľadiska analýzy zložité vzorky, ktoré obsahujú mnoho zložiek napr. konzervačné látky (parabény), parafíny a minerálne oleje, glykoly, vonné látky vo forme prírodných syntetických prídavných látok, a iné. Pri chromatografickej separácií môže dochádzať ku koelúcii matricových zložiek a sledovaných analytov a preto pre takéto matrice je potrebná úprava vzorky, ktorej cieľom je čo najúčinnejšie izolovať alebo aj skoncentrovať analyt. [2, 3]

Práca je zameraná na výber vhodného rozpúšťadla pre extrakciu dexpantenolu zo vzoriek vybraných kozmetických výrobkov.

Experimentálna časť

Na extrakciu dexpantenolu zo vzoriek mliek sa použila extrakcia v systéme kvapalina- kvapalina. Ako extrakčné rozpúšťadlá sa použili zmesi chloroform/voda a taktiež n-hexán/voda v rôznych pomeroch (1:3, 2:2, 3:1, v/v). Vzorka (0,2 g) sa zmiešala s extrakčným rozpúšťadlom (3 ml) a zmes sa miešala na laboratórnej miešačke 10 min pri teplote 23 ^{o}C. Následne sa oddelila vodná vrstva. K vodnému podielu sa pridalo 0,2 ml roztoku Carrez I a 0,2 ml Carrez II, zmes sa premiešala a následne centrifugovala (10 min). Tekutina sa oddelila, prefiltrovala cez 0,45 µm nylonový filter a analyzovala pomocou HPLC.

Na extrakciu D-pantenolu na tuhej fáze sa testovali kolónky s adsorbentami typu C8, C18, NH_2, CN a polymérneho typu. SPE kolónka sa kondicionovala metanolom (2 ml) a vodou (2 ml), premyla roztokom referenčnej látky D-pantenolu (0,5 ml, koncentrácia 1 mg.ml-^{1}) Kolónka sa vysušila vákuom (5 min) a analyt sa eluoval etanolom (1 ml). Extrakt sa dávkoval do HPLC kolóny.

Na analýzu extraktov sa použila HPLC-DAD metóda. Separácia sa uskutočnila na kolóne typu C18 s mobilnou fázou acetonitril:voda (90:10, v/v). Prietok mobilnej fázy bol 0,5 ml.min-^{1}. Chromatogramy sa snímali pri vlnovej dĺžke 210 nm a UV spektrá sa snímali v rozsahu vlnových dĺžok 190-400 nm.

Vzorky mliek na opaľovanie a po opaľovaní sa zaobstarali z obchodnej siete drogérií a lekární. Pred analýzou boli uskladnené v pôvodnom obale na suchom a tmavom mieste pri laboratórnej teplote.

Výsledky a diskusia

Podmienky pre extrakciu cieľovej látky zo vzorky sa volia na základe zložitosti matrice a typu látky. Neexistuje univerzálne riešenie na prípravu vzoriek, pretože látky majú odlišné fyzikálno-chemické vlastnosti. Pri extrakcii dexpantenolu zo vzoriek mliek sa testovali zmesi chloroform/voda a n-hexán/voda. Týmto spôsobom bolo možné oddeliť cieľové látky vo vode rozpustné od iných nerozpustných zložiek. Na vyčírenie extraktov sa použila zmes roztoku hexakyanoželeznatanu draselného (Carrez I) a síranu zinočnatého (Carrez II). Z výsledkov hodnotenia vplyvu typu extrakčného rozpúšťadla na výťažnosť extrakcie vyplynulo, že ako vhodné rozpúšťadlo sa javí chloroform/voda.

Na prečistenie a aj skoncentrovanie D-pantenolu vo vodnom extrakte je vhodná extrakcia tuhou fázou (SPE, solid phase extraction). Testovali sa viaceré typy SPE kolónok s adsorbentami s rozdielnou polaritou, avšak pre všetky bol vhodný mechanizmus sorpcie v systéme s obrátenými fázami. Uspokojivá výťažnosť dexpantenolu (87,9 %) sa dosiahla pri použití sorbentu typu NH_2, ktorý sa zvolil ako najvhodnejší.

HPLC metóda v systéme s obrátenými fázami so spektrofotometrickou detekciou sa použila na analýzu extraktov. Celkový čas analýzy bol 6 minút. Parametre vhodnosti HPLC podmienok, opakovateľnosť časov a plôch píkov, počet teoretických priehradiek, výškový ekvivalent teoretickej priehradky) a niektoré validačné parametre (lineárny koncentračný rozsah, LOD, LOQ) ukázali, že metóda je vhodná na stanovenie dexpantenolu.

Zvolené podmienky extrakcie a HPLC separácie sa aplikovali pri analýze vzoriek mliek na opaľovanie a po opaľovaní.

Záver

Práca sa zaoberala výberom vhodného rozpúšťadla na extrakciu dexpantenolu zo vzoriek opaľovacích mliek a výberom vhodného adsorbentu pre jeho prečistenie a skoncentrovanie. Zvolené podmienky extrakcie a HPLC stanovenia boli vhodné pre analýzu reálnych vzoriek s obsahom pantenolu. Navrhnuté extrakčné podmienky sa využijú aj pre prípravu vzoriek mliek pre následnú chirálnu HPLC analýzu.

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] Bregnbak, D.; Johansen, J.D.; Zachariae, C. Contact. Dermatitis. **2016**, 75, 48-65.
[2] Abedi, G.; Talebpour, Z.; Jamechenarboo, F. Trends Anal. Chem. **2018**, 102, 41-59.
[3] Berk, Z. Liquid-liquid extraction. Food process engineering and technology, 3rd edition, Amsterdam: Elsevier. **2018**, 742 s. ISBN 0128120185.

DETEKCIA VÍRUSOV POMOCOU BIOSENZORA S VYUŽITÍM RÔZNYCH NOSIČOV

Lukáš Steininger, Jana Blaškovičová

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

xsteininger@stuba.sk

Vírusy sú intracelulárne parazity, ktoré pre svoje prežitie potrebujú hostiteľskú bunku, pričom na reprodukciu a prepuknutie ochorenia využívajú jej mechanizmy. Základným nositeľom genetickej informácie vírusov je nukleová kyselina (NK). Na povrchu vírusu sa nachádzajú glykoproteínové častice, ktoré zohrávajú významnú úlohu pri rozoznávaní špecifických buniek hostiteľa. Vírusy sa v dnešnej dobe vo veľkom využívajú v biotechnológiách a genetickom inžinierstve. V týchto odvetviach slúžia ako vektory, ktorými sa zavedie NK do cudzorodého organizmu, alebo sa mutuje už existujúca DNA organizmu [Wessner, 2010].

Podľa údajov WHO a CDC sa nakazenie vírusovými ochoreniami stalo, v posledných rokoch, alarmujúcim problémom. Hlavným dôvodom je neskorá detekcia vírusu. S neskorou detekciou je priamo spojená aj zle a nedostatočne poskytnutá zdravotná starostlivosť. Biosenzory sú zariadenia, ktoré rýchlym, presným a finančne nenáročným spôsobom dokážu detegovať vírus aj pri bezpríznakovom pacientovi. Na zvýšenie selektivity biosenzora sa využívajú biozložky, ktoré sú pevne imobilizované na povrchu pracovnej elektródy [Barek, 2006]. Biozložky majú za úlohu vo vzorke rozlíšiť a prípadne viazať cieľový analyt. Zároveň zvyšujú citlivosť biosenzora a znižujú detekčný limit. Naviazanie molekuly cieľového analytu spôsobuje fyzikálnochemickú zmenu detegovateľnú prevodníkom. [Oztekin, 2014].

V elektroanalytickej chémii sa na účinnú detekciu vírusov využíva pracovná elektróda, ktorá je modifikovaná vírusovými proteínmi alebo protilátkami. Elektrochemický biosenzor využíva biologický rozpoznávací prvok, ktorý je v priamom priestorovom kontakte s elektrochemickým transdukčným prvkom.

Najpoužívanejším typom biosenzora sú imunosenzory, ktoré využívajú protilátku ako biozložku. Činnosť imunosenzora je založená na vzniku biošpecifickej väzby medzi protilátkami a antigénmi [Barek, 2006].

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA Slovenská republika pre projekt č. 1/0159/20.

Literatúra

[1] Wessner, D.R., Nature Education **2010**, 3(9), 37
[2] Oztekin, Y., Ramanviciene, A., Ramanavicius, A., Sensors and Acutators B: Chemical **2014**, 197, 237-243
[3] Barek, J., Ferancová, A., Fojta, M., Labuda, J., Navrátil, T., Nesměřák, K., Novotný, L., Opekar, F., Švancara, I., Yosypchuk, B., Možnosti inovací v elektroanalytické chemii **2006**, 101(2), 69
[4] Barek, J., Ferancová, A., Fojta, M., Labuda, J., Navrátil, T., Nesměřák, K., Novotný, L., Opekar, F., Švancara, I., Yosypchuk, B., Možnosti inovací v elektroanalytické chemii **2006**, 101(2), 72

SLEDOVANIE VYBRANÝCH LIEČIV NA BÁZE ANTIHISTAMINÍK POMOCOU ELEKTROCHEMICKÉHO SENZORA S VYUŽITÍM NANOČASTÍC

Monika Chlaňová, Jana Blaškovičová

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

xchlanova@stuba.sk

Antihistaminiká, ktoré sú antagonistmi histamínových receptorov, patria medzi top 5 najpredávanejších farmaceutických výrobkov. Využívajú sa nielen na potláčanie prejavov alergických reakcii, ale napríklad aj na vyvolanie spánku prostredníctvom sedácie, liečbe kinetózy, alebo prevencii postoperatívnej nevoľnosti [1]. Vývoj a detekcia antihistaminík je vysoko aktuálna téma súčasného výskumu.

Antihistaminiká delíme na H1, H2, H3 a H4 antihistaminiká podľa toho, ktoré z histamínových receptorov inhibujú. Prvá generácia H1 antihistaminík sa na trhu objavila už v štyridsiatych rokoch dvadsiateho storočia a mnohé z nich sú používané dodnes [2]. Druhá generácia H1 antihistaminík prostredníctvom zvýšenia mólovej hmotnosti molekuly a nízkej rozpustnosti v tukoch znižuje usadzovanie sa antihistaminika v centrálnej nervovej sústave pacienta [3]. Medzi najnovšie patria H3 a H4 antihistaminiká. V roku 2016 vstúpil na trh pilosant, prvý H3 receptorový agonist [4]. Za "najmladšiu" podskupinu antihistaminík môžeme označiť H4 antihistaminiká, pričom prvé publikácie o H4 receptore pochádzajú z rokov 2000 – 2001. Lieky, ktoré by blokovali špecificky aktivitu H4 histamínového receptora, ešte len podstupujú klinické testovanie.

Ako dôsledok nadmerného užívania sa antihistaminiká nepretržite dostávajú do odpadových vôd, kde sú nedostatočne odbúravané. Následne sú vypúšťané do životného prostredia, kde sa akumulujú [5]. Potenciálny dopad antihistaminík na environment, následná akumulácia v ľudskom organizme ako aj rastúci trend mortality spájaný s antihistaminikami, sú jednými z dôvodov, prečo je detekcia antihistaminík nevyhnutná [1].

Antihistaminiká je možné detegovať chromatografickými (najmä kvapalinová chromatografia), spektrálnymi alebo elektrochemickými metódami [6, 7]. Elektroanalytické metódy sú jednoduchšie na obsluhu, menej nákladné, rýchlejšie a citlivejšie pri detekcii stopových množstiev analytu [8]. Použitím nanomateriálov v kombinácii s elektroanalytickými metódami, vieme zlepšiť interakciu medzi zariadením a okolitým prostredím, získať väčší a reaktívnejší elektroaktívny povrch elektródy [9]. Vďaka čomu majú nanomateriály pri detekcii elektrochemickými metódami významný vplyv na citlivosť stanovenia.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA Slovenská republika pre projekt č. 1/0159/20.

Literatúra

[1] Oyekan, P. J.; Gorton, H. C.; Copeland, C. S. Br. J. Clin. Pharmacol. **2021**, 87(3), 1-10.

[2] Cataldi, M.; Borriello, F.; Granata, F.; Annunziato, L.; Marone, G. History of Allergy **2014**, 100, 214-226.

[3] Mahdy, A. M.; Webster, N. R. Anaesth. Intensive Care Med **2017**, 4(18), 210-215.

[4] Tatarkiewicz, J.; Rzodkiewicz, P.; Żochowska, M.; Staniszewska, A.; Bujalska-Zadrożny, M. Arch. Med. Sci. **2019**, 15(2), 537-553.

[5] Ivanová, L.; Mackuľak, T.; Grabic, R.; Golovko, O.; Koba, O.; Staňová, A. V.; Szabová, P.; Grenčíková, A.; Bodík, I. Sci. Total Environ. **2018**, 634, 606-61.

[6] Frag, E. Y. Z.; Mohamed, G. G.; El-Sayed, W. G. Bioelectrochemistry **2011**, 82, 79-86.

[7] Karakaya, S.; Dilgin, D. G. Monatsh. Chem. **2019**, 150, 1003-1010.

[8] Cheraghi, S.; Taher, M. A. J. Mol. Liq. **2016**, 219, 1023-1029.

[9] Muthukutty, B.; Vivekanandan, A. K.; Chen, S. M.; Sivakumar, M.; Chen, S. H. Composites, Part B **2021**, 215(108789), 1-10.

Bioanorganická a supramolekulová chémia

KOMPLEXNÉ ZLÚČENINY STRIEBRA A ZINKU S KYSELINOU 3-HYDROXYPIKOLÍNOVOU

Lenka Auxtová[a)], Michaela Rendošová[a)], Zuzana Vargová[a)], Róbert Gyepes[b)]

[a)] Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P.J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika
[b)] Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030, 128 00 Praha, Česká republika

lenka.auxtova@student.upjs.sk

Bakteriálna rezistencia na dostupné antibiotiká predstavuje významnú prekážku v účinnej liečbe a prevencii chorôb. Za nadmerné používanie antibiotík sú čiastočne zodpovedné poľnohospodárstvo a medicína [1]. V súčasnosti sa často uvažuje o nadmernom užívaní antimikrobiotík, ktoré prirodzené procesy rezistencie urýchľujú [2], čo spôsobuje obavu, že v najbližšom období nebudú dostupné liečivá schopné voči patogénom bojovať.

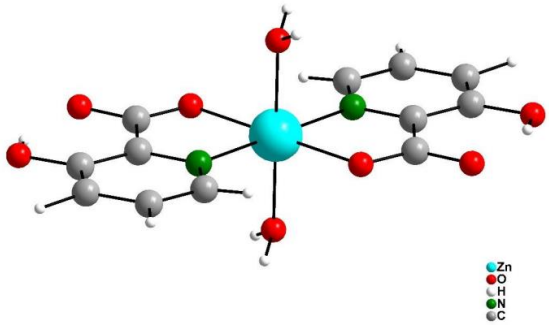
Zinočnaté ióny (Zn^{2+}) vykazujú antimikrobiálnu aktivitu voči rôznym bakteriálnym a hubovým kmeňom. Oxid zinočnatý je známe antimikrobiálne činidlo, pričom čiastočným rozpustením ZnO dochádza k uvoľňovaniu Zn^{2+} vo vodnom roztoku, čo prispieva k jeho antimikrobiálnej aktivite. Okrem toho, jeho biologická aktivita sa prisudzuje kombinácii ďalších dvoch mechanizmov: vytváranie reaktívnych foriem kyslíka a priamy kontakt s bunkovou stenou [3].

Striebro a jeho využitie z hľadiska antibakteriálnej aktivity je už známe od dávnych čias. Napriek tomu má aj v súčasnej dobe klinické použitie striebra stúpajúci trend a je preto cieľom výskumu mnohých vedeckých skupín [2]. Koordinačné zlúčeniny striebra so širokou škálou rôznych ligandov majú viacero biologických vlastností pričom medzi najvýznamnejšie patrí: antibakteriálna a protizápalová aktivita[4].

Cieľom experimentálnej práce bolo pripraviť zlúčeniny s potenciálnymi antimikrobiálnymi a protirakovinovými účinkami. Prvá časť experimentálnej práce bola zameraná na prípravu nových komplexných zlúčenín striebra a zinku s kyselinou 3-hydroxypikolínouvou. Podarilo sa nám pripraviť dve komplexné zlúčeniny [Ag-3OHPic] a [Zn-3OHPic]. Na prípravu komplexných zlúčenín sme použili jednoduché postupy prípravy, ktoré sa líšili len tým, že počas kryštalizácie bolo použité iné rozpúšťadlo. Zinočnatý komplex bol pripravený rozpustením hexahydrátu dusičnanu zinočnatého a kyseliny 3-hydroxypikolínovej v deionizovanej vode a následným zmiešaním roztokov. Strieborný komplex bol pripravený rovnakým postupom ako zinočnatý komplex avšak na rozpustenie dusičnanu strieborného a kyseliny 3-hydroxypikolínovej sme použili roztok deionizovanej vody a etanolu v pomere 1:1.

V druhej časti experimentálnej boli pripravené komplexné zlúčeniny charakterizované rôznymi dostupnými fyzikálno – chemickými metódami. V tuhej fáze to boli metódy ako elementárna analýza, infračervená spektroskopia. V prípade kryštalického produktu zinočnatého komplexu bola vykonaná RTG difrakcia. Štruktúru zinočnatého komplexu môžeme vidieť na Obr.1. V roztoku bola overovaná stabilita komplexov pomocou ^{1}H NMR spektroskopie po dobu 96 hodín, ktorá potvrdila, že pripravené zlúčeniny sú stabilné v 1% roztoku DMSO (médiu používanom v biologických štúdiách), na základe čoho sú tieto zlúčeniny vhodnými kandidátmi pre štúdie ich

antimikrobiálnych a protirakovinových vlastností. Súčasťou práce sú aj roztokové štúdie disociácie kyseliny 3-hydroxypikolínovej uskutočnené metódou potenciometrických titrácií.



Obr. 1 Štruktúra zinočnatého komplexu Zn3-OHPic.

Poďakovanie: Práca je finančne podporená grantom KEGA (číslo grantu: Projekt č. 006UPJŠ-4/2021).

Literatúra

[1] Peltier, E.; Vincent, J.; Finn, C.; Graham, D. W.; Water Res. **2010**, 44, 3829-3836

[2] Talapko, J.; Microorganisms **2020**, 8, 1400

[3] Pasquet, J.; Chevalier, Y.; Pelletier, J.; Couval, E.; Bouvier, D.; Bolzinger, M. A.; Colloids Surf., A **2014**, 457, 263-274

[4] Medici, S.; Peana, M.; Crisponi, G.; Nurcgu, V. M.; Lachowicz, J. I.; Remelli, M.; Zoroddu, M. A.; Coord. Chem. Rev. **2016**, 327-328, 349-359

PRÍPRAVA IÓNOVÝCH PALÁDNATÝCH KOMPLEXNÝCH ZLÚČENÍN S DERIVÁTMI 8-HYDROXYCHINOLÍNU KATIÓNOVOU ZÁMENOU

Michaela Benediková[a)], Martin Russin[a)], Ivan Potočňák[a)], Miroslava Litecká[b)]

[a)] Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta ,Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika

[b)] Ústav anorganickej chémie, Akadémia vied Českej republiky, Husinec – Řež 1001, 250 68 Řež, Česká republika

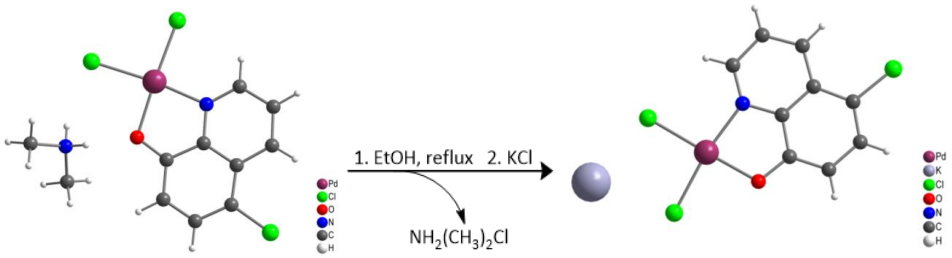
michaela.benedikova@student.upjs.sk

Doposiaľ najúspešnejším liekom na liečbu rôznych foriem rakoviny je cisplatina, ktorá má mnoho vedľajším nežiadúcich účinkov. Z tohto dôvodu sa vedci pri príprave nových protirakovinových liečiv zamerali na iné prechodné kovy, akým je napríklad paládium. Na základe toho bolo v minulosti pripravené veľké množstvo komplexných zlúčenín na báze paládia. Konkrétne vo vedeckej práci Vranca a kol. [1] boli pripravené tri komplexné zlúčeniny všeobecného zloženia $NH_2(CH_3)_2[PdCl_2(XQ)]$, kde XQ = 5-chlór-7-jód-8-hydroxychinolín (HCQ), 5,7-dichlór-8-hydroxychinolín (HdClQ), 5,7-dibróm-8-hydroxychinolín (HdBrQ). Štruktúra týchto zlúčenín pozostáva z centrálneho atómu paládia, na ktorý sú monodentátne viazané dva atómy chlóru v *cis* polohe a chelátovo bidentátne jedna molekula dihalogénderivátu 8-hydroxychinolínu. Mimo koordinačnú sféru sa nachádza dimetylamónny katión, ktorý vyrovnáva náboj komplexného aniónu. Biologická aktivita týchto komplexných zlúčenín bola skúmaná na rakovinovej bunkovej línii vaječníkov, pričom cisplatina sa použila ako referenčný liek.

Aby došlo k zlepšeniu biologickej aktivity bolo katiónovou zámenou dimetylamónneho katiónu, za draselný a cézny, ktoré sú ľudskému organizmu viac prijateľné, pripravených 6 nových obdobných Pd(II) komplexných zlúčenín zloženia $K[PdCl_2(CQ)]$, $K[PdCl_2(dClQ)]$, $K[PdCl_2(dBrQ)]$, $Cs[PdCl_2(CQ)]$, $Cs[PdCl_2(dClQ)]$ a $Cs[PdCl_2(dBrQ)]$, výskumným kolektívom pod vedením doc. Potočňáka na UPJŠ. Cytotoxicita týchto komplexných zlúčenín proti bunkovej línii rakoviny vaječníkov bola vyššia v porovnaní s cytotoxicitou komplexných zlúčenín obsahujúcich dimetylamónny katión. Na základe týchto výsledkov môžeme pozorovať vplyv substitúcie iónu kovu na výslednú biologickú aktivitu týchto analogických komplexných zlúčenín [2].

Tento úspech podnietil na katedre anorganickej chémie UPJŠ prípravu ďalších obdobných paládnatých komplexných zlúčenín všeobecného zloženia $NH_2(CH_3)_2[PdCl_2(XQ)]$, kde XQ = 5-chlór-8-hydroxychinolín (HClQ), 7-bróm-8-hydroxychinolín (HBrQ), 5,7-dijodo-8-hydroxychinolín (HdIQ), 5-nitro-8-hydroxychinolín (HNQ), 5,7-dinitro-8-hydroxychinolín (HdNQ) a 5-chlór-7-nitro-8-hydroxychinolín (HClNQ) [3]. Dané zlúčeniny boli pripravené v kryštalickej forme, avšak neboli pripravené v dostatočnom množstve, aby mohlo dôjsť k štúdiu ich biologickej aktivity a taktiež nebola vykonaná ani katiónová zámena, čo nás inšpirovalo k ich opätovnej príprave. Pripravené komplexné zlúčeniny boli charakterizované infračervenou spektroskopiou pre potvrdenie prítomnosti charakteristických vibrácií dimetylamónneho katiónu a prislúchajúcich ligandov.

Ďalšia časť práce bola zameraná na zámenu dimetylamónneho katiónu za draselný, cézny a sodný, pričom sme si ako východiskovú látku zvolili látku zloženia $NH_2(CH_3)_2[PdCl_2(ClQ)]$. Prvým spôsobom sa nám podarilo vykonať (Obr.1) katiónovú zámenu dimetylamónneho katiónu za draselný a cézny pod refluxom, čím sme získali zlúčeniny zloženia $Cs[PdCl_2(ClQ)]$ a $K[PdCl_2(ClQ)]$. Zlúčeninu $K[PdCl_2(ClQ)]$ sa nám podarilo zároveň pripraviť v kryštalickej forme. Pri rozpúšťaní východiskovej látky sa nám vytváralo veľké množstvo štvorcovo planárneho komplexu $Pd(ClQ)_2$ ako vedľajšieho nežiadúceho produktu.



Obrázok 1: Reakčná schéma prípravy komplexnej zlúčeniny $K[PdCl_2(ClQ)]$ pod refluxom.

Preto sme v ďalšej časti experimentálnej práce hľadali spôsoby prípravy látok nami požadovaného zloženia, pri ktorom by sme sa vyhli tvorbe nežiaduceho produktu $Pd(ClQ)_2$. Ako prvý spôsob syntézy sme navrhli priamu reakciu medzi východiskovou látkou a vodným roztokom danej chloridovej soli, pričom sme získali trojicu látok a na základe ich infračervených spektier sa domnievame, že tu taktiež došlo ku katiónovej zámene dimetylamónneho katiónu za vzniku látok všeobecného zloženia $Kat[PdCl_2(ClQ)]$ (Kat = Na, K, Cs). Druhým spôsobom syntézy bola mechanochemická reakcia medzi východiskovou látkou a prídavkom KCl, CsCl a NaCl bez použitia rozpúšťadla. Touto syntézou došlo taktiež k vzniku trojice látok zloženia $K[PdCl_2(ClQ)]$, $Cs[PdCl_2(ClQ)]$ a $Na[PdCl_2(ClQ)]$. Na záver sme sa rozhodli pre uskutočnenie syntéz v chlade, ktoré viedli k príprave látky vo forme kryštálu, u ktorej sme na základe IČ spektroskopie a CHN analýzy určili pravdepodobné zloženie $Na[PdCl_2(ClQ)]$.

V rámci experimentálnej časti tejto práce sme pripravili celkovo 18 látok, z toho 9 v kryštalickej forme, pričom 15 látok je už známeho zloženia a 3 sú nové. Môžeme teda skonštatovať, že v prípade látky $NH_2(CH_3)_2[PdCl_2(ClQ)]$ sa nám rôznymi spôsobmi úspešne podarilo zameniť dimetylamónny katión za katióny Na^+, K^+ a Cs^+, pričom môžeme tvrdiť, že za najlepší spôsob katiónovej zámeny môžeme považovať mechanochemickú syntézu, ktorou budeme v budúcnosti vykonávať zámenu aj u ďalších nami pripravených analogických Pd(II) komplexných zlúčeninách.

Literatúra

[1] VRANEC, P., et al.: Low-dimensional compounds containing bioactive ligands. V: Synthesis and characterization of novel anticancer Pd(II) ionic compounds with quinolin-8-ol halogen derivatives, Journal of inorganic biochemistry,131 **2014**, 37-46.

[2] FARKAŠOVÁ, V., et al.: Low-dimensional compounds containing bioactive ligands. Part VIII: DNA interaction, antimicrobial and antitumor activities of ionic 5,7-dihalo-8-quinolinolato palladium(II) complexes with K^+ and Cs^+ cations, Journal of inorganic biochemistry, 167 **2017**, 80-88.

[3] LÜKÖOVÁ, A.: Iónové komplexy na báze derivátov 8-HQ: Dizertačná práca, Košice UPJŠ, **2021**.

CHARAKTERIZÁCIA A METÓDY ODSTRAŇOVANIA PCB ZO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

Matej Ružička

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9

xruzickam@stuba.sk

Úvod:

Polychlórované bifenyly, známe pod skratkou PCB, sú látky, v minulosti hromadne vyrábané aj na území Slovenska v závode Chemko v Strážskom. Pre ich významné fyzikálne vlastnosti ako vysoká tepelná kapacita, teplota vzplanutia, či dielektrický charakter sa používali ako náplne do transformátorov, chladiace kvapaliny, prímesy do plastov a iné. Jedná sa o substitučné deriváty bifenylu, kde substituentom je chlór na rôznych polohách (orto/meta/para) a v rôznom počte (1-10). Označujeme ich ako tzv. kongenéry. Celkovo rozlišujeme až 209 kongenérov, ktorých toxicita je rôzna v závislosti od polohy a počtu substituovaných chlórov.[1]

Pre ich vysokú toxicitu bola ich výroba koncom 20.storočia celosvetovo pozastavená. Veľké množstvo PCB však spoločne s neznámymi látkami pravdepodobne vyprodukovanými vo forme destilačných zvyškov, zostalo v priestoroch závodu Chemko Strážske. Cieľom našej činnosti je tieto vzorky analyzovať, najmä čo sa táka obsahu chlóru v nich. Zastúpenie chlóru je totiž potrebnou informáciou v súvislosti s použitím vhodnej dekontaminačnej techniky, ktorej návrh je tiež našou náplňou. Existujú rôzne spôsoby, akými možno tieto mimoriadne odolné zlúčeniny premeniť na menej toxické látky. Radíme sem fyzikálno-chemické metódy – napr. icinerácia, čo predstavuje spálenie na CO_2 a HCl. Chemickými metódami sú napr. redoxné reakcie – reakciou so silnými oxidovadlami oxidujeme organický uhlík (PCB) na anorganický (CO_2). Alternatívu predstavujú biologické metódy – isté druhy mikroorganizmov sú schopné metabolizovať PCB látky…).

PCB vzorky, ktoré zostali v areáli Chemka, predstavujú výrazný kontaminant lokálneho enviromentu. Ich zvýšený obsah je detegovaný v pôde a aj vodných tokoch (PCB sú vo veľmi malom množstve rozpustné vo vode (0.0012-4830µg/l)).[2] Z nich sa dostávajú do živých organizmov, kde sa bioakumulujú v tukoch.[3]

Experimentálna časť a výsledky:

Obsah chlóru sme v neznámych vzorkách stanovovali XRF röntgenovou metódou a zároveň aj titračne podľa Schönigera. Tu sme sa dopracovali k hodnotám obsahu chlóru: od minimálneho zastúpenia (cca 3%) až po cca 50%-tný podiel. Pri stanovovaní chlóru v látkach, o ktorých sme nemali žiadne informácie bolo dôležitým odlíšiť, aká časť zo stanoveného chlóru pochádza z anorganickej zložky (napr. NaCl) a aká časť z organického podielu (napr. z PCB). To sme dokázali zistiť tým, že chlór z organickej zložky sa po zapálení vyparil spolu s organickou časťou, pričom vo forme soli zostával po spálení v podobe popola.

V prípade kontaminovanej vody sme testovali rôzne oxidačné metódy, ktorými sme sa snažili zoxidovať prítomný organický uhlík na anorganický. Po aplikácii železanu draselného (K_2FeO_4) v kombinácii s aktívnym uhlím sme dostali čiru, napohľad čistú vodu (z pôvodnej do žlta sfarbenej kontaminovanej vzorky). Podobne to bolo aj v prípade použitia manganistanu draselného ($KMnO_4$). Testovali sme rôzne prídavky oxidačných činidiel.

Diskusia a záver:

Vzorky sme na základe zastúpenia chlóru a správania sa pri spaľovaní rozdelili na destilačné zvyšky a destiláty. Destilačné zvyšky sa vyznačujú primárne tmavou farbou, nízkym obsahom organického chlóru a po icinerácii po nich ostávajú anorganické soli v podobe popolu. Destiláty sú svetlejšie, majú nižšie teploty varu. Spektrofotometrickou analýzou sme zistili, že sú tvorené len polychlórovanými bifenylmi a terfenylmi. Destiláty si naopak v súvislosti s ich dekontamináciou vyžadujú vyššiu pozornosť.

V prípade vody odobratej z prameňa v kontaminovanom území sme sa už priamo snažili o odstránenie PCB z vody. Vzorku kontaminovanej vody sme najskôr podrobili certifikovanej analýze, pričom sme predpokladali prítomnosť PCB v nej (ktoré aj mohli zapríčiňovať jej žltkastý zákal). Využitím rôznych, už spomínaných, oxidačných činidiel sme sa preto snažili znížiť koncentráciu PCB vo vode (a tým odstrániť jej zákal). Po aplikácii týchto oxidačných reakcií došlo k vyčíreniu vody – napohľad sa zdalo, že experiment bol úspešný. Po určitom čase však došlo k opätovnému žltkastému zakaleniu. Ošetrenú vodu sme opäť podrobili externej analýze za účelom porovnania s pôvodnou neošetrenou vodou. Z analýz vyplynulo, že zákal vzorky a jej celkové znečistenie nemá súvis s PCB, vzhľadom na to, že tie sa v pôvodnej vzorke nachádzali len v minimálnej koncentrácii. A teda náš predpoklad prítomnosti PCB v tejto vode z prameňa nebol správny. Napriek tomu sa však plánujeme zamerať aj na odstránenie tohto iného organického kontaminantu/kontaminantov spôsobujúcich zákal vody z prameňa.

Z dôvodu neprítomnosti PCB látok v nami odobratej vzorke vody si v záujme testovania dekontaminačných metód vytvárame vlastné vzorky roztokov, ktoré budú slúžiť ako štandardy PCB. Na nich budeme aplikovať konkrétne dekontaminačné (najmä chemické) metódy, ktorými sa budeme snažiť znížiť práve koncentráciu PCB.

Poďakovanie:

Tento príspevok vznikol v rámci projektu spolupráce MVSR a FCHPT STU – PCB Chemko Strážske.

Literatúra:

[1] Schulz, D. E.; Petrick, G.; Duinker, J.C.; Environ. Sci. Technol. **1989**, 23, 7, 852–859
[2] IARC Working Group on the evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans **2016**, 107, 51-52
[3] Norström, K.; Czub, G.; McLachlan, M.S.; Hu, D.; Thorne, P.S.; Hornbuckle, K.C.; Environ Int. **2010**, 36(8), 855-861.

MEĎNATÉ KOMPLEXY S POTENCIÁLNOU BIOAKTIVITOU

Bc. Veronika Anderková

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

veronika.anderkova@gmail.com

Meď je základným stopovým prvokom prítomným vo viacerých metaloenzýmoch (napr. Cu/Zn superoxiddismutáza, katecholoxidáza). Zohráva významnú úlohu vo veľkom počte biochemických reakcií v širokom spektre živých organizmov, vrátane človeka. V posledných desaťročiach sa upriamuje pozornosť práve na štúdium meďnatých komplexov, ktoré by mohli napodobňovať správanie samotných enzýmov, v prípade ich zníženej aktivity. Medzi ne možno zaradiť aj karboxylátomeďnaté komplexy, ktoré sú intenzívne študované z rôznych hľadísk, napr. štruktúrnych a spektrálnych vlastností, či protizápalových, antibakteriálnych i protirakovinových účinkov. [1]

V rámci bioanorganickej chémie sa naša práca zaoberá prípravou a charakterizáciou meďnatých komplexov s 4-pyridylmetanolom v tuhej fáze i štúdiom bioaktivity. Ligandy boli vyberané s cieľom zlepšiť potenciálnu biologickú aktivitu pripravovaných komplexov so zaujímavými farmakologickými vlastnosťami. Pracovali sme s fenamátmi (konkrétne kyselina flufenamová, N-(3-chlorofenyl)antranilová, tolfenamová, mefenamová) a taktiež s kyselinou salicylovou a 2-metoxybenzoovou, ako dusíkatý ligand sa použil 4- pyridylmetanol (4-pyme). Všeobecne, fenamáty vykazujú najmä protizápalovú aktivitu, znižujú telesnú teplotu a tlmia bolesť. Podobne aj kyselina salicylová pôsobí proti zápalom, používa sa ako antipyretikum, antiseptikum a nachádza využitie aj pri dermatologických problémoch. Izoméry kyseliny metoxybenzoovej majú antiseptické vlastnosti a používajú sa pri výrobe rôznych dezinfekčných prostriedkov. [2,3,4]

Vychádzajúc z vodného roztoku octanu meďnatého a vyššie uvedených reaktantov sa doposiaľ vykonalo 78 syntéz, pričom vzniknuté produkty boli charakterizované pomocou elementárnej analýzy, IČ spektroskopie. Pri príprave sa použili tri rôzne rozpúšťadla: acetonitril, etylalkohol a metanol a tiež sa analyzovalo, ako vplývajú pomery vstupujúcich reaktantov na syntetizované látky. Vo viacerých prípadoch sme izolovali z matečného lúhu monokryštály, pričom dvom komplexom bola vyriešená štruktúra so sumárnymi vzorcami $[Cu(tolf)_2(4\text{-pyme})_2]$ (1) a $[Cu(mef)_2(4\text{-pyme})_2]$ (2). Komplex (1) bol pripravený s kyselinou tolfenámovou a komplex (2) s kyselinou mefenámovou. V oboch prípadoch sa centrálny atóm nachádza v tetragonálno-bipyramidálnom obklopení, anióny kyselín sa koordinujú asymetricky bidentátne chelátovo na centrálny atóm a N-donorový ligand sa viaže monodentátne atómom dusíka. Tretiemu komplexu s kyselinou N-(3-chlorofenyl)antranilovou sa na základe elementárnej analýzy predpokladá zloženie $[Cu(N\text{-phenantr})_2(4\text{-pyme})_2]$ (3). Niektoré polykryštalické vzorky boli podrobené aj práškovej difrakčnej analýze, na základe ktorej vieme overiť fázovú čistotu daných vzoriek.

Okrem tuhej fázy sme sa zamerali aj na štúdium biologických vlastností, a to konkrétne na interakciu komplexov (1)-(3) s CT DNA (Calf Thymus). Merania boli vykonané pomocou UV/VIS spektroskopie a viskozimetrie. UV/VIS spektrá komplexov boli namerané v prítomnosti zvyšujúceho sa množstva CT DNA. Konštantu viazania K_b komplexov sme určili z Wolfe-Shimerovej rovnice. Hodnoty konštanty K_b sú rádovo $\sim 10^6\ M^{-1}$, čo predstavuje o niečo vyššie hodnoty konštanty viazania K_b ako pre typický interkalátor etídiumbromid ($K_b = 1.23\times10^5\ M^{-1}$). Počas viskozimetrických meraní bola viskozita roztoku DNA (10^{-4} M) meraná v prítomnosti zvyšujúceho sa množstva daných komplexných zlúčenín. Výsledky meraní reprezentuje grafická závislosť relatívnej viskozity CT

DNA $(\eta/\eta_o)^{1/3}$ v tlmivom roztoku v prítomnosti komplexov (1)-(3) pri zvyšujúcich sa množstvách r (r =[komplex]/[DNA]). V prípade komplexov (1)-(3) dochádza k nárastu viskozity DNA v prítomnosti zvyšujúcich sa množstiev komplexov, čo by sme mohli priradiť k existencii interkalácie medzi DNA a komplexnými zlúčeninami. [5]

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou grantu VEGA 1/0639/18 a APVV-18-0016.

Literatúra

[1] ĎURAČKOVÁ, Z. Voľné radikály a antioxidanty v medicíne. Slovak Academic Press. Bratislava 1998

[2] TOLIA, C. et al. Copper (II) interacting with the non-steroidal antiinflammatory drug flufenamic acid: Structure, antioxidant activity and binding to DNA and albumins. Journal of Inorganic Biochemistry. ISSN 0162-0134, 2013, vol. 123, s. 53-65

[3] OGODO, U. P. et al. (2019). Synthesis and characterization of Cu (II) complexes of salicylate ligands. Journal of Applied Sciences and Environmental Management. 2019, vol. 22(12), s. 1961- 1964. doi:10.4314/jasem.v22i12.15

[4] MATHAMMAL, R. et al. Molecular Structure, NMR, HOMO, LUMO, and Vibrational Analysis of O-Anisic Acid and Anisic Acid Based on DFT Calculations. Journal of Spectroscopy, 2013, s. 1–18. doi:10.1155/2013/171735

[5] JOZEFÍKOVÁ, F. et al. Novel copper(II) complexes with fenamates and isonicotinamide: structure and properties, interaction with DNA and serum albumin. New Journal of Chemistry. 2020, 44, 12827, doi:10.1039/D0NJ02007A

COLLOIDAL SYNTHESIS OF GOLD AND SILVER NANOCRYSTALS FOR STUDIES OF ANTIMICROBIAL ACTIVITY

Ivana Božeková, Milan Sýkora

Laboratory for Advanced Materials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Ilkovicova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia

bozekova7@uniba.sk

Introduction. Colloidal metal nanocrystals (NCs) are inorganic nanoparticles with sizes less than hundred nanometers, consisting of metalic cores stabilized by a layer of surface bound organic ligands (Fig. 1). An important characteristic of NCs is that their optical properties, chemical reactivity vary not only with their chemical composition, but also with their size and shape. This tunability of properties can be exploited in variety of applications ranging from electronics to medicine. Previous studies show that Au and Ag NCs in the size range <50 nm show activity as an effective antimicrobial agents. However, systematic studies of how the antimicrobial activity depends on the size and shape of NCs are limited. An essential first step towards such studies is preparation of NCs of various sizes, with narrow size-and shape dispersions, followed by an investigation of their stability in biological growth media. Herein, we describe preparation of aqueous Au and Ag NCs with well-defined sizes by reduction of Au and Ag salts with strong reducing agents in aqueous media and the results of our testing the stability of the prepared NCs with respect to aggregation in biological growth media.

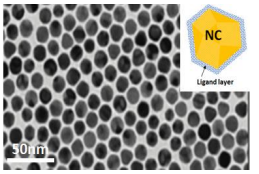


Figure 1. TEM image of Au NCs [1]. Inset shows schematic depiction of a colloidal NC.

Experimental section. The NCs were prepared by high-temperature crystallization from aqueous solutions, via reduction of tetrachloroauric acid ($HAuCl_4$) and silver nitrate ($AgNO_3$) following the procedures described first by Turkevich [2] and further developed by Frens [3] (Fig. 2). The materials used were obtained from different contractors (SC 99.5% Glentham; TA 99.5% and HCl 35% Centralchem; K_2CO_3 99% and $AuCl_3$ 99% Sigma Aldrich; $AgNO_3$ 99% VWR) and used without further purification. The pH of the reaction mixture was monitored using pH meter 50 VioLab DHS. The absorption spectra of NCs were collected on diode-array spectrometer Agilent 8453. The biological growth media were obtained from Slovak Medical University and refrigerated until use. The stability of the NCs with respect to aggregation was evaluated by comparison of the turbidity (absorption spectra) of the NCs in water solution (control) and appropriate growth medium.

Results and discussion. The list of Au and Ag NCs prepared in this work, following the procedure described in previous section, is included in Table 1. The sizes of the prepared NCs

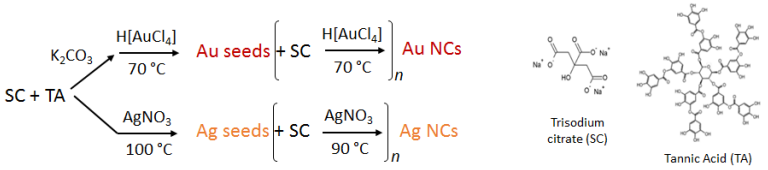


Figure 2. Reaction scheme for preparation of Au and Ag NCs [4, 5].

were determined with the use of calibration curves constructed from literature data [4,5], by correlating the position of the NC absorption peak and its size determined by transmission electron microscopy (TEM). The calibration data were fit with a polynomial function. The size dispersion of the NCs was estimated using similar approach.

Table. 1. An overview of prepared Au and Ag NCs with size range from 4 – 24 nm.

Au sample	Abs_{max} [nm]	NC size [nm]	Ag sample	Abs_{max} [nm]	NC size [nm]
Au Seeds 15	504,5	3,6±0,2	Ag NPs 21	400,0	15,1±0,8
Au Seeds 19	506,5	4,5±0,2	Ag NPs 18	404,0	20,6±1,0
Au NPA 150	509,0	5,1±0,3	Ag NPs 26	404,5	21,2±1,1
Au NPA 152	511,0	6,1±0,3	Ag NPs 34	405	21,7±1,1
Au NPA 156	515,0	7,9±0,4	Ag NPs 36	405,5	22,2±1,1
Au NPA 158	517,0	10,5±0,5	Ag NPs 4	406,5	23,1±1,2
Au NPA 159	517,5	11,3±0,6	Ag NPs 6	407	23,5±1,2
Au NPA 163	518,5	17,0±0,9	Ag NPs 9	408	24,0±1,2
Au NPA 165	519,0	18,7±0,9			
Au NPA 166	520,0	21,5±1,1			

The absorption spectra of Au and Ag NCs are characterized by a distinct absorption peak (called surface plasmon resonance) in the UV-VIS region, typically in the 400-600 nm region. The exaxt position of the peak is dependent on the NC size (see e.g., Table 1). In the case of NC aggregation the peak shifts to higher wavelengths and broadens dramatically. In Fig. 5. are shown absorption spectra of (a) Ag NCs (24 nm) and (b) Au NCs (21.5 nm) in the aqueous solution they were synthesized in and in biological growth medium DMEM (Dulbecco′s Modified Eagle′s Medium). We find that in the DMEM both NCs retain their distinct absorption peak, which is not broadened or shifted to higher wavelengths. A small observed shift to lower wavelengths is attributed to a difference in dielectric properties of the DMEM compared to water. Similar studies were performed for other sizes of Au and Ag NCs in multiple other growth media, with similar results.

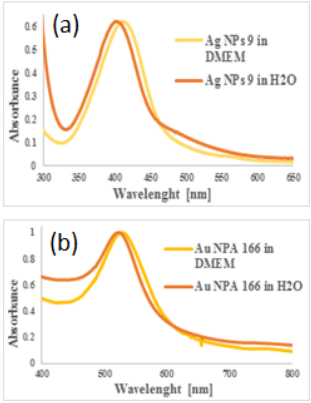


Figure 3. Comparison of the absorption spectra of (a) Ag NCs and (b) Au NCs in DMEM biological growth medium and in water.

Conclusions. We synthesized series of Au and Ag NCs with sizes ~3-24 nm. We investigated the stability of the prepared NCs with respect to aggregation in various biological growth media. Our results indicate that the Au and Ag NCs in this size regime retain their solubility in all studied media and are thus suitable for studies of anti-microbial activity.

Acknowledgements. This work was supported by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No. 810701 and by UK grant No. UK/425/2021.

References

[1] Ranoszek-Soliwoda, K.; Tomaszewska, E.; Socha, E.; J Nanopart Res. **2017**, 19, 273.
[2] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Discuss. Faraday Soc. **1951**, 11, 55.
[3] Frens, G. Nature, Phys. Sci. **1973**, 241, 20−22.
[4] Bastús N. G., Piella J., Puntes V. Chem. Mater. **2016**, 28, 1066-1075.
[5] Bastús N. G., Merkoçi F., Piella J., et al. Chem. Mater. **2014**, 26, 2836-2846.

PHOTO-INDUCED DEGRADATION OF PSYCHOACTIVE SUBSTANCE BY Ce-TiO_2 NANOTUBE LAYERS

Sridhar Gowrisankaran[a,*], Guru Karthikeyan Thirunavukkarasu[a], Tomas Roch[b], Martin Motola[a], Gustav Plesch[a], Olivier Monfort[a]

[a]Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Ilkovicova 6, Mlynska Dolina, 842 15 Bratislava, Slovakia.

[b]Department of Experimental Physics, Faculty of Mathematics Physics and Informatics, Comenius University in Bratislava, Mlynska Dolina, 842 48 Bratislava, Slovakia.

gowrisankaran1@uniba.sk

Abstract:

The photo-induced degradation of caffeine (CAF), a psychoactive substance, was studied using Ce surface-modified TiO_2 nanotube layers (Ce-TNT) which were prepared by electrochemical anodization followed by surface modification using spin-coating technique. The structural, compositional and optical properties of Ce-TNT were investigated by SEM, XRD and DRS, respectively. The degradation of CAF was performed using both photocatalysis and photo-Fenton process under UVA light, and degradation extent of about 40% was obtained after 2 hours.

Introduction:

Caffeine is a psychoactive substance which is often detected in the natural environment. Indeed, the consumption of caffeine is partially metabolized by humans, thus being accumulated in wastewaters where conventional treatments are not enough efficient to remove this psychoactive substance[1]. Therefore, advanced oxidation processes (AOPs) are currently investigated as viable alternative treatment of wastewaters from municipalities, hospitals and industries. Among AOPs, photocatalysis and photo-Fenton are promising since it could involve the use of solar light in the presence of photoactivable materials to activate degradation process of organic pollutants through hydroxyl radicals ($HO^{\bullet}$), a very reactive and oxidative species[2]. As photoactive materials, TiO_2 is still one of the most efficient one, but modification is required is required to increase the degradation efficiency of organic aqueous pollutants[5].

Experimental:

TNT were synthesized using electrochemical anodization technique according to procedure reported in previous work[3]. The as-prepared TNT are then sonicated in isopropanol and then dried and annealed in air at 450°C for 2 h. Ce-TNT are prepared by spin-coating of 100 µL of 10 µM $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ methanol solution at 500 rpm for 3 min. Subsequently, Ce-TNT are annealed at 450°C in the air for 2 h.

XRD, SEM and DRS were performed using PANalytical X-ray diffractometer, Tescan Lyra III scanning electron microscope and Ocean Optics spectrometer to investigate the crystalline phase composition, surface morphology and optical bandgap, respectively.

Photocatalytic experiment was performed in 20 ppm CAF solution (pH = 3) in the presence of 1.5 cm x 1.5 cm Ce-TNT under UVA light (1.3 mW/cm²). Samples were taken off at fixed interval and degradation extents were calculated using UV-visible spectrophotometer to follow CAF absorbance

at 272 nm. Photocatalysis combined with photo-Fenton process was performed similarly, but with addition of H_2O_2 (5 mM).

Result and Discussions:

The XRD patterns of Ce-TNT show the presence of crystalline TiO_2 anatase phase while the optical band gap which is calculated by DRS, is 3.2 eV. The SEM images revealed the 1D surface morphology of Ce-TNT with a tube length and diameter is about 14 µm and 122 nm, respectively.

The photocatalytic degradation of CAF exhibited about 25% removal after 2h while the combination photocatalysis with photo-Fenton leads to an increase until almost 40% (Figure 1). By looking at shorter irradiation time, a potential synergy between the two photo-induced process is observed.

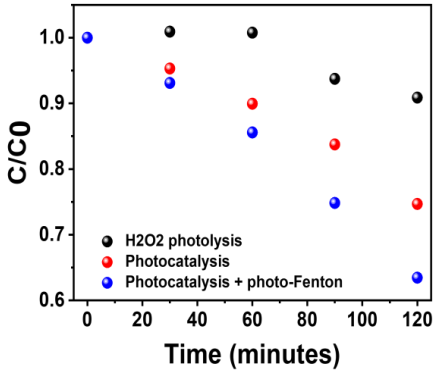


Figure 1. Degradation curves of caffeine using different photoinduced processes.

Conclusion:

Ce surface modified TiO_2 nanotube layers is a promising photoactive material to further investigated since the potential synergy between photocatalysis and photo-Fenton led to higher degradation extent of CAF in water.

Acknowledgement:

Authors acknowledge Dr. Satrapinskyy and Dr. Gregus for their expertise in SEM and DRS analyses.

Literature:

[1] Buerge, I. J.; Poiger, T.; Müller, M. D.; Buser, H.-R. Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37* (4), 691–700.

[2] Thirunavukkarasu, G. K.; Monfort, O.; Motola, M.; Motlochová, M.; Gregor, M.; Roch, T.; Čaplovicová, M.; Lavrikova, A. Y.; Hensel, K.; Brezová, V.; Jerigová, M.; Šubrt, J.; Plesch, G. Ce Ion Surface-Modified TiO2 Aerogel Powders: A Comprehensive Study of Their Excellent Photocatalytic Efficiency in Organic Pollutant Removal. *New J. Chem.* **2021**, *45* (9), 4174–4184.

[3] Motola, M.; Čaplovičová, M.; Krbal, M.; Sopha, H.; Thirunavukkarasu, G. K.; Gregor, M.; Plesch, G.; Macak, J. M. Ti3+ Doped Anodic Single-Wall TiO2 Nanotubes as Highly Efficient Photocatalyst. *Electrochimica Acta* **2020**, *331*, 135374.

ŠTVORJADROVÉ KOMPLEXY NI(II) S *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

Už v roku 1872 pripravil Hobrecker prvý derivát benzimidazolu [1]. V priebehu nasledujúcich rokov aktívneho výskumu sa benzimidazol a jeho deriváty stali dôležitými heterocyklickými systémami, nakoľko zlúčeniny obsahujúce benzimidazolové jadro vykazujú široké spektrum pozitívnych vlastností v oblasti biologickej aktivity proti veľkému množstvu patogénov, ale aj fyzickým poruchám [2]. Koordinačné zlúčeniny prechodných kovov s benzimidazolovými ligandami majú svoje miesto aj v magnetochémii. Konkrétne v prípade nikelnatých komplexných zlúčenín sa zistilo, že môžu vykazovať jednomolekulový magnetizmus, a to hlavne štvorjadrové komplexy Ni_4O_4 kubánového typu [3], čo bolo motiváciou pre vznik tejto práce.

Nami vybraný ligand, 2-hydroxymetylbenzimidazol (H_2L) bol pripravený modifikovanou Phillipsovou metódou, ktorá predstavuje kondenzačnú reakciu *o*-fenyléndiamínu s kyselinou glykolovou. Následne bolo pripravených šesť štvorjadrových komplexov $[Ni_4(HL)_4(Ac)_2(N_3)_2(H_2O)_2]\cdot 5H_2O$ (**I**), $[Ni_4(HL)_4(N_3)_4(MeOH)_4]\cdot 4MeOH$ (**II**), $[Ni_4(HL)_4(Mr)_2(N_3)_2(H_2O)_2]$ (**III**), $[Ni_4(HL)_4(Ac)_2(NO_2)(H_2O)_3]NO_2\cdot 8H_2O$ (**IV**), $[Ni_4(HL)_4(Ac)_2(NO_2)_2(MeOH)_2]\cdot MeOH$ (**V**), $[Ni_4(HL)_4(Ac)_2(NO_2)_2(EtOH)_2]\cdot H_2O\cdot EtOH$ (**VI**).

Komplexy **I – VI** boli ďalej charakterizované RTG štruktúrnou analýzou, pričom táto štúdia ukázala, že 2-hydroxymetylbenzimidazol (H_2L) je typickým *N,O*-donorovým chelátovým ligandom s potenciálom vytvárať štvorjadrové komplexy Ni_4O_4 kubánového typu v závislosti od zdroja nikelnatých katiónov, použitých jednoduchých anorganických solí a vhodného rozpúšťadla.

Tento príspevok vznikol s podporou projektov APVV-16-0039, APVV-19-0087, VEGA 1/0639/18, APVV-18-0016, VEGA 1/0125/18, APVV-18-0197.

Literatúra

[1] Anand, K.; Wakode, S. IJCS 2017, 5, 350-362.
[2] Bansal Y.; Om S. Bioorganic & Medicinal Chemistry 2012, 20, 6208-3236.
[3] Moragues-Canovas, M.; Helliwell, M.; Ricard, L.; Riviere, E.; Wernsdorfer, E.; Brechin, E.; Mallah, T. Eur. J. Inorg. Chem. **2004**, 2219-2222.

Biochémia a mikrobiológia

INOVATÍVNE PRÍSTUPY HODNOTENIA BIOKOMPATIBILITY ZDRAVOTNÍCKYCH POMÔCOK: PRAKTICKÉ SKÚSENOSTI S IMPLEMENTÁCIOU TESTU CYTOTOXICITY NA MYŠACEJ LÍNII BALB 3T3 (ISO 10993-5)

Júlia Kubalcová[1], Peter Pôbiš[2], Helena Kandarova[1,2]

1 Ústav biochémie a mikrobiológie, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
2 Ústav experimentálnej farmakológie a toxikológie, CEM SAV, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

kubalcova.julia@gmail.com

Hodnoteniu biokompatibility zdravotníckych pomôcok na zvieratách a v klinických testoch na ľudských dobrovoľníkoch (t.j. *in vivo*) predchádza séria povinných *in vitro* metód definovaných v ISO 10993-5. Tieto in vitro testy môžu indikovať nežiadúce uvoľnenie xenobiotík zo zdravotníckych pomôcok (ZP). Jedným z najčastejšie používaných testov pre sledovanie tohto efektu je test absorpcie neutrálnej červene (Netural red uptake - NRU) na myšacích fibroblastoch línie 3T3.

Vysoká citlivosť a nízke náklady testu boli dôvodom pre zavedenie tejto metódy aj v iných regulačných oblastiach (napr. TG 432 OECD pre hodnotenie fototoxicity, alebo ako skríning akútnej orálnej toxicity chemických látok). Test popísaný v ISO 10993-5 je založený na použití imortalizovanej fibroblastovej bunkovej línie získanej z embrya albinotických myší a poskytuje kvantitatívny odhad životaschopných buniek v kultúre po vystavení extraktom zo zdravotníckych pomôcok. V teste sa zisťuje schopnosť buniek ovplyvnených testovanou látkou, alebo extraktom zo ZP absorbovať neutrálnu červeň (neutral red, NR) do lyzozómov. NR je farbivo, ktoré preniká do bunkových membrán a akumuluje sa najmä v lyzozómoch. Poškodené bunky túto schopnosť strácajú. Nahromadené farbivo sa extrahuje z buniek zmesou etanolu, kyseliny octovej a vody a jeho intenzita sa meria spektrofotometricky pri 540 nm [1].

Hoci je test pomerne dobre opísaný v literatúre, pri zavádzaní tejto metódy v laboratóriách sa zvyčajne vyskytujú niektoré technické ťažkosti. Patria sem nasledujúce problémy: nízka optická hustota (OD < 0,3), kryštalizácia farbiva a vysoké pozadie, pomalý rast buniek, netypická štruktúra buniek a malé lyzozómy, postupná senescencia kultúry a zvyšujúca sa citlivosť na svetlo, problém s absorpciou farbiva spojený s kolísaním pH a osmolarity atď. Niektoré z týchto fenoménov sme mali možnosť pozorovať aj v pilotných experimentoch s touto metódou.

Po optimalizácii podmienok testu sme zhodnotili pomocou tejto metódy niekoľko očných roztokov, z ktorých časť bola klasifikovaná ako ZP a časť ako oftalmologiká (liečivá). V teste sme zhodnotili aj experimentálne liečivo Cermtirestat vyvíjané na CEM SAV.

Výsledky korešpondovali s informáciami, ktoré boli o týchto liečivách známe z klinických testov. Presvedčili sme sa, že táto metóda môže slúžiť ako dôveryhodný a relevantný skríningový test pred skúšaním na pokusných zvieratách alebo v klinických štúdiách na dobrovoľníkoch. Prezentácia zhrnie praktické skúsenosti získané počas zavedenia tohto testu v laboratóriách CEM SAV, a rady, ako odstrániť prípadné technické ťažkosti.

Poďakovanie: Tento výskum bol podporený projektmi **APVV-19-0591, DS-FR-19-0048 a VEGA 2/0153/20** v súvislosti s hodnotením biokompatibility zdravotníckych pomôcok a inovatívnych biomateriálov in vitro.

Literatúra

[1] ISO 10993-5:2009, Biological evaluation of medical devices — Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity. R**ev. 2017**. 34p

VZŤAH LIPIDOV A KYSELINY VALPROOVEJ K FUNKCII P-GLYKOPROTEÍNU

Viktória Pecníková, Mária Balážová

Ústav biochémie a genetiky živočíchov, Centrum biovied SAV, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava IV

xpecnikova@stuba.sk

Viacliekovú rezistencia (MDR, *multidrugs resistance*) je na molekulárnej úrovni charakterizovaná ako schopnosť buniek odolávať účinku látok s rôznou štruktúrou a s rôznym mechanizmom účinku. MDR je väčšinou spôsobená nadexpresiou membránového transportéra P-glykoproteínu (P-gp). V nádorových bunkách spôsobuje pokles intracelulárneho obsahu liečiv, čím sa znižuje cytotoxicita protinádorových liekov (Krishna a Mayer, 2000). S MDR sú úzko spojené aj lipidy. Zmena kompozície lipidovej membrány zohráva dôležitú úlohu pri signalizácii, funkcii proteínov a pri iniciácii a regulácii apoptózy buniek (Phillips a kol., 2009). MDR je sprevádzaná zmenami v zložení membrán buniek, čím sa membrány rezistentných buniek na liečivo stávajú úplne odlišné ako membrány buniek na liečivo citlivé. Tieto rozdiely spôsobujú zmenu zakrivenia membrány, jej tekutosti a priepustnosti (Peetla a kol.,2013).

P-glykoproteín je membránový proteín, ktorý reguluje prechod látok do vnútra bunky. Je kódovaný génom *MDR1* (Chen a kol., 1986) a patrí medzi ABC (ATP *Binding Cassette*) transportéry, ktoré sú závislé od lipidovej kompozície membrán (Hano a kol., 2018). Je to integrálny membránový proteín s 12 transmembránovými doménami, ktoré sú usporiadané do polovíc tvorených šiestimi transmembránovými α-helixmi a väzbového miesta pre ATP (Breier a kol., 2013). P-gp sa pred zabudovaním do plazmatickej membrány syntetizuje na drsnom endoplazmatickom retikule a stáva sa zrelým proteínom glykozyláciou v Golgiho aparáte (Greer a Ivey, 2007). Zabudovaný zrelý P-gp odčerpáva substráty z intracelulárneho prostredia a prenáša ich do extracelulárneho priestoru. Substráty samovoľne prechádzajú do membrány, kde sa nachádza transmembránová doména P-gp s miestom nazývaným *drug-binding pocket* (vrecko, ktoré viaže liečivo). Ak má daný substrát afinitu k tomuto miestu, naviaže sa, vyvolá premenu ATP na ADP+P_i a molekula P-gp sa otočí o 90°. Takto otočený P-gp potom dokáže uvoľniť substrát do intracelulárneho priestoru (Aller a kol., 2009).

Zvýšená expresia P-gp môže nastať ako dôsledok pôsobenia niektorých xenobiotík. Mnohé z týchto látok koaktivujú expresiu enzýmov metabolizujúcich liečivá ako napríklad cytochróm P450 (Eyal a kol., 2006). Cytochróm P450 (CYP) je proteín, ktorý obsahuje 400-500 aminokyselinových zvyškov. Aktívne miesto CYP obsahuje Fe^{3+}, ktorý je viazaný na proteín cez cysteín tiolátový ligand (Ortiz de Montellano a de Voss, 2005). Hlavným mechanizmom metabolizmu liečiv je inhibícia enzýmu CYP, ktorá spočíva v súperení o aktívne miesto enzýmu s inými liečivami. Inhibícia enzýmu zhoršuje biotransformáciu všetkých klinicky používaných liekov vrátane niektorých protirakovinových látok, čo vedie k zvýšeniu koncentrácie liečiva. Takouto inhibíciou je ovplyvnený terapeutický výsledok liečby a zníži sa pravdepodobnosť nežiadúcich účinkov (Kumar a kol., 2012).

V tejto štúdii sme ako modelový organizmus použili bunky myšacej leukemickej línie L1210 a to v troch variantoch. S bunky sú parentálne bunky tejto línie, citlivé na cytostatiká, ktoré neexprimujú P-gp. T bunky sú získané z buniek S transfekciou pomocou plazmidu kódujúceho ľudský P-gp. R bunky majú zvýšenú expresiu P-gp, ktorá bola dosiahnutá adaptáciou buniek S na vinkristín. Vzhľadom na to, že MDR je charakteristická zmenou zloženia membrány, snažili sme sa zistiť ku akým zmenám v jednotlivých bunkách dochádza. Prvým cieľom práce bolo stanovenie množstva jednotlivých fosfolipidov v membránach buniek. V membránach buniek, ktoré nadexprimujú P-gp

sme pozorovali pokles fosfatidylcholínu (PC) a nárast fosfatidyletanolamínu (PE) v porovnaní s S bunkami. Keďže obsah PC je v rezistentných bunkách výrazne nižší ako obsah tohto lipidu v S bunkách, je pravdepodobné, že zmenený pomer PC a PE vedie k zmene fluidity a zakrivenia membrány, ktorá je potrebná pre zachovanie špecifických vlastností membrány obsahujúcej vysoké množstvo P-gp. Separáciou lipidov pomocou tenko vrstvovej chromatografie sme okrem zníženia obsahu PC a navýšenia PE pozorovali aj akumuláciu lyzofosfatidylcholínu (LPC). Zaujímalo nás, či v našich bunkách vzniká LPC z PC pomocou enzýmu fosfolipázy A_2. Využili sme na to metódu *in vitro* stanovenie aktivity fosfolipázy A_2, ktorá je založená na kvantifikácii degradačných produktov fluorescenčne značeného substrátu NBD-PC po jeho inkubácii s homogenátmi modelových buniek. Zistili sme, že v bunkách s nadexprimovaným P-gp je aktivita tohto enzýmu vyššia ako v S bunkách. LPC je čoraz viac uznávaný ako kľúčový marker spojený s kardiovaskulárnymi a neurodegeneratívnymi ochoreniami. Aktivuje mnohé signálne dráhy, ktoré sú potrebné v oxidatívnom strese a v zápalových reakciách. Zvýšené množstvo tohto lipidu však indukuje silné zápalové reakcie, poškodzuje integritu mitochondrií a indukuje apoptózu (Law a kol., 2019).

Vzhľadom na to, že inhibíciou cytochrómu P450 (CYP) je ovplyvnený terapeutický výsledok liečby (Kumar a kol., 2012) druhým cieľom práce bolo stanoviť viabilitu modelových buniek v prítomnosti inhibítora CYP. Známym inhibítorom CYP je kyselina valproová (VPA). V prvom rade sme stanovili vplyv VPA na viabilitu buniek. Využili sme MTT test, ktorého princípom redukcia tetrazolu v živých bunkách na fialový formazán, ktorého množstvo sa stanovuje spektrometricky. Pozorovali sme pokles viability buniek so zvyšujúcou sa koncentráciou kyseliny valproovej. Vďaka tomuto sme predpokladali, že ak budeme naše bunky inkubovať s kyselinou valproovou a vinkristínom, na ktorý sú bunky rezistentné, viabilita by mala tiež klesať. Predpokladali sme, že v prítomnosti kyseliny valproovej a vinkristínu bude viabilita rezistentných buniek výrazne nižšia. Tento predpoklad sme nepotvrdili. Zistili sme však, že naše bunky majú zvýšenú citlivosť na kyselinu valproovú a preto v budúcom skúmaní chceme bunky ovplyvňovať aj inými liečivami v prítomnosti kyseliny valproovej.

Táto záverečná práca vznikla s podporou projektov VEGA 2/0070/19 a VEGA 2/0165/18.

Literatúra

[1] Ortiz de Montellano P.R.; De Voss J.J. Springer Int. Pub. 2005; 183– 245, ISBN: 978-3-319-12108-6

[2] Kumar S., Sharma R., Roychowdhury A. Curr. Med. Chem. 2012; 19, 3605-3621.

[3] Krishna R. and Mayer L.D. Eur. J. Pharm. Sci. 2000, 4, 265-283.

[4] Phillips R., Ursell T., Wiggins P., Sens P. Nature 2009, 459, 379-385.

[5] Peetla C., Vijayaraghavalu S., Labhasetwar V. Adv. Drug Deliv. Rev. 2013, 65. 1686-1698.

[6] Chen C.J., Chin J.E., Ueda K., Clark D.P., Pastan I., Gottesman M.M., Roninson I.B. Cell 1986, 47, 381-389.

[7] Hano M., Tomášová L., Šereš M., Pavlíková L., Breier A., Sulová Z.: Molecules 2018, 23, 337.

[8] Breier A., Gibalova L., Seres M., Barancik M., Sulova Z. Agents Med. Chem. 2013, 13, 159-170.

[9] Greer D.A., Ivey S. Biochim. Biophys. Acta 2007, 1770, 1275-1282.

[10] Aller S.G., Yu J., Ward A., Weng Y., Chittaboina S., Zhuo R., Harrell P.M., Trinh Y.T., Zhang Q., Urbatsch I.L., Chang G. Science 2009, 323, 1718-1722.

[11] Law S.H., Chan M.L., Marathe G.K., Parveen F., Chen C.H., Ke L.Y. Int J Mol Sci 2019, 20, 1149.

[12] Eyal S., Lamb J.G., Smith-Yockman M., Yagen B., Fibach E., Altschuler Y., White H.S., Bialer M. Br J Pharmacol. 2006, 149, 250-60.

ALTERATIONS OF GLUCOSE METABOLISM AFTER PILOCARPINE INDUCED STATUS EPILEPTICUS IN IMMATURE RATS

Sonam Kapoor[1,2], Lucia Rackova[1], Jan Svoboda[2], David Kala[2], Jakub Otahal[2], Zuzana Brnoliakova[1]

[1]Institute of Experimental Pharmacology and Toxicology, Center of Experimental Medicine, Slovak Academy of Sciences, Dubravska cesta 9, 841 04 Bratislava, SR; [2]Institute of Physiology, [2]Czech Academy of Sciences, Videnska 1083, 142 20 Prague, CR;

sonam.kapoor@savba.sk

Introduction

Perinatal hypoxia ischemic insult (HII) is a fatal paediatric neurologic condition that occurs because of the serious birth complications in new-borns [1]. In surviving infants, hypoxia-ischemia develops neurological sequelae later in the life as a long-term devastating consequence such as cerebral palsy, epilepsy, developmental delay, cognitive impairment, and behavioral disorders [2]. There are limited diagnostic and therapeutic approaches, thus it's a socio-economic burden. Altered glucose metabolism has been found in various neuropsychiatric diseases including stroke, depression, Alzheimer's disease, or ischemia [3, 4]. The aim of our study was to evaluate the cluster of metabolic biomarkers related to glucose disturbances within the physiological state in lithium-pilocarpine (Pilo) induced statuts epilepticus (SE) of immature rats.

Methods

To induce Pilo SE, male Wistar rat pups were pretreated with lithium chloride (127 mg/kg, n=11) on the 11th postnatal day. After 24 hours, the lithium pre-treated pups were administered either with Pilocarpine i.p. (35 mg /kg b.w., n=6) or saline (0,9% NaCl, n=5) in control group. On the 19th postnatal day, serum was collected [5]. The blood serum samples were analyzed by magnetic bead-based multiplex sandwich immunoassays Bio-Plex Pro Rat Diabetic Assays (Bio-Rad Laboratories, Inc., US) on the Bio-Plex 200 System instrument equipped with Bio-Plex Manager Software´s version. 6.1.0.727. The group of evaluated metabolites consisted of ghrelin, glucagon-like peptide 1 (GLP-1), glucagon, leptin and plasmino-gen activator inhibitor-1 (PAI-1). The data were statistically evaluated using Sigma plot Software. One-way analysis of variance (ANOVA) was used to evaluate the difference among all experimental groups (using the Bonferroni multiple comparison test). The level of $p < 0.05$ was considered as statistically significant difference. Data are expressed as means ± SEM.

Results and Discussion

We observed the significant changes in cluster of five metabolites measured in Pilo group vs Saline experimental group. The results are indicated in **Table 1**. There was detected significantly lower serum level of ghrelin in Pilo group compared to Saline group. Whereases, GLP-1 and Leptin serum levels were analysed significantly higher in Pilo group than Saline group. Finally, glucagon and PAI-1 serum levels were not detected in Saline group, while their serum levels witihin Pilo group were skipped up in several orders.

Table 1 The blood serum levels of analyzed biomarkers of glucose metabolism within the status epilepticus (SE) of immature rats. Saline (control group); Pilo - lithium-pilocarpine (exposed group); ND - not detected; Statistics: ANOVA One-way analysis of variance with Bonferroni multiple comparison test, compared experimental groups Pilo *vs* Saline,* $p < 0.05$ was considered as statistically significant difference, *** $p < 0.001$.

	PILO		SALINE	
	pg/mL	SEM	pg/mL	SEM
Ghrelin	633.10***	334.44	1896.09	682.72
GLP-1	5150.15***	1767.10	457.70	56.81
Glucagon	5296.98***	550.46	ND	-
Leptin	1841.80***	255.08	313.34	63.83
PAI-1	199.94***	12.15	ND	-

Our data indicates, in accordance with published data, that status epilepticus leads to significant alterations in glucose metabolism regulation in immature rats [6-10]. The role of these changes is not well understood, although several mechanisms interacting with seizures, such as anticovulsant effect of ghrelin, has been identified [11].

Conclusions

In conclusion, our data indicates an important role of systemic glucose metabolism regulation and suggests its importance in epileptogenesis. Interaction with glucose metabolism thus represents a potential pharmacological target in acquired epilepsy.

Acknowledgement

This study was supported by grants: EU project ITMS2014+313021Y920, APVV-18-0336 and VEGA 2/0104/21.

Literature

[1] Lai M.; Yang S. Animal Models of Human Pathology. **2011**, Article 609813
[2] Hagberg H.; Edwards D.; Groenendaal F. Neurobio of Disease. **2016**, 92,102–112
[3] Farooqui A.; Farooqui T.; Panza F.; Frisardi V. Cell. and Mol. Life Sci. **2021**, 69, 741–762
[4] Spinelli M; Fusco S; Grassi C. Front. Neurosci. **2019**, 13 Article 788
[5] Folbergrová J.; Ješina P; Otahal J. Front. Neurosci. **2021**,15, Article. 634378
[6] Spencer JS.; Alyson A.; Miller AA.; Andrews Z. Brain Sci. **2013**, 3, 344-359
[7] Yesilirmak DC.; S, Bekir.; Ergur U.;Tugyan K.; Ozbal S.; Guclu S.; Duman N,; Ozkan H. The Journal of Maternal-Fetal & Neonatal Medicine. **2012**, 25- 2
[8] Miralles RE.; Lodha A.; Perlman M. Biochimica et Biophysica Acta 1792. **2009**, 401–408
[9] Grieco M.; Giorgi A.; Gentile MC.; D'Erme M.; Morano S.; Maras B.; Filardi T. Front. Neurosci. **2019,** 13, Article 1112
[10] Yang D.; Nemkul N.; Shereen A.; Jone A.; Dunn R.; Lawrence D.; Lindquist D.; Kuan C-Y. Journal of Neuro. **2009**, 29, 8669-8674
[11] Portelli J.; Michotte Y.; Smolders I. Epilepsia. **2012**, 53, 4: 585–595

SLEDOVANIE ÚČINKU MHGF-68 NA REPRODUKČNÚ SCHOPNOSŤ SFÉROIDOV KLONOGÉNNYM TESTOM

Veronika Hrabovská[1], Marcel Jurák[1], Miriam Zrastáková[1], Martina Labudová[2], Eva Nováková[1,2], Miroslava Šupolíková[1]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecka Fakulta, KatedraMikrobiológie a virológie, Ilkovičová 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,Slovenská republika

[2]Slovenská akadémia vied, Biomedicínske centrum, Virologický ústav, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, Slovenská republika

veronika1.hrabovska@gmail.com / hrabovska32@uniba.sk

Úvod

Trojdimenzionálne bunkové kultúry predstavujú správnu štruktúrnu architektúru a funkciu normálnych tkanív alebo nádorov *in vitro*, napodobňovaním zásadných vlastností prostredia *in vivo*, vrátane interakcií bunka-bunka a bunka-extracelulárna matrix [1]. Sféroidy sú v súčasnosti najatraktívnejším 3D modelom na produkciu jednotných reprodukovateľných bunkových štruktúr [2]. Sféroidy sa využívajú pri testovaní liečiv a nanočastíc, a práve z tohto dôvodu sú dôležitým nástrojom v onkológii a diagnostike nádorových ochorení [1, 4]. MHGF-68 sú biologicky aktívne látky, asociované s myším herpetickým vírusom, a svojimi vlastnosťami sa podobajú bunkovým rastovým faktorom. Boli pripravené kultiváciou bunkovej línie BHK-21, infikovanej MHV-68 o multiplicite infekcie (MOI) 0,01 pri teplote 41 °C [3].

Cieľom nášho pilotného experimentálneho výskumu bolo sledovanie účinku frakcií MHGF-68-1/5 a MHGF-68-1/8 na bunkovú proliferáciu na sféroidoch pripravených z nádorových bunkových línií Hepa1c1c7 a H2, a nenádorovej bunkovej línie NIH-3T3. Reprodukčnú schopnosť sféroidov sme overili klonogénnym testom.

Experimentálna časť

Príprava sféroidov metódou liquid overlay. Na vytvorenie sféroidu sme použili 96-jamkovú platničku, ktorú sme pokryli neadhezívnym substrátom - v našom prípade sme použili 1% roztok agarózy (1g agaróza, 100 ml fyziologický roztok PBS). Do každej jamky sme pridali 200 µl roztoku agarózy, ktorý je nutné po pár sekundách odobrať, aby sa nám vytvorila tenká agarózová vrstva. Následne sme na 96-jamkovú platničku založili bunkové línie Hepa1c1c7, H2 a NIH-3T3, v počte 5 000 buniek na jamku, v objeme 200 µl rastového média obohateného o 7% FCS. Tri dni sme bunky inkubovali v termostate pri 37 °C a 5% CO_2.

Testovanie bioaktívnych látok MHGF-68 na sféroidoch. Po vytvorení sféroidov sme začali s pridávaním vybraných frakcií MHGF-68-1/5 a MHGF-68-1/8, ktoré sme riedili v pomere 1:100 v DMEM. Ako negatívnu kontrolu sme použili PBS. Vybrané frakcie sme pridávali každý druhý deň v pravidených intervaloch takým spôsobom, že sme z jamky odobrali 100 µl média a pridali 100 µl nariedenej frakcie, a v každom intervale sme sféroidy pozorovali pod mikroskopom pri 5-násobnom zväčšení a merali veľkosť v pixeloch programom ImageJ.

Sledovanie reprodukčnej schopnosti sféroidov klonogénnym testom. Pripravené sféroidy sme z 96-jamkovej platničky preniesli aj s médiom do mikroskúmaviek a dali centrifugovať pri 800 rpm na 3 minúty. Následne sme odsali médium a sféroidy premyli PBS (150 µl) a následne sme

pridali 50 µl trypsínu. Nechali sme kultivovať 20 minút v termostate pri 37 °C a 5% CO_2. Po kultivácii sme do jednotlivých mikroskúmaviek pridali 150 µl rastového média a rozsuspendovali. Následne sme bunky spočítali a založili na 24-jamkovú platničku po 1 000 buniek na jamku do 1 ml rastového média a nechali rásť 10 dní v termostate pri 37 °C a 5% CO_2. Po kultivácii sme z každej jamky odobrali kultivačné médium, bunky premyli PBS a farbili Coomasie briliant blue v 70%-nom etanole. Po 5 minútach sme platničku prepláchli pod tečúcou vodou. Vzniknuté kolónie sme počítali v programe ImageJ.

Výsledky

Nenádorová bunková linia NIH-3T3 tvorila kompaktné a guľaté sféroidy. Po 5 dňoch opracovania frakciou MHGF-68-1/5 sme zaznamenali spomalenie rastu sféroidov, čo by mohlo súvisieť so zníženou reprodukčnou schopnosťou sféroidov. V prípade frakcie MHGF-68-1/8 sme potvrdili zvýšenú reprodukčnú schopnosť sféroidov.

Nádorová bunková línia Hepa1c1c7 bola schopná tvoriť kompaktné, guľaté sféroidy s výrazným hypoxickým jadrom. Po 2 dňoch opracovávania frakciou MHGF-68-1/5 sme pozorovali zmenšenie plochy sféroidov a tento jav pretrvával počas celého experimentu. Sféroidy, ktoré boli opracované frakciou MHGF-68-1/8, vykazovali rovnaký rast ako sféroidy opracované PBS, v našom prípade kontrolné sféroidy. Výsledky z klonogénneho testu naznačili, že sféroidy opracované frakciou MHGF-68-1/5 si zachovali reprodukčnú schopnosť porovnateľnú s kontrolnými sféroidmi. Sféroidy opracované frakciou MHGF-68-1/8 vykazovali vyššiu reprodukčnú schopnosť overenú klonogénnym testom.

Nádorová bunková línia H2, rovnako ako Hepa1c1c7, tvorila guľaté sféroidy s hypoxickým jadrom, avšak neskôr sa stávali nepravidelnými. A výsledky z klonogénneho testu naznačili, že sféroidy opracované frakciou MHGF-68-1/8 mali nižšiu reprodukčnú schopnosť.

Záver

Na základe pilotných výsledkov z klonogénneho testu sme zistili, že reprodukčná schopnosť sféroidov pripravených z nenádorovej bunkovej línie NIH-3T3 bola po opracovaní frakciou MHGF-68-1/5 znížená, a po opracovaní frakciou MHGF-68-1/8 bola reprodukčná schopnosť sféroidov zvýšená. Sféroidy z nádorovej bunkovej línie Hepa1c1c7 po opracovaní frakciou MHGF-68-1/5 vykazovali zníženú reprodukčnú schopnosť, a po opracovaní frakciou MHGF-68-1/8 mali sféroidy zachovanú proliferáciu so zvýšenou reprodukčnou schopnosťou. Naopak sféroidy z nádorovej bunkovej línie H2 po opracovaní frakciou MHGF-68-1/8 vykazovali zníženú reprodukčnú schopnosť.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s finančnou podporou grantov VEGA 1/0061/18 a UK/240/2021.

Literatúra

[1] Koledova, Z.; 3D Cell Culture, **2017**, 1-11, ISBN 978-1-4939-7021-6.
[2] Decarli, M. C.; do Amaral, R. L. F.; dos Santos, D. P.; *et al.*; Biofabrication, **2021**, 13(3).
[3] Šupolíková, M.; Vojs Staňová, M.; Kúdelová M.; *et al.*; Acta virol, **2015**, 59(5), 418-422.
[4] Ong, Ch. S.; Zhou, X, Han, J.; *et al.*; Biotechnology Advances, **2018**, 36(2), 494-505.

CHARAKTERIZÁCIA IZOLÁTOV MYŠIEHO HERPETICKÉHO VÍRUSU (MHV-ŠUMAVA, MHV-78, MHV-68/4) POUŽITÍM VIROLOGICKÝCH A IMUNOLOGICKÝCH METÓD

Miriam Zrastáková[1], Veronika Hrabovská[1], Marcel Jurák[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;

zrastakovamiriam@gmail.com / zrastakova3@uniba.sk

Úvod

Myší herpetický vírus (MHV) bol izolovaný na Slovensku v novembri 1976 kolektívom virológov pod vedením akademika Blaškoviča z dvoch druhov drobných voľne žijúcich hlodavcov. Z druhu *Myodes glareolus* (Hrdziak hôrny) boli získané vírusy označené MHV-60, MHV-68 a MHV-72 a z druhu *Apodemus flavicollis* (Ryšavka žltohrdlá) vírusy MHV-76 a MHV-78 [1]. Neskôr sa podarilo získať ďalšie tri vírusy. Z pľúc séropozitívnej myši *Apodemus flavicollis* pochádzajúcej z územia Čiech priamo na bunkových kultúrach REF bol izolovaný vírus MHV-Šumava, na ktorých dosahoval veľmi vysoký titer [2]. Z mozgu toho istého druhu hlodavca boli izolované na Slovensku ďalšie dva vírusy, MHV-4556 a MHV-5682 [3]. V súčasnosti je MHV celosvetovo uznávaným modelom pre štúdium molekulárno-biologických a imunopatogenetických vlastností ľudských onkogénnych gamaherpesvírusov, akými sú EBV a KSHV [4, 5]. Hlavným cieľom predloženého príspevku bola charakterizácia vybraných izolátov myšieho herpetického vírusu (MHV-Šumava, MHV-78, MHV-68/4), ktoré máme u nás na katedre k dispozícii. Vírusové izoláty sme charakterizovali využitím virologických a imunologických metód (plaková titrácia, nepriama ELISA pre protilátky a bodový test/*dot assay*). Z literatúry je známe, že genóm MHV-68 (GenBank Acc.No.U97553) bol kompletne osekvenovaný v roku 1997 [8]. MHV-68 sa množí v bunkových líniách derivovaných z myšacích, kuracích, králičích, škrečích, prasacích, opičích a ľudských tkanív, na ktorých spôsobuje typický cytopatický efekt [6]. MHV-Šumava má výnimočné postavenie medzi izolátmi, restrikčné a sekvenčné analýzy odhalili u MHV-Šumave v porovnaní s MHV-68 deléciu približne 9,3 kbp na ľavom konci genómu a deléciu približne 1,5 kbp na pravom konci genómu [7]. Polypeptidový profil MHV-78 je identický s polypeptidovým profilom MHV-68 s výnimkou neprítomnosti proteínu o molekulovej hmotnosti 46 kDa [9].

Experimentálna časť

Infekcia bunkových línií MHV-68/4 a MHV-Šumava. Do kultivačnej fľašky sme založili bunkové línie BHK-21 a VERO/E6 s počtom 750 000 bb/flašku. V 1. experimente sme infikovali bunky MHV-68/4 s multiplicitou infekcie (MI) 0,01 a MI 0,1. V 2. experimente boli bunky

infikované MHV-Šumava s MI 0,1. Pôsobenie vírusu na bunky tzv. cytopatický efekt sme sledovali mikroskopicky na 3. deň po infekcii. Metódou plakovej tirácie sme stanovili titer 2,33 x 10^5 PFU/ml.

Bodový test / dot assay. Na nitrocelulózovú membránu sme nechali voľne vsiaknúť antigény, v našom prípade purifikáty (MHV-68/4, MHV-78 a MHV-Šumava) riedené 1:100 v PBS v objeme 50ul/jamku. Následne sme pridali testovanú primárnu protilátku Rabbit anti-MHV-Šumava riedenú v PBS 1:1000 a nechali voľne vsiaknuť. Pripravili sme si roztok so sekundárnou protilátkou Goat anti Rabbit značenou chrenovou peroxidázou (Px) v riedení 1:1000. V takto pripravenom roztoku sme membránu nechali inkubovať 50 min. Reakciu antigén-protilátka sme vyvolali farbičkou chlórnaftol. V prípade pozitívnej reakcie sme pozorovali vznik imunokomplexu vo forme farebne viditeľnej škvrny.

Nepriama ELISA pre protilátky. Na 96 jamkovej platničke sme nechali adsorbovať cez noc antigény (purifikáty MHV-78, MHV-68/B, MHV-68/4, MHV-Šumava a MHV-78 vírusový supernatant) riedené 1:100 a 1:1000 v PBS v objeme 50µl/jamku. Na druhý deň sme pridávali primárne protilátky: Mouse anti Mouse, Rabbit anti-MHV-60, Rabbit anti-MHV-Šumava, Rabbit anti-MHV mix (50µl/jamku), ktoré sme nechali inkubovať s imobilizovaným antigénom 1 hod. pri 37°C. Po inkubácii zmesi sa platnička premyla, a pridávali sa enzýmom označené sekundárne protilátky: Goat anti Mouse/Px a Goat anti Rabbit/Px (riedené 1:1000 v PBS). Na dôkaz reakcie Ag+Ab sa pridal enzýmový substrát s farbičkou Ortho-phenylenediamine. Intenzitu farebnej reakcie a hodnoty absorbancií sme odčítali na spektrofotometri pri 492 nm (ELISA-reader).

Výsledky a diskusia

U izolátu MHV-Šumava sme potvrdili jeho schopnosť infikovať stabilizované bunkové línie BHK-21 a VERO/E6. Po 3-dňovej infekcii sme sledovali cytopatický efekt (zaokrúhľovanie buniek, tvorba polykaryocytov). Plakovou titráciou sme určili titer vírusu 2,33 x 10^5 PFU/ml na bunkovej línii VERO/E6. Výsledky dot assay potvrdili, že v prípade izolátov MHV-78 a MHV-68/4 došlo k formácii imunokomplexov, čo sme pozorovali farebnými škvrnami na membráne. Z výsledkov ELISA testu a nameraných hodnôt absorbancií môžeme konštatovať, že nami študované izoláty MHV vykazovali skrížené reakcie s použitými testovanými primárnymi protilátkami namierenými proti MHV. Avšak purifikát MHV-Šumava reagoval oveľa silnejšie v porovnaní s ostatnými purifikátmi MHV, čo naznačuje jeho výnimočné postavenie spomedzi izolátov.

Záver

Virologicko-imunologickými metódami sme charakterizovali vírusové izoláty MHV-68/4, MHV-Šumava a MHV-78. Výsledky našej experimentálnej práce potvrdili rozdiely medzi študovanými izolátmi.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou grantov VEGA 1/0061/18 a UK /240/2021.

Použitá literatúra

[1] Blaškovič, D.; Stanceková, M.; Svobodová, J.; Mistríková, J.; *Acta Virol*, **1980**, 24(6):468.
[2] Mistríková J.; Blaškovič D.; *Acta Virol*, **1985**, 29:312–317.
[3] Kožúch, O.; Reichel, M.; Leššo, J.; *et al*., *Acta Virol*, **1993**, 37:101–105.
[4] Mistríková, J.; Briestenská, K.; *Acta Virol*, **2020**, 64(2):167-176.
[5] Rajčáni, J.; Kúdelová, M.; *Acta Microbiol Immunol Hung*, **2005**, 52(1):41-71.
[6] Svobodová, J.; Blaškovič, D.; Mistríková, J.; *Acta Virol*, **1982**, 26:256–263.
[7] Blaškovičová, J.; Tomášková, J.; Šupolíková, M.; *et al*., *Acta Virol*, **2007**, 51(3):143-8.
[8] Virgin, H.W.T.; Latreille, P.; Wamsley, P.; *et al*., J Virol, **1997**, 71, 5894-5904.
[9] Mrmusová-Šupolíková, M.; Pappová, M.; Mistríková, J.; *Acta Vet*, **2003**, 72: 371–376.

VYUŽITIE xCELLigence RTCA NA MONITOROVANIE PROLIFERAČNÉHO INDEXU BUNKOVÝCH LÍNIÍ ÚČINKOM FRAKCIÍ MHGF-68

Marcel Jurák[1], Veronika Hrabovská[1], Miriam Zrastáková[1], Martina Labudová[2], Eva Nováková[1,2], Miroslava Šupolíková[1]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecka Fakulta, Katedra Mikrobiológie a virológie, Ilkovičová 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

[2]Slovenská akadémia vied, Biomedicínske centrum, Virologický ústav, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, Slovenská republika

marceljurak@gmail.com / jurak6@uniba.sk

Úvod

V roku 2015 boli objavené biologicky aktívne látky asociované s myšacím gamaherpesvírusom 68, podobné rastovým faktorom a pomenované MHGF-68 [1]. Tieto látky sú produkované v nepermisívnych alebo semipermisívnych podmienkach replikácie vírusu pri teplote 41 ºC, pričom niektoré bunky aj za bežných podmienok predstavujú nepermisívny systém pre replikáciu niektorých herpesvírusov [1,2]. U týchto látok bol dokázaný dvojaký efekt na bunky *in vitro* – normálne bunky získavajú v prítomnosti týchto látok transformovaný fenotyp a fenotyp transformovaných sa v prítomnosti týchto látok podobá na normálny [1]. Cieľom predloženého príspevku bolo testovať vybrané frakcie MHGF-68 na bunkových líniách so zameraním na monitorovanie proliferačného indexu využitím prístroja xCELLigence. Testované frakcie MHGF-68 boli pripravené extrakciou tuhou fázou (Solid Phase Extraction – SPE). SPE je selektívne zadržiavanie látok z kvapalnej fázy tuhou fázou (sorbentom) cez rôzne druhy kolón. V našom experimente boli použité kolóny C8, C18-E, kyano, fenyl, amino, strata X [3,4]. Prístroj xCELLigence® Real-Time Cell Analyzer (RTCA) slúži na sledovanie proliferácie buniek, zmenu v ich morfológii a tiež adhéziu bez značenia pomocou elektrickej impedancie. Adherenciou pozorovaných buniek na dno platničky sa znižuje impedančný signál, keďže tieto bunky sa chovajú ako izolátory. Prístroj spolu s E-Platničkou sa následne vkladá do štandardného termostatu pre bunkové kultúry s CO_2, kde sa následne napája na analytickú a kontrolnú jednotku uloženú mimo termostat [5].

Experimentálna časť

Pasážovanie a kultivácia buniek. Bunkové línie NIH 3T3 a Hepa 1c1c7 sme kultivovali v termostate pri 37ºC a 5% CO_2. Po vytvorení bunkovej monovrstvy sme odsali „staré“ médium. Následne sme bunkovú monovrstvu premyli 1 ml PBS. Na rozrušenie monovrstvy sme použili trypsín v objeme 0,5 ml a kultivačnú fľašku s bunkami sme vložili späť do termostatu. Po trypsinizácii sme pridali nové rastové médium obohatené o 7% FCS. Bunky sme rozsuspendovali v médiu a následne spočítali v Bürkerovej komôrke. Vypočítali sme si počet buniek na 1 ml a pravidelne sme zakladali nové kultivačné fľašky podľa potreby.

Príprava buniek na xCELLigence. Na impedančnú analýzu sme použili bunkové línie NIH 3T3 a Hepa 1c1c7, ktoré boli kultivované v kultivačných fľašiach s DMEM 7% FCS. Prístroj xCELLigence vyžaduje elektronické mikrotitračné platne tzv. E-plates (E-platnička). Do každej jamky na E-platničke sme pridali 100 µl média a previedli kalibráciu (tzv. test pozadia). Po kalibrácii sme pridali 100 µl bunkovej suspenzie s počtom 5 000

buniek jamku. Po 20 minútovej inkubácii pri izbovej teplote, slúžiacej na usadenie buniek na E-platničke, sme E-platničku vložili do CO_2 termostatu a napojili na xCELLigence prístroj. Meranie elektrickej impedancie formou parametra Cell Index (CI) prebiehalo každých 15 minút po dobu 72 hodín prostredníctvom integrovaného softvéru pre xCELLigence systém. Po prvých 24 hodinách sme z každej jamky odsali 100 µl média a pridali 100 µl vybraných vzoriek (frakcie MHGF-68). Frakcie boli riedené v pomere 1:100 v 2% médiu (DMEM 2% FCS) a pridané v objeme 100 µl na 96 jamkovú platničku (E-platnička). Následne bola platnička vložená späť do prístroja a analýza prebiehala v časovom intervale do 72 hodín.

Výsledky a diskusia

Testované frakcie MHGF-68 pripravené metódou SPE vykazovali rozdielny proliferačný index na bunkových líniách NIH 3T3 a Hepa 1c1c7. Na základe času zdvojenia (doubling time) buniek s pridaním frakcií v porovnaní s negatívnou kontrolou (bunky bez pridania frakcie) môžeme konštatovať, že frakcie 54,55,103 (zachytené na C8 kolóne), 59 (zachytená na fenyl kolóne) a 133,135 (zachytené na C18-E kolóne) vykazovali na bunkovej línii NIH 3T3 mierny proliferačný účinok. Hoci frakcia 53 nebola zachytená na C8 kolóne, taktiež vykazuje mierny proliferačný účinok na NIH 3T3. Pri nádorovej bunkovej línii Hepa 1c1c7 sme pozorovali mierny proliferačný účinok pri frakciách 54, 103 (zachytené na C8 kolóne), frakcie 133 a 135 (zachytené na C18-E kolóne) ako v prípade NIH 3T3. Frakcie 58 a 129 neboli zachytené na vybraných kolónach, avšak tiež vykazovali mierny proliferačný účinok na nádorovej bunkovej línii Hepa 1c1c7.

Záver

Pilotné experimenty naznačili že niektoré frakcie MHGF-68 vykazovali mierny proliferačný účinok ako na nenádorovej bunkovej línii NIH 3T3, tak aj na nádorovej bunkovej línii Hepa 1c1c7. Predmetom našich ďalších experimentálnych štúdií je opakovaná analýza študovaných frakcií a vybraných kolón metódou xCELLigence.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou grantov VEGA 1/0061/18 a UK/240/2021.

Literatúra

[1] Šupolíková, M.; Vojs Staňová, A.; Kúdelová, M.; *et al.* Acta Virol. **2015**, *59* (4), 418-422

[2] Golais, F.; Leško, J.; Hillerová, A.; *et al*. Biologishes Zentrablatt, **1990**, 109, 481-487

[3] Sádecká, J.; Purdesová, A.; Úprava vzorky v analytickej chémii **2012**, 126 strán, ISBN 978-80-227-3702-9

[4] Vojs Staňová, A.; Šupolíková M.; Koiš, P.; *et al.* Zdr. List. **2015**, 3 (4), 110-114

[5] Stefanowicz-Hajduk, J.; Adamska, A.; Bartoszewski, R.; Ochocka, J. R.; BioTechniques **2016**, *61*(3), 117-122

VYUŽITIE PASÍVNEJ A AKTÍVNEJ METÓDY PRI HODNOTENÍ MIKROBIÁLNEJ KVALITY OVZDUŠIA VNÚTORNÝCH PRIESTOROV BUDOV

Terézia Ontkocová, Martin Pipíška

Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave, Priemyselná 4, P.O.BOX 9 Trnava 918 43, Slovenská republika

terezia.ontkocova@gmail.com

Úvod

Súčasná pandémia ochorenia COVID-19 obnovila záujem o hodnotenie mikrobiálnej kvality ovzdušia a poukázala na dôležitosť jej kontrolovania vo vnútorných priestoroch budov, v ktorých často trávime viac ako 90% dňa. Kým v potravinárskom a farmaceutickom priemysle je monitoring mikrobiálnej kvality ovzdušia dlhodobo sledovaný kvôli detekcii mikroorganizmov, ktoré predstavujú najmä zdravotné a technologické riziká [1], v školských zariadeniach sa realizuje iba sporadicky [2]. Ukazuje sa, že kvalita vnútorného ovzdušia v budovách škôl je kľúčovým faktorom, ktorý môže významne ovplyvniť zdravie žiakov, študentov i pracovníkov. Zníženie kvality vnútorného ovzdušia je často spôsobené časticami bioaerosólu obsahujúceho baktérie, plesne, kvasinky, vírusy, peľové zrná, či ich fragmenty (endotoxíny) alebo metabolické produkty (mykotoxíny). Zvýšená koncentrácia bioaerosólov vo vnútornom prostredí môže narušiť bežnú činnosť a vyvolať rôzne alergické reakcie alebo infekčné ochorenia u exponovaných osôb žijúcich alebo pracujúcich v znečistených priestoroch.

Cieľom našej práce bolo získať údaje o mikrobiálnej kontaminácií ovzdušia vo vybraných priestoroch (kancelárske priestory, prednáškové a seminárne miestnosti) Pedagogickej fakulty (PdF) Trnavskej univerzity v Trnave, a to využitím pasívnej a aktívnej metódy vzorkovania vzduchu.

Experimentálna časť

Monitorovanie mikrobiálnej kontaminácie vybraných vnútorných priestorov budovy sme realizovali sedimentačnou metódou exponovaním (15 min) Petriho misiek obsahujúcich kultivačné média v strede miestnosti približne v inhalačnej zóne a aktívnou metódou nasatím 100 L vzduchu (100L/min) vzorkovačom bioaerosólu MicroBio MB1 (Cantium Scientific, Veľká Británia).

Použité kultivačné médiá: DEV agar - stanovenie celkového počtu baktérií; YGC agar - stanovenie vláknitých húb a kvasiniek; krvný agar Columbia s prímesou defibrinovanej krvi - stanovenie celkového počtu hemolytických baktérií. Exponované Petriho misky sme kultivovali v termostate pri teplote 37°C po dobu 48 h (baktérie) a pri teplote 25 °C po dobu 72 h (vláknité huby a kvasinky). Počas odberu vzoriek ovzdušia sme okrem mikrobiálnej kontaminácie sledovali aj teplotu (°C) a vlhkosť (%) v monitorovaných priestoroch budovy.

Výsledky a diskusia

Celkovo sme v sledovaných priestoroch PdF odobrali 66 vzoriek aktívnou a 108 vzoriek pasívnou metódou v skúškovom období (5.2.2020) a v priebehu letného (18.2 a 3.3.2020) a zimného (20.10.2021) semestra. V roku 2020 sme využitím aktívneho vzorkovača vzduchu stanovili celkový

počet baktérií v rozmedzí <10-1360 KTJ/m^3 (Tab. 1) a celkový počet vláknitých húb a kvasiniek v rozmedzí 10-150 KTJ/m^3. Taktiež sme potvrdili prítomnosť α- a β- hemolytických baktérií v počte 0-120 KTJ/m^3. Pasívnou metódou sme stanovili celkový počet baktérií v rozmedzí 7-70 KTJ/dm^2/h a celkový počet vláknitých húb a kvasiniek v rozmedzí 7-28 KTJ/dm^2/h. Celkový počet baktérií bol signifikantne vyšší počas semestra v porovnaní so skúškovým obdobím, čo súvisí s významným nárastom študentov v budove počas výučby, a teda počet baktérií bude závislý na ľudskej činnosti. Vplyv na výskyt väčšieho počtu baktérií má aj spôsob a pokryv podlahy. Najvyššie počty baktérií sme stanovili v priestoroch s riadenou ventiláciou a s podlahou pokrytou kobercom. Stanovené počty baktérií kultivovaných z odberov vzoriek vzduchu vykonaných v období február-marec 2020 boli porovnateľné s výsledkami meraní z októbra 2021, kedy boli na fakulte zavedené protipandemické opatrenia (R-O-R).

Tab.1: Celkový počet kultivovaných baktérií (KTJ/m^3) stanovených aktívnou metódou.

	Celkový počet baktérií (KTJ/m^3)							
odber	**5.2.2020**		**18.2.2020**		**3.3.2020**		**20.10.2021**	
KM	**krvný agar**	**DEV**	**krvný agar**	**DEV**	**krvný agar**	**DEV**	**krvný agar**	**DEV**
aula	230	200	1130	970	190	240	770	680
študovňa	270	130	490	450	1130	540	190	110
bufet	210	90	700	420	640	960	-	-
1P1	<10	40	680	560	60	40	1680	1270
4J1	20	30	80	100	1360	1330	210	230
229	290	90	250	260	240	200	440	200
3B1	-	-	-	-	-	-	240	190

Identifikácia baktérií z odberov vykonaných vo vnútorných priestoroch fakulty potvrdila prítomnosť *Micrococcus luteus, Staphylococcus hominis a Staphylococcus aureus*. Vzhľadom k prítomnosti *S. aureus* sme sa zamerali aj na prípadný výskyt meticilín rezistetných kmeňov *S. aureus*. Použitím metódy PCR sme nepotvrdili prítomnosť špecifického MecA génu zodpovedného za rezistenciu *S. aureus* voči meticilínu.

V prípade počtu kultivovateľných vláknitých húb a kvasiniek sme zaznamenali výrazný nárast v jesennom období 2021 (<10-1330 KTJ/m^3), čo indikuje závislosť ich výskytu od ročného obdobia a prítomnosti vo vonkajšom ovzduší a teda aj riziko prekročenia najvyšších prípustných hodnôt KTJ/m^3.

Z 66 vzoriek ovzdušia odobratých aktívnym vzorkovačom bioaerosólu 19 vzoriek prekročilo najvyššiu prípustnú hodnotu KTJ/m^3 určenú vyhláškou MZ SR č.256/2008 Z.z. Namerané výsledky mikrobiálnej kvality ovzdušia vo vybraných priestoroch fakulty poukazujú podľa IMA indexu [3] na strednú až zlú kvalitu (hygienu) ovzdušia.

Literatúra

[1] Kunová, G. a kol. Využití aktivní a pasivní metody při monitoringu mikrobiální kontaminace ovzduší. Mlekářske listy. ISSN 1212-950X, **2010**, no. 123, 13-18.
[2] Bragoszewska E. a kol. Assessment of Bacterial Aerosol in a Preschool, Primary School and High School in Poland. Atmosphere. ISSN 2073-4433, **2018**, vol. 9, no. 87.
[3] Pasquarella, C. a kol. The index of microbial air contamination. Journal of Hospital Infection. ISSN 0195-6701, **2000**, vol. 46, 241-256.

VPLYV METABOLIZMU NA REZISTENCIU BUNIEK NTERA-2

Eva Kocianová [1], Radivojka Bánová [2], Silvia Radenkovic [3], Ingeborg Režuchová[1], Katarína Grossmannová [1], Katarína Kaľavská [4,5], Tereza Goliaš [1]

[1]Slovenská akadémia vied, Biomedicínske centrum, Virologický ústav, Oddelenie nádorovej biológie, Dúbravská cesta 9, 84505 Bratislava, Slovenská republika
[2]Slovenská akadémia vied, Biomedicínske centrum, Virologický ústav, Oddelenie rickettsiológie, Dúbravská cesta 9, 84505 Bratislava, Slovenská republika
[3]VIB Center for Cancer Biology, KU Leuven Department of Oncology, Herestraat 49, 3000 Leuven, Belgicko
[4]Slovenská akadémia vied, Biomedicínske centrum, Ústav experimentálnej onkológie, Jednotka translačného výskumu, LFUK, NOÚ, Klenová 1, 83310 Bratislava, Slovenská republika
[5]Slovenská akadémia vied, Biomedicínske centrum, Ústav experimentálnej onkológie, Oddelenie molekulárnej onkológie, Dúbravská cesta 9, 84505 Bratislava, Slovenská republika
eva.kocianova@savba.sk

Úvod

Jedným z úskalí liečby nádorových ochorení je, že u mnohých typoch nádorov sa v priebehu liečby rozvinie rezistencia na podávanú chemoterapiu [1]. Príkladom takejto malignity je aj nádorové ochorenie semenníkov. Toto nádorové ochorenie je pomerne úspešne liečiteľné pomocou cisplatiny. Avšak vyskytujú sa prípady, kedy je účinok cisplatiny limitovaný. Pacienti neodpovedajú na liečbu cisplatinou a vyznačujú sa zhoršenou prognózou [2].

Zdravé tkanivo semenníkov preferuje glykolytický metabolizmus, čím sa líši od väčšiny zdravých tkanív, ktoré využíva na produkciu energie a metabolických substrátov hlavne oxidatívny metabolizmus [3]. Preferenčné využitie glykolytického metabolizmu býva charakteristickou črtou mnohých nádorových buniek, ktorým poskytuje energiu a substráty umožňujúce rýchlu proliferáciu a pravdepodobne im šetrí kyslík. Metabolizmus nádorových buniek teda predstavuje dôležitú súčasť mašinérie nádorových buniek a preto je častým cieľom protinádorovej terapie [4].

Experimentálna časť

V našich experimentoch sme pracovali s nádorovými testikulárnymi bunkami NTERA-2 senzitívnymi a rezistentnými na cisplatinu [5]. Keďže metabolický profil týchto buniek zatiaľ nebol popísaný a testikulárne tkanivo sa oproti iným zdravým tkanivám vyznačuje odlišným metabolizmom, snažíme sa objasniť ich metabolické stratégie, pričom sa zameriavame na rozdiely medzi bunkami senzitívnymi a rezistentnými na cisplatinu. Predpokladáme, že metabolické stratégie senzitívnych a rezistentných buniek budú súvisieť s ich citlivosťou na cisplatinu.

Výsledky a diskusia

Pomocou metódy Western blot sme zistili, že senzitívne bunky NTERA-2 exprimujú A, B, C izoformy laktát dehydrogenázy (LDH), na rozdiel od rezistentných buniek, u ktorých absentuje expresia A izoformy LDH. Jednotlivé izoformy LDH sa líšia svojou funkciou, pričom LDHA preferenčne katalyzuje konverziu pyruvátu na laktát (glykolytický metabolizmus) a LDHB a LDHC preferenčne katalyzujú konverziu laktátu na pyruvát (oxidatívny metabolizmus). Napriek tomu, že rezistentné bunky NTERA-2 neexprimujú LDHA, v médiu odobratom z týchto buniek sme namerali hladiny laktátu porovnateľné so senzitívnymi bunkami. Je preto veľmi pravdepodobné, že na produkcii laktátu v rezistentných bunkách sa podieľajú aj iné izoformy LDH.

Taktiež sa ukázalo, že rezistentné bunky NTERA-2 vykazujú zvýšenú hladinu dýchacích komplexov v porovnaní so senzitívnymi bunkami a pravdepodobne aj prijímajú viac glutamínu z extracelulárneho prostredia, čo taktiež poukazuje na preferenciu oxidatívneho metabolizmu. Navyše metabolomická analýza u rezistentných buniek odhalila zvýšenú hladinu vybraných metabolitov Krebsovho cyklu (citrát, fumarát, malát, cis-akonitát).

Keďže je metabolický profil senzitívnych a rezistentných buniek NTERA-2 odlišný, pomocou vhodných metabolických inhibítorov sme cielene ovplyvňovali metabolizmus rezistentných buniek tak, aby sa zvýšila ich citlivosť na cisplatinu. Rezistentné bunky NTERA-2 mali zníženú viabilitu po inkubácii s cisplatinou a oxamátom (inhibítor LDH) a cisplatinou s diazoxidom (inhibítor dýchacieho komplexu II).

Záver

Z našich experimentov vyplýva, že senzitívne a rezistentné bunky NTERA-2 majú rozdielne metabolické preferencie. Rezistentné bunky majú oxidatívnejší metabolizmus v porovnaní so senzitívnymi bunkami, ktoré preferujú glykolytický metabolizmus, čím sa viac podobajú zdravému tkanivu semenníkov. Je možné, že rozdielne metabolické stratégie buniek NTERA-2 súvisia s ich citlivosťou na cisplatinu. A preto zacielenie na metabolické odlišnosti senzitívnych a rezistentných buniek môže priniesť nové spôsoby terapie testikulárnych nádorov.

Literatúra.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol za podpory grantov: VEGA 2/0078/19, VEGA 2/0061/21, VEGA 1/0349/21

Literatúra

[1] Mellor, H. R.; Callaghan, R. Pharmacology. **2007**, 81, 275-300.

[2] Cheng, L.; Albers, P.; Berney, D. M.; Feldman, D. R.; Daugaar, G.; Gilligan, T.; Looijenga, L. H. J. Nature Reviews Disease Primers. **2018**, 4, 1-24.

[3] Rato, L.; Alves, M. G.; Socorro, S.; Duarte, A. I.; Cavaco, J. E.; Oliveira, P. F. Nat. Rev. Urol. **2012**, 9, 330-338.

[4] Vander Heiden, M. G., Cantley, L. C., Thompson, C. B. Science. **2009**, 324, 1029-1033.

[5] Schmidtova, S.; Kalavska, K.; Gercakova, K.; Cierna, Z.; Miklikova, S.; Smolkova, B.; Buocikova, V.; Miskovska, V.; Durinikova, E.; Burikova, M.; Chovanec, M.; Matuskova, M.; Mego, M.; Kucerova, L.; Cancers. **2019**, 11, 1224-1246.

ÚČINKY MEDI A JEJ KOMPLEXOV NA BAKTÉRIE, KVASINKY A VLÁKNITÉ HUBY

Noémi Molnárová[1], Karin Preinerová[2] , Svetlana Kryštofová[1], Ján Moncol[2]
[1]Slovenská technická univerzita v Bratislave Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav biochémie a mikrobiológie, Bratislava, Slovenská republika
[2]Slovenská technická univerzita v Bratislave Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie anorganickej chémie, Slovenská republika
nmolnarova@gmail.com

Úvod: Meď je esenciálny stopový prvok, ktorý je nevyhnutný pre fungovanie metabolizmu. Nachádza sa v tzv. kuproenzýmoch, v ktorých hrá rolu kofaktora a je tiež významný faktor v homeostáze baktérií, húb a iných organizmov vrátane človeka. Medzi najznámejšie enzýmy využívajúce meď patria cytochróm C oxidáza, superoxiddismutáza a i. Je súčasťou enzýmov a potrebná na ich správne zloženie a vykonávanie funkcie. Záujem o meďnaté komplexy vyplýva z ich potenciálu ako antimikrobiálnych, antivirotických, protizápalových a protinádorových látok ako aj ich schopnosti inhibovať enzýmy. Narušenie homeostázy medi je pre bunku toxické, keďže dochádza k oxidatívnemu stresu. Ten je dôsledkom kontaktu dvojmocnej medi so superoxidovými aniónmi, prípadne kyselinou askorbovou, resp. glutatiónom a následnou redukciou medi na jednomocnú reakciou podobnou Fentonovej. V medicíne sa na liečbu rakoviny využíva cis-platina, avšak jej terapeutická aplikácia je obmedzená v dôsledku mnohých vedľajších účinkov. Viaceré štúdie sa sústreďujú na meď a jej komplexy, keďže rakovinové bunky sú na ňu citlivejšie v porovnaní so zdravými, a bunky už majú systémy ako sa vysporiadať s jej nadbytkom. Preto sa predpokladá že bude lepšie tolerovaná a menej toxická ako komplexy na báze cis-platiny. [1, 2, 3,4, 5, 6]

Ciele: V práci sme sa venovali komplexom vytvorenými derivátmi kyseliny benzoovej, salicylovej a komplexom nesteroidných liečiv: telfenamát, meklofenamát mefenamát, klonixín, niflumát, izonikotínamid s meďou. Deriváty spomínaných kyselín boli vybrané pre protizápalovú schopnosť kyseliny salicylovej. Okrem derivátov samotnej kyseliny salicylovej boli vybrané aj deriváty kyseliny benzoovej kvôli podobnosti štruktúr. Ako zdroj medi bol použitý octan meďnatý. Zdroje dusíka pri kyselinách boli 2-hydroxymetylbenzimidazol, 2-etylbenzimidazol resp. vyššie spomenuté nesteroidné liečivá. Deriváty benzimidazolu patria medzi jedny s najsľubnejších liečiv, a v praxi sa využívajú ako inhibítory protónovej pumpy, antihelmitiká alebo antipsychotiká. [7, 8, 9]

Metódy: Ako modelové huby sme použili *Microsporum gypseum*, *Aspergillus fumigatus* a *Canida albicans*. Ako médium sme zvolili Sabouradov agar/bujón. Komplexy boli testované aj na antibakteriálnu aktivitu v baktériách *S. aureus* a *E. coli*. Použili sme Mueller-Hinton bujón. Rast vláknitých húb sme pozorovali na Sabouradovom agare, zatiaľ čo rast kvasinky a baktérií sme merali spektofotometricky. Koncentrácia testovaných látok sa pohybovala medzi 10 µM a 1 mM. Všetky komplexy boli rozpustené v DMSO a výsledná koncentrácia DMSO v médiu neprekročila 2%.

Výsledky: Prvá sada komplexov tvorených derivátmi kyseliny benzoovej a salicylovej s 2-hydroxymetylbenzimidazolom inhibovala rast *M. gypseum* pri koncentráciách 800 µM, s výnimkou dvoch zlúčenín, ktorých inhibičná koncentrácia bola 400 µM a 100 µM. *A. fumigatus* však rast nemal inhibovaný. Zo série komplexov tvorených nesteroidnými liečivami sme pozorovali inhibíciu rastu *A. fumigatus* len u jedného komplexu v koncentrácii 1mM, avšak *M. gypseum* bolo citlivejšie a bolo inhibované viacerými skúmanými komplexami. V tomto prípade bola zaznamenaná inhibícia pri koncentrácii 20 µM komplexu FJ91. Deriváty kyseliny benzoovej s 2-

etylbenzimidazolom vykazovali podobný účinok ako komplexy nesteroidných liečiv (okrem komplexu FJ 91 u *M. gypseum*). Tiež sme skúmali ich schopnosť inhibovať rast kvasinky *Candida albicans*, Opäť sme pozorovali inhibíciu rastu, ktorá bola pri najvyššej koncentrácii u komplexov vyššia ako u ligandov. Inhibičný účinok sa pohyboval v rozmedzí od 4 % do 100 % aj v závislosti od koncentrácie. V prípade *C. albicans* sme pozorovali vyšší inhibičný účinok niektorých nesteroidných liečiv v porovnaní s ich komplexami aj pri najvyššej koncentrácii.

V prípade baktérií sme pozorovali inhibíciu rastu u takmer všetkých koncentrácií a v rozmedzí od 9% do 100%. Najúčinnejšie sa javili komplexy pripravené z nesteroidných liečiv. V porovnaní s ligandami týchto komplexov však väčšina dosiahla vyššie inhibičné účinky až pri 1 mM koncentrácii. Tiež sme pozorovali vyššiu inhibíciu rastu komplexami u *S. aureus* v porovnaní s *E. coli*.

Záver: Testované komplexy v prípade baktérií a kvasinky vyžadovali vysoké koncentrácie na úplnú inhibíciu rastu. Podobný účinok sme pozorovali aj u vláknitých húb, s výnimkou FJ91. Naše výsledky naznačujú, že testované látky, ktoré sú vyvíjané pre protinádorovú alebo protizápalovú nemali výrazný inhibičný účinok na patogénne mikroorganizmy. To však nemusí znamenať, že by nemohli ovplyvňovať prirodzenú črevnú mikrobiotu. Z tohto dôvodu by bolo vhodné v budúcnosti zaradiť medzi testované mikroorganizmy aj reprezentantov zdravej črevnej mikrobioty.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA 1/0639/18.

Literatúra

1. DALECKI AG, CRAWFORD CL, WOLSCHENDORF F. 2017. Copper and Antibiotics: Discovery, Modes of Action, and Opportunities for Medicinal Applications. Advances in Microbial Physiology. 70:193-260.
2. OLIVERI, V. Biomedical applications of copper ionophores. Coordination Chemistry Reviews, 2020. 422, 213474
3. GARCÍA-SANTAMARINA, S., - THIELE, D. J. Copper at the Fungal Pathogen-Host Axis. Journal of Biological Chemistry, 2015. 290(31), 18945–18953.
4. SIRANGELO, I., - IANNUZZI, C. The Role of Metal Binding in the Amyotrophic Lateral Sclerosis-Related Aggregation of Copper-Zinc Superoxide Dismutase. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2017. *22*(9), 1429.
5. MOLINARO, C. et al. Copper Complexes as Anticancer Agents Targeting Topoisomerases I and II. Cancers, 2020. . 12(10), 2863.
6. SIMUNKOVA, M., *et al.* 2019. Redox-cycling and intercalating properties of novel mixed copper(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drugs tolfenamic, mefenamic and flufenamic acids and phenanthroline functionality: Structure, SOD-mimetic activity, interaction with albumin, DNA damage study and anticancer activity. Journal of Inorganic Biochemistry. doi:10.1016/j.jinorgbio.2019.02.010
7. JOZEFÍKOVÁ, F., PERONTSIS, S., ŠIMUNKOVÁ, M., BARBIERIKOVÁ, Z., ŠVORC, Ľ., VALKO, M., PSOMAS, G., MONCOĽ, J. Novel copper(II) complexes with fenamates and isonicotinamide: structure and properties, and interactions with DNA and serum albumin. New Journal of Chemistry, 44. p. 12827--12842.
8. 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.
9. BOIANI, M.; GONZÁLEZ, M. Imidazole and Benzimidazole Derivatives as Chemotherapeutic Agents. Mini Rev. Med. Chem. **2005**, 5 (4), 409–424.

ALTERATIONS OF CELLULAR LIPID METABOLISM DURING LYMPHOCYTIC CHORIOMENINGITIS INFECTION

Božena Omasta[1], Ingrid Ovečková[1], Katarína Polčicová[1], Jana Tomášková[1]

[1]Slovak Academy of Sciences, Biomedical Research Center, Institute of Virology, Department of Virus Ecology, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, Slovak Republic

bozena.omasta@savba.sk

Introduction

As obligate intracellular parasites, viruses rely entirely on metabolic machinery of host cells for production of viral progeny. To achieve successful replication, viruses co-opt various metabolic pathways and rewire them according to their own needs. Frequently induced changes in the virus-infected cells include the ones occurring in glycolysis, glutaminolysis and lipid metabolism [1]. These changes often mirror the changes in tumor cells as both are characterized by enhanced anabolic processes [2]. Since lipids play a role during every step of viral life cycle, it is reasonable to assume that lipid metabolism would be altered at some point of viral infection. In recent decades, a lot of appreciation has been given to host-lipid interactions during infections with various viruses. Since not much is known about afore-mentioned interactions during infection with lymphocytic choriomeningitis virus (LCMV), we decided to look into lipid metabolism of LCMV-infected cells. LCMV is a prototypical virus of the *Arenaviridae* family, which also includes several viruses known to be the causing agents of human hemorrhagic fevers characterized by high case fatality rates [3].

Experimental part

Human fetal lung fibroblast cells (MRC-5) were infected with LCMV strain Armstrong (ARM) at multiplicity of infection of 3. For quantification of gene expression, total RNA was isolated 4, 24 and 72 hours post infection (hpi) using *RNeasy Mini Kit (Qiagen)* and transcribed to cDNA using *High-Capacity cDNA Reverse Transcription Kit (Thermo Fisher Scientific)* according to the manufacturer's instructions. Quantitative PCR was performed using *SYBR Green PCR Master Mix (Applied Biosystems)* according to the manufacturer's instructions.

Pharmacological inhibition of lipogenic enzymes was performed by adding 10 μg/ml TOFA into fresh medium used for incubation after the infection. After 24 h, media were collected and used for determination of viral titer using focus forming assay.

Activity of sterol regulatory element binding protein (SREBP) was determined by transfecting the cells with luciferase vector containing SREBP responsive element (SRE) or mutated SRE form, which was used as a control. Transfection was performed using *Turbofect Transfection Reagent (Thermo Fisher Scientific)* and luciferase activity was measured using *Dual Luciferase Reporter Assay (Promega)* according to the manufacturer's instructions.

Levels of total and phosphorylated forms of analyzed proteins were determined using western blot. LCMV and mock infected cells were lysed using RIPA lysis buffer and the protein concentration in each sample was measured using *BCA Protein Assay Kit (Thermo Fisher Scientific).* Western blot was performed as described previously [4]. Analyzed proteins were immunodetected using either ECL or fluorescence (*Odyssey CLx* imager system).

Results and discussion

Even though human cells preferably obtain lipids from extracellular environment, they can also synthetize lipids *de novo* from mitochondria-derived citrate. To see whether LCMV infection affects the rate of *de novo* lipid synthesis, we analyzed the expression of genes coding for lipogenic enzymes that catalyze initial steps of this process. Our results revealed that LCMV infection increases the expression of analyzed genes, namely acetyl-CoA carboxylase (ACC), acetyl-CoA lyase (ACLY) and fatty acid synthase (FASN) particularly at 24 and 72 hpi. The obtained results indicate that lipid requirement increases over the course of LCMV infection. To confirm that lipogenic enzymes are needed for successful LCMV replication, we used an ACC inhibitor to inhibit initial steps of lipid synthesis. ACC inhibition caused a 20-fold decrease in viral titer, thus confirming that this lipogenic enzyme is crucial for successful completion of viral life cycle. When it comes to the regulation of observed changes, we decided to investigate the changes in SREBP activity during LCMV infection. SREBP is a transcription factor whose inactive precursor is localized in the endoplasmic reticulum. SREBP activation, usually induced by low cellular sterol levels, causes its cleavage and transport into the nucleus where it binds to SRE and activates the expression of lipogenic enzymes [5]. In our work, we detected a slight increase in SREBP activity at 48 and 72 hpi, which suggests that the expression of genes encoding lipogenic enzymes is at least partially regulated via this transcription factor. Apart from transcriptional regulation, lipid metabolism can be regulated by posttranslational enzyme modification. We chose to analyze AMP-activated protein kinase (AMPK) since it phosphorylates ACC, and thus inhibits its activity. Analysis of the protein levels of total and phosphorylated forms of ACC showed that the levels of phosphorylated ACC form decrease at later stages of LCMV infection. On the other hand, phosphorylation of AMPK indicates its activation. Similarly to ACC, levels of phosphorylated AMPK decreased at later stages of infection, indicating a decrease in AMPK activity. The observed findings suggest that changes of ACC activity in LCMV-infected cells are regulated via AMPK-ACC pathway through inhibition of AMPK activity.

Conclusion

The results of the present study shed light on the importance of *de novo* fatty acid synthesis in the completion of LCMV life cycle and the production of infectious virions. Lipids are used for a variety of purposes during viral infections, including providing energy, building blocks for membranes, and posttranslational modifications such as myristoylation and palmitoylation. Although more research is needed to determine the exact role of cellular lipids in LCMV infection, our results indicate that lipid metabolism is important for the completion of the LCMV life cycle and could be a potential target of antiviral drugs.

Acknowledgement

This project was supported by VEGA 2/0030/19 grant.

References

[1] Thaker, S.K., Ch'ng J., Christofk J.R. BMC biol. **2019**, 17, 59**.**
[2] Pavlova N. N., Thompson C. B. Cell Metab. **2016,** 23(1), 27.
[3] Moraz M.L., Kunz S. Expert. Rev. Anti. Infect. Ther. **2011,** 9, 49.
[4] Benej M., Danchenko M., Ovečková I., Červenák, F., Tomáška, Ľ., Grossmannová, K., Polčicová, K., Goliaš, T., Tomášková, J. Front. Microbiol. **2019,** 10, 2438**.**
[5] Sato, R. Arch. Biochem. Biophys. **2010**, 501(2), 177-181.

ANTIFUNGÁLNY ÚČINOK SEKUNDÁRNYCH METABOLITOV VLÁKNITÝCH HÚB RODU TRICHODERMA SP.

Lukas Grey, Ján Víglaš, Petra Olejníková

Ústav Biochémie a Mikrobiológie, FCHPT STU Radlinského 9, 81237 Bratislava

Lukas.grey96@gmail.com

Rezistencia mikroorganizmov voči antimikrobiálnym látkam sa v priebehu posledných rokov rapídne zvyšuje, tým pádom vzniká celosvetový problém pri liečbe bakteriálnych a fungálnych infekcií. Často sa v práve ríši mikroorganizmov hľadajú nové metabolity s antimikrobiálnym potenciálom. V našej práci sme sa zamerali na sekundárne metabolity produkované vláknitou hubou rodu *Trichoderma* sp. Predmetom nášho záujmu sú sekundárne metabolity peptidového charakteru - peptaiboly, syntetizované pomocou syntázy neribozomálnych peptidov. Našu pozornosť sme upriamili na sekundárne metabolity *Trichoderma atroviride* a *Trichoderma harzianum*. Produkciu metabolitov sme sledovali počas kultivácie vláknitých húb za cirkadiánneho svetelného režimu. Antifungálny potenciál metabolitov sme stanovovali mikrodilučnou metódou na kvasinkách rodu *Candida* sp., konkrétne *C. glabrata C. albicans, C. auris* a *C. krusei.* Jedným z našich cieľov bolo overiť citlivosť kvasiniek na komerčne využívané antifungálne zlúčeniny prochloraz, flukonazol, vorikonazol, ravukonazol, terbinafín a amfotericín B. Porovnaním výsledkov citlivostí kmeňov kvasiniek s dostupnými hraničnými hodnotami citlivostí (EUCAST Eccoffs values) príslušných druhov kvasiniek, sme vyhodnotili kmene kvasiniek ako rezistentné voči viacerým antifungálnym zlúčeninám najmä voči azolom. Pozoruhodnú účinnosť extraktov sekundárnych metabolitov s obsahom peptaibolov *Trichoderma atroviride* sme zaznamenali po 12 dňoch kultivácie. V prítomnosti extraktov sa zaznamenala 50% inhibícia rastu všetkých kvasiniek. Následne sme stanovili antifungálnu aktivitu extraktov s obsahom peptaibolov produkovaných *Trichoderma harzianum.* Významnú antifungálnu aktivitu extraktov sme zaznamenali už po 6. dni kultivácie. najnižšiu citlivosť sme zaznamenali pre kvasinku *C.krusei*. Ostatné kvasinky boli inhibované na viac ako 80%. Výsledok nášho experimentu poukazuje na významný potenciál sekundárnych metabolitov vláknitých húb rodu *Trichoderma* sp. v hľadaní nových zlúčenín s antifungálnym účinkom.

Poďakovanie: Táto práca bola podporená grantom VEGA-1/0697/18 a Grantovou schémou pre STU pre mladých vedeckých pracovníkov Alternatívne prostriedky v boji proti mikrobiálnym infekciám.

METABOLICKÁ AKTIVITA ALDÓZAREDUKTÁZY V MOZGU ZDF POTKANOV: ŠTÚDIUM ZÁVISLOSTI OD VEKU

Bc. Katarína Lešková 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

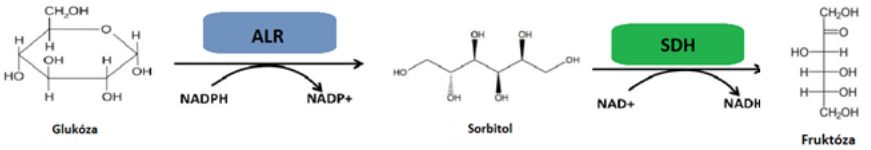
katka.majdova@gmail.com

Úvod

Alzheimerova choroba (AD) a Diabetes mellitus 2. typu (DM2) predstavujú 2 hlavné zdravotné problémy, ktoré majú neustálu vzrastajúcu prevalenciu vo svete [1]. AD je najčastejšie s vekom súvisiace progresívne neurodegeneratívne ochorenie. Najčastejšie patologické znaky, ktoré sprevádzajú rozvoj AD sú ukladanie amyloid-β peptidu (Aβ), degenerácia tau proteínu a zvýšená strata nervových buniek. Naproti tomu, DM2 je chronické metabolické ochorenie, ktoré postihuje krvné cievy, nervy, oči, obličky a spôsobuje rad vážnych komplikácií. Medzi týmito ochoreniami sa neustále objavujú nové spoločné znaky. Pacienti s DM2 majú vyššie riziko rozvoja AD, a títo pacienti sú označovaní ako pacienti s ´3. typom diabetu´. Medzi spoločné znaky môžeme zaradiť: dysreguláciu glukózy a inzulínovej signalizácie, zvýšený zápalový proces, ukladanie Aβ, mitochondriálnu dysfunkciu, a taktiež oxidačný stres [2].

Polyolová dráha, ako je ilustrované na Obr.1, pozostáva z 2 rozpustných cytoplazmatických enzýmov: aldózareduktázy (ALR) a sorbitoldehydrogenázy (SDH). Prvý spomínaný enzým – ALR konvertuje intracelulárnu glukózu v prítomnosti NADPH na sorbitol, zatiaľ čo SDH reverzibilne mení sorbitol v prítomnosti NAD^+ na fruktózu [3].

Obr.1: Mechanizmus priebehu polyolovej dráhy.



Viaceré štúdie dokazujú zmenu metabolizmu glukózy v mozgu. Keďže sorbitol je prvý metabolit v polyolovej dráhe, u AD pacientov sú jeho hodnoty zvýšené v mozgovom tkanive, čo naznačuje, že tvorba sorbitolu z glukózy je rýchlosť určujúci krok v polyolovej dráhe [4]. Preto sa náš výskum v tejto oblasti intenzívne zaoberá dopadom metabolickej dráhy glukózy a zistením ďalších spoločných znakov v patofyziológii DM2 a AD.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti práce boli použité potkany z kmeňa ZDF, ktoré sú charakteristické mutáciou génu pre leptínový receptor a zdravé jedince. Potkany kmeňa ZDF (Zucker diabetic fatty) boli vo veku: 7, 9, 12 a 24 mesiacov a boli rozdelené do 2 skupín podľa fenotypu, „lean“ (fa/+) s označením ND (non-diabetic, nediabetické) a ZDF potkany s označením: DIA (fa/fa, diabetické).

Prvým krokom bolo stanovenie hladiny glukózy v plazme, ktoré sa stanovila v oboch skupinách enzymatickou spriahnutou reakciou, kde glukóza bola oxidovaná glukózaoxidázou a následne peroxidáza katalyzovala oxidačnú reakciu 4-aminoantipyrínu a fenolu, a výsledkom bolo chinonimínové farbivo, ktorého intenzita sa merala.

Zo vzoriek plnej krvi všetkých jedincov bol stanovený glykovaný hemoglobín HbA1c. Stanovenie sa uskutočnilo enzymatickým testom, kde pre enzým fruktozylvalínoxidáza bol ako substrát uvoľnený glykovaný valín z β-reťazcov hemoglobínu. Následne pomocou reakcie s peroxidázou bola meraná absorbancia vzoriek, z ktorej bol stanovený HbA1c.

Pred stanovením samotného sorbitolu bolo dôležité sorbitol izolovať z jednotlivých častí mozgu pri všetkých jedincoch. Vzorky mozgu boli homogenizované, vortexované, sonifikované. Následne sa pridalo 9% $HClO_4$, vzorky sa centrifugovali a supernatant vo vzorkách sa neutralizoval pridaním 4M K_2CO_3. Po izolácii sorbitolu sa sorbitol stanovil pomocou spriahnutej enzymatickej reakcie sorbitoldehydrogenázy a diaforázy, kde sa zmerala fluorescencia pri Em 590nm a Ex 544nm.

Výsledky a diskusia

Signifikantné rozdiely medzi diabetickými a nediabetickými zvieratami boli zaznamenané ako v hmotnostiach, tak aj v glykémii a glykovanom hemoglobíne. Zmeny v hmotnosti zvierat v závislosti od veku neboli pozorované. Hodnoty glykémie v čase sa u nediabetických zvierat signifikantne nemenili. V prípade diabetických ZDF potkanov bola glykémia v priemere 2-násobne vyššia v porovnaní s kontrolnými jedincami v každom veku.

Hladiny sorbitolu v jednotlivých častiach mozgu narastali s vekom. Pri porovnaní diabetických a nediabetických jedincov bola hladina sorbitolu vždy vyššia u diabetických ako u nediabetických jedincov, bez ohľadu na časť mozgu, z ktorej bol sorbitol izolovaný, a bez ohľadu na vek. Najväčšie rozdiely v hladinách sorbitolu medzi diabetickými a nediabetickými zvieratami boli zaznamenané v sedacích nervoch, kde hladina sorbitolu bola v priemere až 11-krát vyššia pri diabetických ZDF potkanoch. Najvyššie hladiny sorbitolu v mozgu boli v hypokampe a v pravom zadnom kortexe, kde priemerné hodnoty dosahovali približne 1,5-násobne vyššie koncentrácie sorbitolu, ako v prípade rovnakých častí mozgu u nediabetických jedincov. Najväčšie rozdiely medzi kontrolnými a diabetickými zvieratami v mozgu boli v oblasti hypokampu, kde hladina sorbitolu bola pri diabetických potkanoch priemerne zvýšená približne o viac ako 10 nmol/g.

Záver

Predkladaná práca sa zaoberá štúdiom polyolovej dráhy a tokom glukózy cez uvedenú dráhu v rôznych častiach mozgu ZDF potkanov v závislosti od veku. Pri pacientoch trpiacich diabetom je podľa epidemiologických štúdií zvýšená incidencia Alzheimerovej choroby. Jedným zo spoločných znakov u oboch ochorení je narušený metabolizmus glukózy, čo môže mať vplyv na rozvoj Alzheimerovej choroby pri diabetických pacientoch. Objasnenie spoločnej patofyziológie medzi týmito ochoreniami môže viesť ku zefektívneniu terapie pre pacientov, a v konečnom dôsledku ku zlepšeniu kvality ich života.

Literatúra

[1] Meng, L.; Li, X.-Y.; Ji, H.-F. Trends in Molecular Medicine. **2020**, 26, 597-614.

[2] Wang, Z-J.; Han, Y.-F.; Zhao, F.; Yang G.-Z.; Yuan, L.; Cai, H.-Y.; Yang, J.-T.; Holscher, Ch.; Qi, J.-S.; Wu, M.-N. Hormones and Behavior. **2020**, 118.

[3] Mara, L.; Oates, P.J. Contemporary Diabetes: Diabetic Retinopathy. **2008**, 159-186.

[4] Xu, J. *et al*. Sci.Rep. **2016**, 6.

PREDIKTIVITA 2D A 3D MODELOV PRE IN VITRO HODNOTENIE BIOKOMPATIBILITY ZDRAVOTNÍCKYCH POMÔCOK A FARMACEUTÍK

Peter Pôbiš[1], Helena Kandarova[1,2]

1. Ústav experimentálnej farmakológie a toxikológie, CEM SAV, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava
2. Ústav biochémie a mikrobiológie, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

peter.pobis@savba.sk

ISO Norma 10993 pre testovanie biokompatibility zdravotníckych pomôcok (ZP) zaviedla sériu in vitro metód, ktoré pomáhajú hodnotiť ich bezpečnosť. Metódy implementované v štandarde ISO 10993 a jeho anexoch, umožňujú skríning potenciálnych zdravotných rizík ZP a vylúčenie nevhodných materiálov ešte pre testovaním na pokusných zvieratách. V posledných rokoch bol zaznamenaný úspech najmä vo vývoji a validácii in vitro protokolov pre hodnotenie kožnej a subkutánnej dráždivosti, čo viedlo v roku 2021 k vydaniu novej normy ISO 10993-23 [1,2,3,4].

ISO 10993-23 umožňuje použitie alternatívnych metód pre hodnotenie topickej toxicity, avšak zatiaľ nepopisuje špecifickú metódu, ktorá by slúžila pre hodnotenie podráždenia oka a testovanie očnej fototoxicity ZP a implantátov in vitro. Vzhľadom na potrebu takéhoto testu sme vyvinuli protokol, ktorý kombinuje test podráždenia oka a fototoxicity. Využili sme in vitro 3D rekonštituovaný tkanivový model EpiOcular (MatTek), ktorý je podobný ľudskej rohovke a má požadované bariérové vlastnosti. V počiatočných experimentoch sme vyhodnotili toleranciu 3D modelu voči zvyšujúcej sa dávke UVA žiarenia a viditeľného svetla a zvolili dávku žiarenia, ktorá je dostatočne vysoká na to, aby spôsobila excitáciu testovaných zlúčenín, ale zároveň bola netoxická pre tkanivo.

Po zvolení vhodnej dávky žiarenia, sme v nasledujúcom experimente podrobili navrhnutý protokol kontrolným látkam a niekoľkým materiálom klasifikovaným ako zdravotnícke pomôcky a liečivá používané v oftalmológii. Všetky materiály boli testované v neožiarenom ako aj ožiarenom režime pre zhodnotenie cytotoxicity/dráždivosti/ a fototoxicity. Všetky materiály boli správne klasifikované na základe predikčného modelu využívajúcom pokles viability tkanív (cytotoxicita) v ožiarenej a neožiarenej časti experimentu. Okrem cytotoxicity (ktorá koreluje s mierou podráždenia) sme ako podporný parameter hodnotili aj uvoľňovanie cytokínov (IL1-α a TNF-α), ktoré sú markermi zápalového procesu v tkanivách.

Výsledky z testu na modeli EpiOcular sme porovnali s výsledkami testov fototoxicity vykonaných na kontinuálnej bunkovej línii Balb/c 3T3. Táto metóda je validovaná pre všeobecný skríning fototoxicity chemických látok a farmaceutík. Test je zavedený ako OECD metóda číslo 432 a ICH S10. Test je známy pod názvom 3T3 Neutral red uptake phototoxicity test (3T3 NRU PT). Metóda je založená na hodnotení cytotoxicity, ktorá sa overuje mierou absorpcie neutrálnej červene do buniek myšacích fibroblastov ožiarených dávkou 5J/cm^2 v prítomnosti testovaných látok.

3T3 NRU PT podporil výsledky získané s tkanivami EpiOcular, avšak v testoch sme pozorovali vyššiu citlivosť 2D kultúry voči testovaným látkam. Toto je vysvetlené absenciou bariérových vlastností bunkovej línie, ktorá vytvára súvislú 2D štruktúru a je kultivovaná v submerzných kultivačných podmienkach. Niektoré z výsledkov testu 3T3 NRU PT boli hraničné. Kombinácia

týchto dvoch testov, t.j. vysoko citlivý protokol pre overenie rizika na 2D bunkovej línii a 3D model, ktorý môže eliminovať falošne pozitívne výsledky vďaka optimálnym bariérovým vlastnostiam, by po ďalšom overení mohla pomôcť znížiť alebo dokonca nahradiť predklinické testovanie zdravotníckych pomôcok a liekov na zvieratách pre účel očnej dráždivosti a fototoxicity.

Poďakovanie
Tento výskum bol podporený projektmi **APVV-19-0591**, **DS-FR-19-0048** a **VEGA 2/0153/20** súvisiace s hodnotením biokompatibility zdravotníckych pomôcok a inovatívnych biologických materiálov in vitro.

Literatúra
[1] ISO 10993-23:2021, Biological evaluation of medical devices — Part 23: Tests for irritation. **2021**, 60p.

[2] Kandarova, H.; Willoughby, J. A.; De Jong, W. H.; Letasiova, S.; Milasova, T.; Bachelor, M. A.; Breyfogle, B.; Handa, Y.; De la Fonteyne, L.; Coleman, K. P. Pre-Validation of an in Vitro Skin Irritation Test for Medical Devices Using the Reconstructed Human Tissue Model Epiderm™. Toxicology in Vitro **2018**, 50, 407–417.

[3] De Jong, W. H.; Hoffmann, S.; Lee, M.; Kandárová, H.; Pellevoisin, C.; Haishima, Y.; Rollins, B.; Zdawczyk, A.; Willoughby, J.; Bachelor, M.; Schatz, T.; Skoog, S.; Parker, S.; Sawyer, A.; Pescio, P.; Fant, K.; Kim, K.-M.; Kwon, J. S.; Gehrke, H.; Hofman-Hüther, H.; Meloni, M.; Julius, C.; Briotet, D.; Letasiova, S.; Kato, R.; Miyajima, A.; De La Fonteyne, L. J. J.; Videau, C.; Tornier, C.; Turley, A. P.; Christiano, N.; Rollins, T. S.; Coleman, K. P. Round Robin Study to Evaluate the Reconstructed Human Epidermis (RHE) Model as an in Vitro Skin Irritation Test for Detection of Irritant Activity in Medical Device Extracts. Toxicology in Vitro **2018**, 50, 439–449.

[4] Pellevoisin, C.; Videau, C.; Briotet, D.; Grégoire, C.; Tornier, C.; Alonso, A.; Rigaudeau, A. S.; Bouez, C.; Seyler, N. Skinethic™ Rhe for in Vitro Evaluation of Skin Irritation of Medical Device Extracts. Toxicology in Vitro **2018**, 50, 418–425.

Biotechnológia

KONŠTRUKCIA PLAZMIDOVÝCH VEKTOROV NA ŠTÚDIUM REPLIKAČNÝCH ELEMENTOV F PLAZMIDU

Tomáš Németh, Adriána Dusíková, Lea Lukáčová, Ján Krahulec

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

nemocarovny@gmail.com

Úvod

Plazmidy sú elementy nesúce genetickú informáciu. Na rozdiel od chromozomálnej DNA sú neesenciálne a obvykle nesú gény, ktoré pre hostiteľa prinášajú určitú výhodu ako je napríklad rezistencia na antibiotikum. V oblasti molekulárnej biológie a biotechnológie sa plazmidy využívajú ako vektory na prípravu rekombinantnej DNA za účelom či už základného výskumu alebo taktiež na produkciu rekombinantných proteínov často aj terapeutického významu [1].

Replikácia plazmidu musí byť veľmi prísne kontrolovaná. Je to práve z toho dôvodu aby mala bunka vždy optimálny počet kópii plazmidu. Ak by mala bunka privysoký počet kópii daného plazmidu, predstavuje to pre bunku metabolickú záťaž, ktorá často vedie k spomaleniu rastu až k smrti buniek. Na druhej strane pri veľmi nízkom počte kópii hrozí, že po delení buniek budú generované bezplazmidové bunky [2].

Experimentálna časť

V našej práci sa snažíme pripraviť taký expresný systém, v ktorom by sme boli schopný kontroly replikácie expresného vektora. V prvom kroku sme si pripravili konštrukty využitím replikačných elementov F plazmidu. V prvom kroku sme vytvorili mini F plazmid, v našej práci nazvaný pFM1. Plazmid pozostáva z *repE, incC* a *oriS* z plazmidu F, z génu rezistencie na ampicilín a parB locusu z plazidu R1. Tento plazmid je základ pre ďalšie manipulácie. Je malý, dobre sa s ním pracuje a slúži ako templát pre ďalšie konštrukty. V snahe oddeliť sekvenciu pre replikačný proteín RepE od *oriS* sme pripravili dva konštrukty, jeden nesúci *oriS* a druhý *repE*. Na tento proces sme využili vektor s pBR počiatkom replikácie. *repE* fragment sme si pripravili PCR amplifikáciou z pFM1 plazmidu. Ten sme cez restriktázy Bsu36I a XbaI vklonovali do pRE30 plazmidu nesúceho pBR replikón, rezistenciu na chlóramfenykol a RepE a výsledný plazmid nazvali pFE1. Plazmid, ktorý nesie iba *oriS* bol opäť vytvorený z pFM1 plazmidu amplifikáciou *oriS* regiónu a tento plazmid nesie ešte rezistenciu na ampicilín a parB locus. Jeho veľkosť je 2097 bázových párov a bol pomenovaný pFO1.

Výsledky a diskusia

Ako už bolo spomínané, cieľom našej práce je pripraviť expresný systém schopný produkcie rekombinantných hlavne pre bunku toxických proteínov. Našou snahou je kontrola počtu kópii expresného plazmidu. Samotná toxicita proteínu je pre bunku problematická nakoľko môže obmedzovať rast buniek ba až spôsobiť ich smrť alebo skomplikovať downstream procesy pri získavaní požadovaného produktu. Teda bazálna replikácia plazmidu by bežala z konštitutívneho promotóra a v momente, keď by sme chceli začať produkovať – napríklad na konci exponenciálnej fázy rastu – by sme indukciou navýšili počet kópii expresného plazmidu a tým celkovo zvýšili samotnú produkciu. V súčasnosti sa nám už podarilo oddeliť *cis* a *trans* replikačné elementy replikónu a dôkazom toho bolo, keď sme bunky kontransformovali plazmidmy pFE10 (derivát plazmidu pFE1 bez *incC*) a pFO1 a oba sa replikovali. Na základe tejto vedomosti vieme, že bude možné pripraviť takýto expresný systém, kde by bol gén pre RepE proteín integrovaný na chromozóm a expresný plazmid by niesol už len *oriS* a expresnú kazetu, vďaka čomu by bol samotný plazmid veľmi malý a mohol by niesť aj väčší inzert..

Záver

Podarilo sa nám pripraviť plazmidové vektory s oddelenými *cis* a *trans* elementami replikónu F plazmidu a dokázať, že replikácia plazmidu môže v bunke prebiehať aj takýmto spôsobom.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka projektom APVV-17-0149, PP-COVID-20-0019 a UK/97/2021.

Zoznam použitej literatúry

[1] Novick, R. P. (2002). Plasmids. Encyclopedia of Life Sciences.

[2] Chattoraj, D. K. (2013). Plasmid Replication. Brenner's Encyclopedia of Genetics, 358–361.

AMPÉROMETRICKÝ ENZÝMOVÝ NANOBIOSENZOR NA CITLIVÚ DETEKCIU SARKOZÍNU – POTENCIÁLNEHO BIOMARKERA RAKOVINY PROSTATY

Štefánia Hrončeková, Tomáš Bertók, Ján Tkáč

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

chemshrn@savba.sk

Úvod

Rakovina prostaty (PCa, z angl. Prostate Cancer) patrí u mužov medzi najviac rozšírené nádorové ochorenie zhubného charakteru a je druhou najčastejšou príčinou úmrtia na rakovinu u mužov. Každý rok je diagnostikovaných približne 650 000 nových prípadov a v hodnotách incidencie sa zaznamenáva stúpajúci trend [1]. Ak je PCa ohraničená na prostatu, šanca na vyzdravenie je vysoká. Ak sa však PCa rozšíri mimo prostatu, ochorenie sa kontroluje ťažšie. Základným predpokladom pre úspešnú liečbu je teda včasná a spoľahlivá diagnostika. V diagnostike PCa sa štandardne používa stanovenie koncentrácie prostatického špecifického antigénu (PSA, z angl. Prostate Specific Antigen) v krvnom sére. PSA je glykoproteín produkovaný vo zvýšenej miere žľazovými bunkami prostaty postihnutej rakovinou ale aj ako dôsledok iných ochorení. To z neho robí nízko špecifický biomarker a snahou je hľadať nové špecifickejšie biomarkery [2]. Ich vhodnou kombináciou je možné zvýšiť šancu na včasné odhalenie ochorenia. Táto práca sa zameriava na štúdium a detekciu aminokyseliny sarkozín, ktorej hladina v moči sa pri PCa zvyšuje a je preto považovaná za potenciálny biomarker tohto ochorenia [3]. Sarkozín bol detegovaný prostredníctvom ampérometrického enzýmového nanobiosenzora s imobilizovanou sarkozín oxidázou (SOx, z angl. Sarcosine Oxidase) na elektróde zo sklovitého uhlíka (GCE, z angl. Glassy Carbon Electrode) s využitím moderného 2D nanomaterálu MXénu [4].

Experimentálna časť

Prvým krokom pri príprave biosenzora bolo mechanické čistenie GCE pomocou hliníkového leštidla. V ďalšom kroku bol očistený povrch GCE modifikovaný vrstvou MXénu v zmesi s chitozánom (tzv. nanokompozitu) a následne pomocou SOx. Takto pripravené GCE/MXene-chit/SOx elektródy boli podrobené analýze s využitím elektrochemických detekčných metód, mikroskopie atomárnych síl (AFM, z angl. Attomic Force Microscopy) a skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM, z angl. Scanning Electron Microscopy). V rámci elektrochemickej analýzy sa pracovalo v trojelektródovom systéme s využitím pracovnej GCE, pomocnej platinovej a štandardnej argentochloridovej elektródy. Pri práci boli použité metódy ako cyklická voltampérometria (CV, z angl. Cyclic Voltammetry), chronoampérometria a elektrochemická impedačná spektroskopia (EIS, z angl. Electrochemical Impedance Spectroscopy). CV v 0,1 M fosfátovom pufri pH 7,4 v potenciálových rozsahoch +0,1 V až -1,0 V a 0,0 V až +1,0 V spolu s EIS analýzou pri 50 rôznych frekvenciách s prítomnosťou 5 mM $Fe^{3+/}Fe^{2+}$ redoxného páru v 0,1 M fosfátovom pufri pH 7,4 boli použité na elektrochemickú charakterizáciu jednotlivých vrstiev pri príprave biosenzora. Hlavným cieľom AFM a SEM meraní bolo štúdium povrchovej morfológie a

mikroštruktúry vrstiev modifikovaných MXénom a nanokompozitom. Sarkozín bol detegovaný metódou CV v potenciálovom rozsahu +0,1 V až -1,0 V v 0,1 M fosfátovom pufri pH 7,4. Detekčný princíp spočíval v enzymatickej premene sarkozínu s následnou elektrochemickou redukciou vzniknutého peroxidu vodíka vplyvom aplikácie vonkajšieho potenciálu. Tieto deje mali za následok vznik prúdových odoziev priamoúmerných koncentrácii analytu. V snahe znížiť detekčný limit (LOD, z angl. Limit Of Detection) a zvýšiť tak citlivosť pripraveného nanobiosenzora bol sarkozín detegovaný aj prostredníctvom chronoampérometrického merania na rotačnej diskovej GCE pri fixnom potenciáli -0,7 V a otáčkach 900 rpm. Pripravený biosenzor bol v poslednom kroku validovaný prostredníctvom CV merania v syntetickom moči s prídavkom klinicky relevantného množstva sarkozínu (0,1 – 0,5 µM).

Výsledky a diskusia

CV analýza jednotlivých vrstiev pri príprave biosenzora ukázala, že povrch modifikovaný MXénom podlieha ireverzibilnej anodickej oxidácii pri aplikácii externého napätia presahujúcom hodnotu +0,4 V. Túto skutočnosť potvrdzuje prítomnosť výrazného oxidačného píku v 1. cykle CV merania v oblasti potenciálu presahujúcom +0,4 V. V prípade povrchov modifikovaných vrstvou nanokompozitu nedochádza v tejto oblasti k výraznému nárastu prúdu. To naznačuje, že chitozán má ochranný účinok voči ireverzibilnej anodickej oxidácii nanomateriálu. Výsledky EIS ukázali, že povrch modifikovaný prostredníctvom MXénu sa vyznačuje výrazne vyššou hodnotou odporu voči prenosu náboja (R_{ct}, angl. Charge Transfer Resistance; $R_{GCE/MXene}$ = 453,49 Ω) oproti povrchu nemodifikovanej GCE (R_{GCE} = 263,86 Ω). Povrchy modifikované nanokompozitom a nanokompozitom spolu so SOx sa vyznačujú nižšími odpormi voči prenosu náboja ($R_{GCE/MXene\text{-}chit}$ = 48,10 Ω, $R_{GCE/MXene\text{-}chit/SOx}$ = 70,03 Ω). Výsledky AFM a SEM analýzy preukázali, že vločky nanokompozitu sú približne 10-násobne hrubšie v porovnaní s vločkami MXénu. Priemerná hrúbka MXénovej monovrstvy bola 20,2 ± 3,06 nm. GCE/MXene-chit/SOx biosenzor sa v prípade použitia CV vyznačoval LOD s hodnotou 90 nM. Chronoampérometrickým meraním sa podarilo odstrániť vplyv difúzie a znížiť tak hodnotu LOD až na 18 nM. Biosenzor sa vyznačoval širokým lineárnym rozsahom po hodnotu 7,8 µM ako aj krátkym časom odozvy 2 s. Recovery index vypočítaný na základe CV meraní v umelom moči mal pre takto pripravený biosenzor hodnotu 102,6%.

Záver

V tejto práci sa podarilo úspešne pripraviť nanobiosenzor na citlivú detekciu sarkozínu. Pripravené zariadenie sa vyznačuje nízkym LOD, širokým lineárnym rozsahom a krátkym časom odozvy. Nameraná hodnota recovery indexu potvrdzuje, že nami pripravené zariadenie je možné použiť pri práci s reálnymi vzorkami moču a mohlo by tak v budúcnosti dopomôcť k spresneniu diagnostiky tohto závažného ochorenia.

Poďakovanie

Táto práca je výsledkom realizácie projektu VEGA 2/0137/18 a 2/0090/16, a APVV 17-0300. Radi by sme poďakovali podpore z ERC Proof of Concept grant (No. 825586).

Literatúra

[1] Sung, H. et al. CA - Cancer J Clin. **2021**, 71, 209-249.
[2] Tkac, J. et al. Interface Focus. **2019**, 9, 20180077.
[3] Sreekumar, A. et al. Nature. **2009**, 457, 910-914.
[4] Hroncekova, S. et al. Processes. **2020**, 8, 580.

DETEKCIA RASTLINNÝCH VÍRUSOV

Simona Grešíková, Daniel Mihálik, Michaela Mrkvová

Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Námestie Jozefa Herdu 577/2, 917 01 Trnava

simonagresikova@gmail.com

Úvod

Rastlinné vírusy spôsobujú značné ekonomické straty a sú hrozbou pre trvalo udržateľné poľnohospodárstvo [1]. Vznik nových vírusových ochorení je spôsobený najmä medzinárodnou dopravou, obchodovaním s rastlinným materiálom (zárodočná plazma, živé rastliny), rýchlou adaptáciou vírusov na rôzne podmienky prostredia a klimatickými zmenami, ktoré ovplyvňujú distribúciu hostiteľov a vektorov [2], [3], [4]. Najdôležitejším krokom pri riadení vírusových ochorení je správna identifikácia a diagnostika, ktorá je rýchla, lacná a presná. Súčasné diagnostické metódy delíme do dvoch skupín a to imunochemické metódy a metódy založené na analýze nukleových kyselín [5]. RNA vírusy majú najvyššiu mieru mutácie, pretože RNA polymerázy chýba korekčná činnosť [6]. Miera mutácie je taká vysoká, že replikácia jednej molekuly RNA vedie k vzniku mutantných sekvencií (variantov) zoskupených okolo master sekvencie nazývaných aj kvázidruhov [7].

Imunochemické metódy

Serologické detekčné metódy používajú špecifickú protilátku vyvinutú u zvierat v reakcii na patogény [8]. Vírusy sú detekované vtedy keď sa na vývoj protilátky používajú vírusové antigény. V súčasnosti je popísaných veľa sérologických metód, ktoré zahŕňajú enzýmovú-imunoanalýzu s imunoanalýzou (ELISA), imunoanalýza s tkaninovým blotovým imunotestom (TBIA) a kremenná kryštalická imunosenzorová mikrováha (QCMI).

Metódy založené na analýze nukleových kyselín

Sú charakteristické svojou špecifickosťou, univerzálnosťou a citlivosťou. Najčastejšie používané molekulárne techniky sú polymerázová reťazová reakcia (PCR) a molekulárna hybridizácia. V porovnaní s imunochemickými metódami predstavujú niekoľko výhod. Imunochemické analýzy sa nesústreďujú na celkový vírus genómu. Sú prípady, kde je aplikácia imunologických postupov obmedzená (pri detekcii viroidov a satelitných vírusov RNA). Molekulárne metódy

umožňujú štúdium genetických vzťahov [9]. Metóda PCR, ktorá sa používa na amplifikáciu alebo vytvorenie miliónov identických kópií konkrétnej sekvencie DNA v malej reakčnej skúmavke. Počet naamplifikovaných cieľových sekvencií sa exponenciálne zvyšuje s počtom opakovaných fáz celého procesu PCR [10]. Metóda Real - time PCR sa používa na detekciu RNA vírusov. Vyžaduje reverznú transkriptázu, ktorá je pridávaná v kroku reverznej transkripcie pred začatím PCR.

Záver

Rastlinné vírusy je ťažké eliminovať bez poškodenia hostiteľskej rastliny. Preto je väčšina stratégii zameraná len na prevenciu infekcie rastlín. Doteraz sa väčšina štúdií o rastlinných vírusoch zameriavala len na akútnu infekciu kultúrnych rastlín. Pretože mnoho divo rastúcich rastlín je asymptomatických. Nedávno boli objasnené molekulárne mechanizmy, ktoré sú základom úloh génov dominantnej aj recesívnej rezistencie, čo podporuje vývoj možných nových antivírusových stratégií [11]. Vírusové infekcie rastlín vo všeobecnosti nie je možné chemicky eliminovať. Z tohto dôvodu je potrebné dodržiavať konvečné zásady zmierňovania rizika šírenia infekcie. Jedným z hlavných opatrení je používanie rezistentných genotypov. Využívanie genetickej rezistencie je najefektívnejším a najhospodárnejším spôsobom kontroly chorôb rastlín. Je potrebné neustále hodnotenie genetickej diverzity rastlín z hľadiska interakcií s vírusmi, ako aj ich bližšia charakterizácia.

Použitá literatúra

[1] Mumford, R.; Macarthur, R.; Boonham, N. *Food Secur*. **2016,** 8, 103–109.

[2] Anderson, P. K.; Cunningham, A. A.;Patel, N. G.; Morales, F. J.; Epstein, P. R.; Daszak, P. *Trends Ecol. Evol*. **2004**, 19, 535–544.

[3] Jones, R. A. C. *Virus Res*. **2004**, 141, 113–130.

[4] Elena, S. F.; Fraile, A.; Garcıá –Arenal, F. *Adv. Virus Res*. **2014**, 88, 161–191.

[5] Webster, C. G.; Wylie, S. J.; Jones, M. G. *Current Science*. **2004**, 86, 1-4.

[6] Gago, S.; Elena, S. F.; Flores, R.; Sanjuan, R. *Science.* **2009**, 323, 1308.

[7] Moya, A.; Holmes, E. C.; González-Candelas, F. *Nat. Rev. Microbiol*. **2004**, 2, 279–288

[8] Torrance, L.; Andreev, I. A.; Gabrenaite-Verhovskaya, R. *Jour. Mol. Biol*. **2006,** 357, 8-2.

[9] Kumar, N. A.; Narasu, M. L.; Zehr, U. B.; Ravi, K. S. *Ind. Jour. Biotech*. **2008**, 7, 214-217.

[10] Jeong, J. J.; Ju, H. J.; N. J. Res. Plant Dis. **2014**, 20, 173-181.

[11] Ritzenthaler, C. H. *Current Opinion in Biotechnology*. **2005,** 16, 118-122.

ŠTÚDIUM VLASTNOSTÍ A ŠPECIFICITY NOVEJ VYSOKO SELEKTÍVEJ EPOXIDHYDROLÁZY Z *RHODOCOCCUS SP.*

Gabriela Kaplocká, Dominika Šilhárová, Katarína Kaniaková, Helena Hronská

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

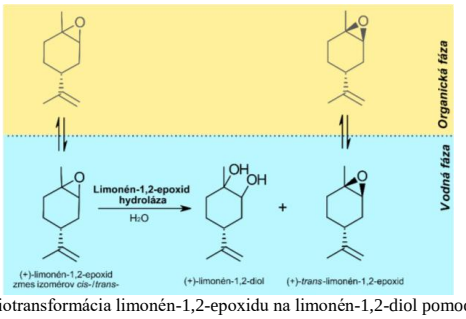
xkaplocka@stuba.sk

Epoxidhydrolázy sú vysoko selektívne enzýmy patriace do triedy hydroláz, ktoré katalyzujú premenu substrátov na príslušné produkty v prítomnosti vody. Substrátmi pre epoxidhydrolázy sú epoxidy, cyklické étery s trojčlenným kruhom[1].

Viaceré epoxidy sú toxické látky nepriaznivo pôsobiace na živú prírodu. Prudko reagujú s nukleovými kyselinami a tým zasahujú do genetickej informácie organizmu, označujú sa preto za genotoxické látky. Niektoré sa vyznačujú aj teratogénnymi či karcinogénnymi účinkami. Práve pre ich toxické účinky sa neustále vyvíjajú metódy na ich účinnú degradáciu. Príkladom je biodegradácia, metóda šetrná k životnému prostrediu, ktorou sa rozkladajú toxické zlúčeniny v prírode na menej toxické látky. Následne sú tieto látky jednoduchšie odbúrané ďalšími mikroorganizmami alebo premieňané na jednoduché metabolity[2,3].

Medzi takéto mikroorganizmy patria aj baktérie z rodu *Rhodococcus sp.*. Ide o grampozitívne aktinobaktérie so špecifickým rastom v podobe konídiofórov. Majú špecifickú bunkovú stenu s obsahom mykolátu, ktorý im dodáva špecifické vlastnosti. Jednou z dôležitých vlastností je aj produkcia sekundárnych metabolitov, ktoré nie sú dôležité pre samotný rast mikroorganizmu ale sú to produkty vznikajúce degradáciou netradičných alebo ťažko degradovateľných substrátov akými sú napr. aj epoxidy. Medzi sekundárne metabolity produkované rodokokmi patria rôzne terpény, dioly, alkaloidy, karotenoidy, flavonoidy či antibiotiká. Vďaka tomu sú tieto mikroorganizmy zdrojom aj širokej škály enzýmov, medzi ktoré patria aj epoxidhydrolázy[4].

Vysoko selektívna limonén-1,2-epoxidhydroláza (LEH) je enzým, ktorý bol ako prvý objavený v grampozitívnej baktérii *Rhodococcus erythropolis*. Katalyzuje enzymatickú hydrolýzu limoné-1,2-epoxidu pričom vzniká limonén-1,2-diol (**Obr. 1**). LEH je cytoplazmatický enzým, ktorý pre svoju aktivitu nepotrebuje prítomný kofaktor. Unikátny je najmä pre svoju enantiošpecificitu, vďaka čomu dokáže z racemickej zmesi epoxidov vytvárať enantiomérne čisté epoxidy a dioly. LEH okrem svojho prirodzeného substrátu dokáže katalyzovať premenu aj iných epoxidových substrátov[2].



Obr. 1: Biotransformácia limonén-1,2-epoxidu na limonén-1,2-diol pomocou LEH

Práca je venovaná vedeckej charakteristike limonén-1,2-epoxidhydrolázy u baktérií rodu *Rhodococcus* sp., s dôrazom na jej štruktúru, vlastnosti a mechanizmus katalýzy. Podrobne je venovaná biotransformácii limonén-1,2-epoxidu na limonén-1,2-diol a substrátovej špecifite tohto enzýmu.

Poďakovanie
Práca vznikla s podporou projektov: Grant VEGA 2/0130/20.

Literatúra
[1] Archelas, A.; Iacazio, G.; Kotik, M., Epoxide Hydrolases and their Application in Organic Synthesis. In *Green Biocatalysis*, **2016**; 179-229.
[2] Barbirato, F.; Verdoes, J. C.; de Bont, J. A. M.; van der Werf, M. J. *FEBS Lett.* **1998,** *438* (3), 293-296.
[3] Krivoruchko, A.; Kuyukina, M.; Ivshina, I. *Catalysts* **2019,** *9* (3), 236.
[4] Busch, H.; Hagedoorn, P. L.; Hanefeld, U. *Int. J. Mol. Sci.* **2019,** *20* (19), 4787.

PRÍPRAVA KMEŇA *CANDIDA UTILIS* PRE EFEKTÍVNE PROCESOVANIE SEKRÉČNEHO SIGNÁLU

Kristína Mižáková, Adriána Dusíková, Lea Lukáčová, Bronislava Martinková, Nikolett Nemcová, Tomáš Németh, Timotej Šándor, Ján Krahulec

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

MizakovaK@gmail.com

Úvod

Kvasinka *Candida utilis* je schválená inštitúciou FDA (Food and Drug Administration) ako bezpečný, zdraviu neškodlivý „GRAS" organizmus, teda „Generally Recognize as Safe". Táto kvasinka je priemyselne využiteľná a našla si už uplatnenie aj pri produkcii heterológnych proteínov. Veľkou výhodou pri produkcii proteínov v tejto kvasinke je jej schopnosť sekrécie proteínov mimo bunku, kde nie sú degradované žiadnymi proteázami, nakoľko ich sekrétom kvasinky neobsahuje [1, 2]. Avšak pre dosiahnutie presného natívneho proteínu je nutné odštiepenie sekrečných signálov, na čo bola použitá ľudská enterokináza. Hlavným dôvodom pre výber tejto serínovej proteázy bola jej vlastnosť štiepiť v presne definovanej sekvencii $(Asp)_4Lys$ (DDDDK) bez zanechania nadbytočných aminokyselín [3,4]. Cieľom práce je vytvoriť efektívny systém pre extracelulárnu produkciu proteínov v *C. utilis* s presne definovaným štiepením sekrečného signálu.

Výsledky a diskusia

V našom laboratóriu bol skonštruovaný plazmid pGE123 s integratívnym charakterom, ktorý pod kontrolou silného konštitutívneho GAP promótora (P_{GAP}) obsahuje gén pre ľahký reťazec ľudskej enterokinázy (EK). Na C koniec enterokinázy je pripojená transmembránová doména, ktorá slúži na jej ukotvenie v membráne Golgiho aparátu (GA) smerom do lúmenu. N koniec EK je obohatený o invertázový sekrečný signál, ktorý zabezpečí jej sekréciu do média. Pre jednoduchšiu imunochemickú detekciu EK je k nej pridaný HisTag. Na plazmide sa nachádza aj zeocínová rezistencia ohraničená dvoma loxP miestami, ktoré umožňujú jej vyštiepenie Cre rekombinázou z bakteriofága P1 v prípade transformácie buniek inými plazmidmi so zeocínovou rezistenciou. Integrácia pGE123 do chromozómu kvasinky bola zamýšľaná v oblasti 18S rDNA. Transformáciou sa plazmid úspešne vniesol do kvasinkových buniek CuF. Zistilo sa, že v chromozóme sa nachádza až 19 kópií EK, preto predpokladáme, že sa plazmid neintegroval len cez 18S rDNA ale aj cez sekvenciu GAP promótora. Počtu kópií zodpovedal aj 36 násobný nárast expresie enterokinázy v porovnaní s génom pre MAL aktivátor.

Napriek expresii enterokinázy však nebola zachytená žiadna jej aktivita ani v cytoplazme, médiu či nerozpustných bunkových časticiach. Vzniknutie tejto situácie si vysvetľujeme tým, že pravdepodobne sme bunky pri detekcii rozbili až príliš a tým pádom aj znefunkčnili enterokinázu alebo naopak, že sme ich nerozbili dostatočne a nedostali sa k enterokináze. Vzniknutý problém sme sa rozhodli riešiť testovaním enterokinázy a to tak, že na ďalších plazmidoch budú do buniek vnášané enzýmy s aktivitou, ktorú budeme detegovať. Pred každou sekvenciou, ktorú chceme detegovať bude radený sekrečný signál a štiepne miesto pre enterokinázu. Pre zjednodušenie práce bude pridaný aj HisTag. Sekvencie pre detekcie sme určili dve: α-glukozidázu a samotnú

enterokinázu. Oba sa kvôli pridaným sekrečným signálom dostanú do sekrečných dráh, kde by sa mal odštiepiť sekrečný signál pôsobením EK a následne sa sekrétovať do média. Z média budú vyizolované a s využitím HisTagu aj detegované Western blotom. Podľa veľkostí bandov budeme schopní určiť, či sa v médiu nachádza natívny proteín bez signálnej sekvencie, teda v bunkách je funkčná enterokináza alebo s prítomnou signálnou sekvenciou, teda enterokináza ju nebola schopná odštiepiť.

Komplikáciou pri vnášaní ďalších plazmidov do buniek je prítomnosť zeocínu, pretože sa už nachádza na plazmide pGE123, čo nám znemožňuje selekciu. Z tohto dôvodu ju má plazmid pGE123 ohraničenú loxP miestami. Pri snahe vyštiepiť ju bol použitý plazmid pCuCRE s Cre rekombinázou a geneticínovou rezistenciou. Po jeho transformácii do buniek sme však získali len veľmi malý počet narastených kolónií a ich preočkovaním sa dokonca stratili úplne. Pravdepodobným vysvetlením by mohlo byť to, že kvôli vysokému množstvu kópií pGE123 štiepi príliš veľké časti chromozómu, čo je letálne pre bunky.

Záver

Do buniek *Candida utilis* sme úspešne vložili enterokinázu, stanovili počet jej kópií na bunku aj mieru expresie. Zatiaľ však nebolo úspešné overenie jej aktivity, preto v ďalšom pokračovaní práce sa budeme snažiť o vyštiepenie zeocínovej rezistencie a transformáciu buniek detekčnými plazmidmi.

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 projektom APVV-17-0149, PP-COVID-20-0019 a UK/97/2021.

Literatúra

[1] Buerth, C.; Heilmann, C.; Klis, F. M.; de Koster, C. G.; Ernst, J. F.; Tielker, D. Microbiol. **2011**, 157, 2493-2503.
[2] Kunigo, M.; Buerth, C.; Tielker, D.; Ernst, J. F. Appl. Microbiol. Biotechnol. **2013**, 97, 7357 - 7368.
[3] Hosfield, T.; Lu, Q. Anal Biochem. **1999**, 269(1), 10 - 16.
[4] Chun, H.; Joo, K.; Lee, J.; Shin, H. C. Biotechnol Lett. **2011**, 33(6), 1227 - 1232.

EXPRESIA A CHARAKTERIZÁCIA IHFα PODJEDNOTKY Z *ACETOBACTER ORLEANENSIS* 3610

Nikolett Nemcová, Zuzana Novákiová, Adriána Dusíková, Tomáš Németh, Lea Lukáčová, Kristína Mižáková, Timotej Šándor , Jozef Grones

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

n.nemcova13@gmail.com

Úvod

E. coli IHF proteín bol, ako vidieť jeho názov, pôvodne určený a purifikovaný ako hostiteľský faktor pre fága λ integračnú rekombinantnú reakciu [1]. IHF je všeobecne regulačný proteín, ktorý pomáha udržiavať stavbu DNA. Viaže sa a ohýba DNA na konkrétnych miestach, hrá úlohu pri superšpiralizácii a destabilizácii duplexu DNA, a ovplyvňuje procesy ako je replikácia a expresia mnohých génov [2]. IHF je klasifikovaný ako histónu-podobný proteín *E. coli.* Je to malý (~ 21,8 kDa), bázický proteín [3]. Tento heterodimérický proteín je tvorený z dvoch podjednotiek: A a B. IHF-A podjednotka je kódovaná *himA* génom a -B podjednotka *hip* alebo *himD* génom [4]. Podjednotky zdieľajú približne 30 %-nú vzájomnú homológiu na aminokyselinovej úrovni a ich sekundárna štruktúra je v zásade veľmi podobná. Ramená oboch podjednotiek vo svojej špičke obsahujú konzervovanými prolíny, ktoré ako jediné vytvárajú priamy kontakt s bázami DNA v malom žliabku. Ostatné, prevažne hydrofóbne aminokyseliny, interagujú s fosfátovou kostrou DNA [5]. V oblasti počiatku replikácie sa IHF proteín viaže špecificky na presne stanovenú konsenzus sekvenciu a ohybom DNA v tomto mieste uľahčuje hlavnému iniciačnému proteínu DnaA obsadenie všetkých DnaA boxov, čo v konečnom dôsledku ústi v rozpleteniu duplexu DNA v AT-bohatej oblasti a následnej iniciácií replikácie [6].

Našim cieľom je nadviazať na predošlé zistenia u *E. coli* a identifikovať približnú oblasť väzby IHF proteínu na *oriAc* a či konzervované prolínové zvyšky na koncoch ramien obidvoch IHF podjednotiek majú dôležitú úlohu pri väzbe na molekulu DNA aj v prípade *A. orleanensis*.

Výsledky a diskusia

Predložená práca je pokračovaním štúdia interakcie IHF proteínu s počiatkom replikácie v bunkách *Acetobacteriaceae* a je rozdelená do dvoch častí, kedy sme sa v prvej časti zamerali na klonovanie našej podjednotky do rôznych plazmidových rekombinantných vektorov. Pomocou nich sme si overili a nadprodukovali našu IHFα podjednotku a jej mutantné deriváty. Ako prvý sme si vytvorili rekombinatný plazmid pBAD-GFP+*ihfA*, ktorý nám slúži na overenie správneho konštruktu a produkcie nášho proteínu v bunkách *E. coli* XL1. Preto sme tu využívali GFP proteín, ktorý nám v tomto prípade slúži ako reportérový proteín, nachádzajúci sa na N-konci *ihfA* génu. pBAD je pod arabinózovým operónom a ako induktor nám slúžila arabinóza, ktorú sme v určitej koncentrácii pridávali do médií na produkciu nášho proteínu. Výsledok nadprodukcie rekombinantného proteínu sme analyzovali elektroforézou v 12 % SDS-PAGE gély a hladinu fluorescencie GFP proteínu sme merali spektrofotometricky. Hodnoty merania fluorescencie GFP proteínu nám poslúžili aby sme vedeli koľkonásobne nám hodnoty produkovaného proteínu IHFα narastali v každej odoberanej hodine. Ďalší konštrukt, ktorý sme si pripravili je rekombinatný plazmid pET30a+ihfA vo fúzii s His-Tagom na N-konci *ihfA* génu. Tento konštrukt nám slúži na

nadprodukciu wild type proteínu a jej mutovanej formy v bunkách *E. coli* BL21 (DE3). Výsledok nadprodukcie wild type rekombinantného proteínu sme analyzovali elektroforézou v 16 % SDS-PAGE gély. Našim ďalším krokom tak bude príprava mutantných konštruktov pET30a+ihfAP66A. Toto chceme dosiahnuť zavedením substitučnej mutácie pomocou protichodných mismatch primerov PCR amplifikáciou spomenutého konštruktu.

V druhej časti práce chceme purifikovať vyprodukované proteíny metódou metalo-chelátovej afinitnej chromatografie a výsledok purifikácie overiť elektroforézou v 16 % SDS-PAGE gély. Schopnosť IHF proteínu (IHFα) a jeho mutovanej formy (IHFα P66A) viazať sa na fragment DNA predstavujúci počiatok replikácie z *A. orleanensis* budeme porovávať metódou EMSA v 10 % natívnom PAGE. Následne sa pokúsime bližšie lokalizovať sekvenciu, ktorú proteín IHF pri väzbe rozoznáva na *oriAc* u *A. orleanensis*. Zvolili sme stratégiu postupného skracovania fragmentu počiatku replikácie, vychádzajúc z poznatkov, že v E.coli sa IHF väzobné miesto nachádza medzi DnaA boxami. Pomocou navrhnutých primerov sa budú amplifikovať rôzne dlhé fragmenty počiatku replikácie *ori* 3610 PCR amplifikovanú oblasť počiatku replikácie použijeme na S1 mapping, ktorý nám v kombinácii s fragmentovou analýzou a Sangerovým sekvenovaním umožní identifikovať presnú sekvenciu, ktorú IHF proteín rozpoznáva v mieste počiatku replikácie.

Záver

V našej práci sa nám podarilo vytvoriť rôzne konštrukty, ktoré nám umožnili a umožnia nadprodukciu wild type a mutantnú formu IHFα podjednotky. V práci budeme ďalej pokračovať identifikáciou *oriAo* miesta väzby IHF proteínu a či sa prolínové zvyšky na obidvoch podjednotkách interkalujú medzi bázové páry a či majú dôležitú úlohu pri väzbe na molekulu DNA aj u *A. orleanensis*.

Poďakovanie

Táto práca bola realizovaná v laboratóriu Doc. RNDr. Jozefa Gronesa CSc., ktorému by som chcela poďakovať za odborné vedenie, informácie, ochotu, všestrannú pomoc a hlavne trpezlivosť.

Literatúra

[1] Nash, H. A. Integration and excision of bacteriophage λ: the mechanism of conservative site specific recombination. *Annual review of genetics* **1981**, *15*(1), 143-167.

[2] https://biocyc.org/ECOLI/NEW-IMAGE?type=POLYPEPTIDE&object=PC00027

[3] Freundlich, M.; Ramani, N.; Mathew, E.; Sirko, A.; Tsui, P. The role of integration host factor in gene expression in Escherichia coli. *Molecular microbiology*,**1992** *6*(18), 2557-2563.

[4] https://biocyc.org/ECOLI/NEW-IMAGE?type=POLYPEPTIDE&object=PC00027

[5] Bonnefoy, E.; Rouvière-Yaniv, J.. HU and IHF, Two Homologous Histone-like Proteins of Escherichia Coli, Form Different Protein-dna Complexes with Short DNA Fragments.. *The EMBO Journal* **1991**, *10* (3), 687–696.

[6] Mott, M. L.; Berger, J. M. DNA replication initiation: mechanisms and regulation in bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, **2007** *5*(5), 343-354.

CIELENÁ EVOLÚCIA EXPRIMOVANEJ ALKOHOLDEHYDROGENÁZY Z *RHODOCOCCUS RUBER* S DÔRAZOM NA ZVÝŠENÚ SOLUBILITU

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

1 Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra molekulárnej biológie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika;
2 Univerzita Komenského v Bratislave, Vedecký park, Ilkovičova 8, 841 04 Bratislava, Slovenská republika

andrej.ado.minich@gmail.com

Úvod

Alkohol dehydrogenáza z *Rhodococcus ruber* (RrADH) je monomérny proteín s veľkosťou 38 kDa. Ide o významný enzým, ktorý je zodpovedný za mnohé katalytické reakcie. Zároveň toleruje organické rozpúšťadlá a preto je významným biokatalyzátorom pre asymetrickú syntézu organických zlúčenín [1]. Nevýhodou heterologickej produkcie veľkého množstva proteínov, ako ADH-A z *R. ruber*, je nízka solubilita. V kontexte produkcie rekombinantných proteínov je nízka solubilita charakterizovaná tvorbou nerozpustných inklúznych teliesok. Inklúzne telieska obsahujú rôzne konformačné stavy proteínu zodpovedajúce zloženým, nesprávne zloženým a čiastočne poskladaným štruktúram, často robí postup produkcie bioaktívnych proteínov veľmi náročným [2].

Pokrok a dostupnosť veľkého množstva informácií z databáz o štruktúre proteínov a metód 3D analýzy ponúka novú možnosť zmeny vlastností, ako solubilita, ovplyvnením samotnej štruktúry proteínu pomocou cielenej evolúcie [3]. Cielená evolúcia *in silico* nám ponúka novú možnosť rýchlo a efektívne vytvárať varianty so zmenenými vlastnosťami, akou je solubilita, bez potreby tvorby knižníc variantov a ich následnému skríningu [4].

V uvedenej práci sme sa venovali *in silico* analýze agregačných miest RrADH pomocou vybraného nástroj Aggrescan 3D 2.0, vnášaniu mutácií do vybraných miest a následnej produkcii nemutovaného a mutovaného variantu. V druhej časti práce sme sa venovali charakterizácii zmeny solubility, špecifickej aktivity a kinetiky enzýmovej reakcie variantov.

Experimentálna časť

V prvom kroku sme pomocou vybraného predpovedného nástroja analyzovali *in silico* vysoko agregačné miesta proteínu na všetkých monomérnych podjednotkách a získali celkové skóre agregácie. Následne sme nástrojom vyberali vhodné miesta na aminokyselinovej sekvencii pre zámenu za účelom solubility. Vybrané mutácie sme vnášali pomocou miesto špecifickej PCR a navrhnutých primerov do sekvencie RrADH proteínu. Nemutovaný variant RrADH ako aj mutované varianty boli následne produkované v kmeni *E. coli* BL21 pri optimalizovaných podmienkach. Zmeny v solubilite boli vyhodnocované pomocou SDS-PAGE a Western blot analýzou. V poslednej časti boli charakterizované základné vlastnosti variantov ako špecifická aktivita a kinetika enzýmovej reakcie.

Výsledky a diskusia

Online predpovedným nástrojom sme identifikovali vysokoagregačné miesta vhodné na mutagenézu na 3 miestach aminokyselinovej sekvencie, ktoré majú najväčší vplyv na solubilitu a zníženie agregácie RrADH. Vytvorili sme 2 varianty mutovanej RrADH – RrADHmut1/RrADHmut2, pomocou miesto špecifickej PCR, obsahujúce vytipované mutácie. RrADHmut1 obsahuje 2 mutácie a RrADHmut2 obsahuje 3 špecifické mutácie. Pomocou metód klonovania sme pripravili 3 konštrukty plazmidu pJexpress404. Plazmid pJexpress404-RrADH nesie nemutovaný gén *ADH-A* a plazmidy pJexpress404-RrADHmu1/RrADHmut2 nesú mutované varianty génu *ADH-A*. Plazmidy sme transformovali do produkčného kmeňa *E. coli* BL21 a optimalizovali sme teplotné podmienky kultivácie mutovaných variantov ADH-A na teplotu 20 °C. Pri mutovanej forme ADH-Amut2 sme dosiahli dvojnásobný výťažok oproti wild-type RrADH v solubilnej frakcii elúcie a v prípade RrADHmut1 sme zaznamenali 17 %-ný nárast v solubilnej frakcii. Pri charakterizácii vlastností variantov RrADH, stanovenie špecifickej aktivity a kinetiky enzýmovej reakcie potvrdilo, že vnesené mutácie nemajú vplyv na aktívne miesto enzýmu a vnesené mutácie poskytujú zlepšené vlastnosti enzýmovej kinetiky, čo môže mať pozitívny vplyv pri komerčnej produkcii RrADH.

Záver

Na základe získaných výsledkom konštatujeme, že sme dokázali zvýšiť solubilitu cieľového proteínu RrADH pomocou online predpovedného nástroja a mutácie nemajú vplyv na základné vlastnosti proteínu a pozitívne ovplyvnili kinetické vlastnosti enzýmovej reakcie premeny analyzovaného substrátu.

Literatúra

[1] Hamnevik E.; Blikstad C.; Norrehed S.; Widersten M.; J. Mol. Cat. 2014, 99, 68-78.

[2] de Marco A.; Ferrer-Miralles N.; Garcia-Fruitós.; Mitraki A.; Peternel S.; Rinas U.; Trujillo-Roldán M.; Valdez-Cruz N.; Vázquez E.; Villaverde A.; FEMS microbiology reviews, 2019, 43 (1), 53-72.

[3] Yang C.; Sesterhenn F.; Bonet J.; van Aalen E. A.; Scheller L.; Abriata L.A.; Cramer J.T.; Wen X.; Rosset S.; Georgeon S.; Jardetzky T.; Krey T.; Fussenegger M.; Merkx M.; Correia B.E.; Nat. Chem. Biol., 2021, 17 (4), 492-500.

[4] Lane M.D.; Seelig B.; Curr. Opin. Chem. Biol., 2014, 10 (22), 129-36.

REGULÁCIA EXPRESIE MALTÁZOVÉHO GÉNU V *CANDIDA UTILIS*

Lea Lukáčová, Adriána Dusíková, Bronislava Martinková, Kristína Mižáková, Nikolett Nemcová, Tomáš Németh, Timotej Šándor, Ján Krahulec

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

lea.lukacova1@gmail.com

Úvod

Kvasinka *Candida utilis* predstavuje bežnú industriálnu kvasinku s klasifikáciou GRAS (*Generally recognised as safe*). Za bežných okolností nám v laboratóriu kvasinka poskytuje niekoľko výhod. Predovšetkým ide o jej rast na lacných substrátoch a rýchlu adaptáciu na rôzne zdroje uhlíka a dusíka [1]. Jedným z potenciálnych zdrojov uhlíka je aj sladový cukor, maltóza. Gény pre maltózový mechanizmus sú v kvasinke klastrované v piatich MAL klastroch, pričom dva esenciálne gény sú regulované pomocou divergentného maltázového promótora [2]. Cieľom našej práce je snaha o vytvorenie maltázového promótora, ktorý nebude reprimovaný glukózou, čo zabezpečí nárast kvasinky *C. utilis* na lacných zdrojoch uhlíka.

Výsledky a diskusia

Naša práca pozostávala z dvoch častí. V prvej časti práce sme sa zameriavali na maltózový metabolizmus *C. utilis* pomocou konštrukcie rôznych plazmidových vektorov integratívneho charakteru. Pomocou zostrojených plazmidov sa snažíme vytvoriť maltázový promótor s čo najnižšou katabolickou represiou a zároveň zachovanou citlivosťou na maltózu, ktorá slúži ako jeho prirodzený induktor. Problémom maltázového promótora sú však väzobné miesta Mig1 rodiny proteínov, ktoré spôsobujú jeho katabolickú represiu. Skonštruovali sme preto plazmidy pMZ11, pMZ12, pMZ13 a pMZ131, ktoré obsahujú cielené mutácie v *in silico* vytipovaných oblastiach pre väzbu hlavného represorového proteínu Mig1. Plazmidy pMZ13 a pMZ131 obsahujú obe z vytipovaných mutácií a plazmidy pMZ11, a pMZ12 obsahujú len jednu mutáciu. Hlavným rozdielom medzi plazmidmi pMZ13 a pMZ131 je ich rozdielny počet guanínov. Plazmid pMZ13 obsahuje jedenásť párov guanínu, na rozdiel od bežných dvanásť, ktoré nachádzame u plazmidu pMZ131.

Plazmidy pMZ13 a pMZ131 boli transformované do kvasinky kmeňa CuPA11 delta zeo, ktorý obsahuje MAL aktivátor pod vlastným konštitutívnym promótorom. Kvasinky sme simultánne preočkovali na médium YPD a YPD s prímesou maltózy. Porovnaním nárastu na týchto médiách sa nám podarilo preukázať nami predpokladaný spomalený rast kvasinky na YPD médiu. Na základe týchto výsledkov, môžeme vyvodiť, že aspoň jedna z vytipovaných mutácií na plazmidoch pMZ13 a pMZ131 dokázala zmutovať väzobné miesto proteínu Mig1. Mutácia však musí byť overená pomocou plazmidov pMZ11 a pMZ12, ktoré budú transformované do kmeňa CuPA11 delta zeo rovnakým spôsobom s cieľom zistiť, ktorá z vytipovaných *in silico* mutácií na plazmidoch pMZ13 a pMZ131 má vplyv na maltózový promótor a jeho aktiváciu.

Druhá časť práce pozostávala zo zisťovania sily maltózového promótora. Za týmto účelom boli skonštruované plazmidy pML1, pML2 a pML3 ktoré za maltózovým promótorom nesú *lacZ* gén. V procese tvorby je aj vytváranie plazmidu pML4. Príslušné konštrukty boli transformované do

kmeňa CuF. Pri transformácií konštruktov do vybraného kmeňa sme zistili, že kvôli neprítomnosti aktivátora pre maltázový promótor dochádza ku zníženiu celkovej expresie. Rovnako boli namerané aj nízke hodnoty β-galaktozidázy. Chýbajúci aktivátor spôsobujúci zníženú expresiu je prítomný v kmeni CuPA11 delta zeo.

V nasledujúcej práci sa preto sústredíme na transformovanie konštruktov do kmeňa CuPA11 delta zeo s cieľom overiť maltázový promótor vzhľadom na jeho prítomný aktivátor. Silu promótora budeme schopní merať spektrofotometericky na chromogénnom substráte OMPG. Jeho špecifickú aktivitu budeme vedieť vypočítať na milijednotky.

Záver

V našej práci sa nám podarilo vytvoriť konštrukty, pomocou ktorých bude možné ovplyvňovať maltázový promótor v kvasinke *C. utilis*. V práci budeme ďalej pokračovať transformovaním plazmidov pML1, pML2, pML3 a pML4 do kvasinky kmeňa CuPA11 delta zeo s cieľom overenia promótoru vzhľadom na jeho aktivátor. Rovnako sa budeme snažiť potvrdiť výsledky cielenej mutagenézy na plazmidoch PMZ11, pMZ12, pMZ13 a pMZ131 pomocou náhodnej mutagenézy s pripravenou knižnicou pMZ2-M.

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 projektom APVV-17-0149; PP-COVID-20-0019 a UK/97/2021.

Literatúra

[1] Buerth, Ch.; Heilmann, C. J.; Klis, F. M.; Koster, Ch. G..; Ernst, J. F; Tielker, D. Microbiol. **2011**, 157, 2493-2503.

[2] Boňková, H.; Osadská, M.; Krahulec, J.; Lišková, V.; Stuchlík, S.; Turňa, J. J. Biotechnol. **2014**, 189, 0168-1656.

PRODUKCIA REKOMBINANTNÝCH PROTEÍNOV S ENVIRONMENTÁLNYM VYUŽITÍM POMOCOU PICHIA PASTORIS

Petra Ľubomíra Lichvárová, Vladimír Krasňan

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

xlichvarova@stuba.sk

Situácia týkajúca sa životného prostredia je v súčasnej dobe čoraz závažnejšia. Jedným z faktorov, ktoré majú na životné prostredie negatívny vplyv, je aj celosvetovo neustále rastúca produkcia rôznych biologických odpadov z priemyslu. Na základe viacerých analýz je zrejmé, že sa táto situácia každým rokom zhoršuje. Kvôli tomu sa stále intenzívnejšie hľadajú nové spôsoby, ako by bolo možné tieto odpady znova zužitkovať a prispieť tak k riešeniu ekologickej krízy [1].

Jedným z biotechnologicky najvýznamnejších je odpadový glycerol. Vzniká ako vedľajší produkt počas výroby bionafty a platí, že čím väčšie množstvo odpadového glycerolu vzniká, tým väčším problémom sa stáva jeho následné využitie. Kvôli tomu je mimoriadne potrebné preskúmať možné spôsoby jeho aplikácie, ktoré by boli zároveň šetrné k životnému prostrediu.

Jednou z možností recyklácie odpadového glycerolu je jeho využitie ako zdroja uhlíka pre fermentačné procesy. Takýmto procesom je napríklad produkcia rekombinantných proteínov prostredníctvom kvasinky *P. pastoris*. Táto kvasinka je známa tým, že dokáže veľmi efektívne utilizovať glycerol a to vďaka tomu, že disponuje špecifickými mechanizmami, ktorých prítomnosť spôsobuje vysokú mieru absorpcie tejto látky [2]. Práve preto je glycerol často využívaný ako hlavný zdroj uhlíka pri fermentácii tejto metylotrofnej kvasinky [3]. Tá navyše môže byť modifikovaná pre tvorbu rekombinantných proteínov.

P. pastoris dokáže efektívne produkovať rekombinantné proteíny s pozitívnym vplyvom na životné prostredie, napríklad organofosforovú hydrolázu [4] a antimikrobiálne peptidy [5]. Tie môžu slúžiť ako alternatíva pesticídov, ktoré do veľkej miery prispievajú k celkovému znečisteniu životného prostredia [6]. Ekologicky významnými proteínmi sú aj lakáza, mangánperoxidáza a lignínperoxidáza, ktoré sa používajú pri bioremediácii vôd a pôd. Tie sú na rôznych miestach znečistené veľkým množstvom chemických zlúčenín, čo môže veľmi negatívne pôsobiť na celkovú biodiverzitu a taktiež na zdravie rastlín a živočíchov. Práve rekombinantná produkcia spomínaných proteínov prostredníctvom kvasinky *P. pastoris* je najefektívnejším spôsobom ich výroby [7].

Táto práca sa zameriava na možnosť produkcie veľmi zaujímavých enzýmov pomocou kvasinky *P. pastoris*, ktoré majú všestranné využitie pri záchrane životného prostredia. Čo je ale hlavné, táto práca taktiež popisuje možnosť rastu tejto kvasinky aj na jednom z odpadov z priemyslu, ktorým je odpadový glycerol. Týmto spôsobom je možné dosiahnuť prepojenie, kedy môže byť odpad využitý na produkciu enzýmov, ktoré môžu byť ďalej použité v environmentálnom sektore.

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

Literatúra

[1] Yazdani, S.S., Gonzalez, R., Curr Opin Biotechnol. 2007, 18, 213 – 219.

[2] Mattanovich, D., Microb Cell Factories. 2009, 8, 29.

[3] Anastacio, G.S., Bioresour Technol. 2014, 152, 505 – 510.

[4] Shen, W., Microbial Cell Factories. 2016, 15, 1.

[5] Lazarev, V.N. - Govorun, V.M., Applied Biochemistry and Microbiology. 2010, 46, 803 – 814.

[6] Aktar, M.W., Interdisciplinary Toxicology. 2009, 2, 1 – 12.

[7] Xu, H., Guo M.Y., Gao Z.H., Bai X.H., Zhou X.W., Theoretical and Applied Genetics. 2017, 130(5), 951 – 967.

APLIKÁCIA REKOMBINANTNEJ REVERZNEJ TRANSKRIPTÁZY VÍRUSOVÉHO PÔVODU V DIAGNOSTIKE COVID-19

Pavol Dobrovodský, Tatiana Petrovičová

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

xdobrovodskyp@stuba.sk

Pôvodcom respiračného ochorenia COVID-19 zapríčiňujúceho globálnu pandémiu je zoonotický koronavírus SARS-CoV-2, ktorého genetická informácia je kódovaná v jednovláknovej RNA. Na základe poznatku o genóme tohto koronavírusu boli vyvinuté efektívne, reprodukovateľné a senzitívne diagnostické RT-PCR testy, ktoré umožňujú dôkladnú kvantifikáciu genetického materiálu koronavírusu SARS-CoV-2 v odobraných biologických vzorkách. RT-PCR metóda využíva reverznú transkriptázu (RT) na konverziu vírusovej mRNA na komplementárnu DNA, ktorá je počas cyklov polymerázovej reťazovej reakcie (PCR) amplifikovaná v takom množstve, ktoré umožňuje detekciu vírusovej RNA v testovaných vzorkách **(Kaur a kol., 2018 [5]; Vashist, 2020 [9]; Sheikhzadeh a kol., 2020 [8])**.

Na reverznú transkripciu v diagnostických metódach sa najčastejšie využívajú mutované reverzné transkriptázy, RT vírusu vtáčej myeloblastózy (AMV RT) alebo RT vírusu myšacej leukémie (MMLV RT), ktoré patria medzi RNA-závislé DNA polymerázy. Ich prirodzeným zdrojom sú retrovírusy, ktoré vo svojom genóme obsahujú viacero génov esenciálnych pre ich životný cyklus, pričom práve *pol* gén kóduje enzymatickú aktivitu RT ako aj iných enzýmov esenciálnych pre replikáciu retrovírusov, t. j. enzymatické aktivity proteázy, integrázy a ribonukleázy H **(Coté a Roth, 2008 [1]; Maga, 2013 [6]; Menéndez-Arias a kol., 2017 [7])**.

RT predstavuje v súčasnosti dôležitý molekulový komponent v diagnostike COVID-19 metódou RT-PCR. V procese reverznej transkripcie dochádza v dôsledku DNA polymerázovej a ribonukleázovej H aktivity reverznej transkriptázy ku konverzii vírusovej jednovláknovej RNA na komplementárnu DNA molekulu, ktorá slúži ako templátové vlákno pre kvantitatívnu real time PCR (qrt-PCR). Primery pre qrt-PCR sú navrhované tak, aby počas cyklickej qrt-PCR došlo k amplifikácii ORF1a/b génov a N génu koronavírusu SARS-CoV-2. Kvantifikácia novej syntetizovanej dvojvláknovej DNA sa uskutočňuje počas exponenciálnej fázy PCR na základe fluorescenčného signálu produkovaného TaqMan snímačom alebo farbivom SYBR Green, ktoré špecifickými spôsobmi interagujú s amplifikačnými produktami **(Coté a Roth, 2008 [1]; Dunbar a Das, 2019 [2]; Sheikhzadeh a kol., 2020 [8])**.

Štúdium štruktúry a biochemických vlastností retrovírusových reverzných transkriptáz, HIV-1 RT a MMLV RT, je vhodné na objasnenie mechanizmu konverzie vírusovej mRNA na komplementárnu DNA katalyzovanej RT a špecifických enzýmových aktivít tejto RNA-závislej DNA polymerázy. Reverzná transkripcia je nevyhnutnou súčasťou RT-PCR metódy, resp. testov, ktoré sú využívané najmä v diagnostike infekčných ochorení, ktorých pôvodcami sú RNA vírusy, vrátane koronavírusu SARS-CoV-2 **(Hahn a Lapaire, 2013 [3]; Sheikhzadeh a kol., 2020 [8])**.

V rámci tejto práce boli študované spôsoby prípravy rekombinantnej HIV-1 RT, rovnako tak možnosti jej purifikácie a možné riešenia optimalizácie expresného systému, expresných faktorov a viacstupňového purifikačného protokolu. Podľa dostupných informácií o výťažkoch rekombinantného enzýmu sa ako najefektívnejší spôsob produkcie javí expresný systém *E. coli* BL21 s *T7/lac* promótorom a expresiou indukovanou pomocou IPTG. Aby bolo možné rekombinantný enzým využiť na diagnostické účely, musí spĺňať vysokokvalitné štandardy týkajúce sa čistoty a špecifickej enzýmovej aktivity. Súčasťou práce bola identifikácia purifikačného protokolu, ktorý umožňuje pripraviť HIV-1 RT s požadovanými kvalitatívnymi vlastnosťami. Ako najužitočnejší purifikačný protokol pre rekombinantnú HIV-1 RT sa prezentuje konzorcium viacerých purifikačných metód, t. j. afinitnej chromatografie, iónovo-výmennej chromatografie a gélovej filtrácie. Poznatky zo štúdia produkcie a purifikácie rekombinantnej HIV-1 RT je možné s určitými modifikáciami a optimalizáciami aplikovať pri produkcii iných významných RT **(Hou a kol., 2004 [4]; Kaur a kol., 2018 [5])**.

Poďakovanie:

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

Literatúra:

[1] Coté, M. L.; Roth, M. J. Virus. Res. **2008**, 134, 186-202.

[2] Dunbar, S.; Das, S. J. Clin. Virol. **2019**, 115, 18-31.

[3] Hahn, S.; Lapaire, O. Brenner's Encyclopedia of Genetics, ISBN: 978-0-08-096156-9. **2013**, 5, 396-397.

[4] Hou, E. W.; Prasad, R.; Beard, W. A.; Wilson, S. H. Protein. Expres. Purif. **2004**, 34, 75-86.

[5] Kaur, J.; Kumara, A.; Kaur, J. Int. J. Biol. Macromol. **2018**, 106, 803-822.

[6] Maga, G. Brenner's Encyclopedia of Genetics, ISBN: 978-0-08-096156-9. **2013**, 6, 222-223.

[7] Menéndez-Arias, L.; Sebastián-Martín, A.; Álvarez, M. Virus. Res. **2017**, 234, 153-176.

[8] Sheikhzadeh, E.; Eissa, S.; Ismail, A.; Zourob, M. Talanta. **2020**, 220, č. č. 121392.

[9] Vashist, S. K. Diagn. Micr. Infec. Dis. **2020**, 10, p. s. 7.

APLIKÁCIA BIONANOČASTÍC NA SEKVENČNÚ DEGRADÁCIU PCB POMOCOU *OCHROBACTRUM ANTHROPI* A *STENOTROPHOMONAS MALTOPHILIA*

Marcela Tlčíková[1], Mariana Hurbanová[1], Katarína Dercová[1], Hana Horváthová[2]

[1]Ústav biotechnológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
[2]Katedra geochémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

m.tlcikova@gmail.com

Biologická syntéza nanočastíc predstavuje náhradu fyzikálnych a chemických metód, ktoré sú nákladné a často si vyžadujú toxické chemikálie. „Zelená" syntéza a využívanie rastlinných matríc je ľahko dostupná, bezpečná a ekologická metóda na syntézu nanočastíc nulmocného železa (nZVI) [1, 2]. Bionanočastice sú potenciálnym riešením v bioremediačných stratégiách pri odstraňovaní perzistentných organických polutantov (POPs) zo životného prostredia [3, 4].

Práca je zameraná na syntézu bionanočastíc nulmocného železa z rastlín a ich následné využite na degradáciu kontaminantov životného prostredia polychlórovaných bifenylov (PCB) samostatne a aj v kombinácii s bakteriálnymi kmeňmi s degradačnou schopnosťou *Ochrobactrum anthropi* a *Stenotrophomonas maltophilia* [5, 6]. Na syntézu rastlinných bionanočastíc nulmocného železa boli použité vodné extrakty zo šalvie lekárskej, rozmarínu lekárskeho, zeleného čaju a medovky lekárskej. Tieto rastliny boli vyselektované kvôli ich vyššiemu obsahu polyfenolov potrebných na vznik bionanočastíc. Ďalším cieľom bola sekvenčná degradácia PCB, čo predstavuje hybridnú technológiu využívajúcu kombináciu prídavku rastlinných bionanočastíc a vybraných kmeňov baktérií. PCB boli v prvom kroku degradované a dehalogenované na nižšie chlórované kongenéry pridanými bionanočasticami a po 7 dňoch sa aplikoval bakteriálny kmeň *Stenotrophomonas maltophilia* alebo *Ochrobactrum anthropi.*

V prípade samotných bionanočastíc syntetizovaných zo šalvie sa dosiahla úroveň degradácie PCB 57 %, bionanočastice z rozmarínu degradovali 19 % PCB, nZVI zo zeleného čaju mali degradačnú účinnosť 46 % a medovka 31 %. Sekvenčnou aplikáciou bionanočastíc syntetizovaných zo šalvie a prídavku bakteriálneho kmeňa *S. maltophilia* sa dosiahlo najvyššie percento degradácie v tejto práci, a to 75 %, s použitím bakteriálneho kmeňa *O. anthropi* sa degradovalo 46 %. Sekvenčnou aplikáciou bionanočastíc syntetizovaných z rozmarínu a bakteriálneho kmeňa *S. maltophilia* sa dosiahla degradácia 45 % a použitím *O. anthropi* 37 %. Pri bionanočasticiach z medovky v kombinácii s kmeňom *O. anthropi* bola degradačná schopnosť 58 % a s kmeňom *S. maltophilia* 52 %. Nanočastice zo zeleného čaju mali pri kombinovanej aplikácii s kmeňom *S. maltophilia* percento degradácie 40 % a s použitím *O. anthropi* 20 %, čo predstavuje najnižšie dosiahnuté hodnoty biodegradácie PCB v rámci tejto práce.

Poďakovanie
Táto práca vznikla s podporou projektov: grant VEGA (projekt č. 1/0295/15) a APVV (projekt č. 0656-12) Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky.

Literatúra

[1] Kharissova O.V., Dias H.V.R, Kharisov B.I., Pérez V.M.J.: The greener synthesis of nanoparticles. Trends in Biotechnology 31, **2013**, s. 240-248.

[2] Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Sajjadi S., Atarod M., Issaabadi Z.: Introduction to Green Nanotechnology (Ersoz M., ed.) vol. 28, 1st ed, **2019**,s. 356, ISBN: 978-01-2813-586-0.

[3] Chatterjee A., Kwatra N., Abraham J.: Phytonanotechnology, Micro and Nano Technologies (Thajuddin N., Mathew S., ed.), Elsevier, **2020**, str. 143, ISBN 978-01-2822-348-2.

[4] Dercová K., Horváthová H., Hurbanová M., Tlčíková M.: Biologická syntéza nanočastíc: kovové bionanočastice z rastlín pre remediáciu životného prostredia. Chem. Listy (zaslané).

[5] Dudášová H., Lukáčová L., Murínová S., Puškárová A., Pangallo D., Dercová K.: Bacterial strains isolated from PCB-contaminated sediments and their use for bioaugmentation strategy in microcosmos. Journal of Basic Microbiology 54, **2014**, s.253-260.

[6] Dercová K., Horváthová H., Hurbanová M., Tlčíková M.: The International Conference Contaminated Sites 2020, e-Book of Abstracts (Bradiaková E., Paluchová K., ed.),. Trnava, Slovak Republic, SAŽP, Banská Bystrica, **2020**, str. 29, ISBN 978-80-8213-030-3.

PRODUKCIA MUTANTNEJ RETROVÍRUSOVEJ REVERZNEJ TRANSKRIPTÁZY V *E. COLI*

Bohuš Kubala[1], Kristína Hriňová[1], Zdenko Levarski[1,2] a Stanislav Stuchlík[1,2]

1 Katedra molekulárnej biológie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Ilkovičová 6, 84104, Karlová ves

2 Vedecký park Univerzity Komenského, Ilkovičová 8, 84104, Karlová Ves

kubala.bohus@gmail.com

Úvod

Reverzná transkriptáza je enzým, ktorý má dve enzymatické aktivity. Jednou z nich je DNA polymerázová aktivita, ktorou dokáže syntetizovať vlákno podľa DNA alebo RNA templátu. Druhou je RNáza H aktivita, ktorou štiepi RNA len vtedy, ak je RNA súčasťou duplexu RNA / DNA. Obe tieto aktivity sa podielajú na konverzii RNA do dvojvláknovej lineárnej DNA [1].

Jedným z prvých použití reverznej transkriptázy v molekulárnej biológii bola konštrukcia cDNA knižníc [2]. Ide o enzým, ktorý je široko používaný aj vo výskume a v klinickej diagnostike [3]. V súčasnej dobe je detekcia vírusovej RNA za pomoci reverznej transkriptázy každodennou súčasťou, a poskytuje citlivé prostriedky na odhalenie prítomnosti vírusu SARS-CoV-2 u pacientov [4].

Naším cieľom je vyprodukovať enzým retrovírusovej reverznej transkriptázy s jeho čo najväčším podielom v solubilnej frakcii oproti frakcii v inklúznych telieskach. Na to je potrebná optimalizácia procesu heterologickej expresie tohto proteínu.

Experimentálna časť

V našom laboratóriu sme sa snažili optimalizovať podmienky pre heterologickú expresiu retrovírusovej reverznej transkriptázy maloobjemovou kultiváciou, pričom sme menili teplotné podmienky expresie.

Bunky *E. coli* BL21 a *E. coli* MC4100 sme transformovali konštruktom pJexpress404RT2. Následne sme realizovali maloobjemové kultivácie v LB médiu pri rôznych teplotách, 37 °C, 28 °C a 20 °C. Nakoniec sme overili expresiu a solubilitu cieľového proteínu pri každej teplote pomocou SDS-PAGE a metódou Western blot.

Výsledky a diskusia

Proteín exprimovaný v bunkách *E. coli* BL21 pri 37 °C sme vyhodnotili ako najmenej solubilný, pričom jeho solubilita sa zýšila pri 28 °C 2,3-násobne voči expresii pri 37 °C. Exprimovaním proteínu pri 20 °C sa zvýšila jeho solubilita 1,36-násobne oproti expresii pri 28 °C.

Za najvhodnejšiu sme zvolili teplotu 28 °C, nakoľko pomer solubilnej frakcie bol vyšši voči nesolubilnej frakcii ako pri 37 °C. Expresia v *E. coli* BL21 pri 20 °C po 24 hodinách bola 2,63-násobne nižšia oproti expresii pri 28 °C po 4 hodinách. Expresia pri 20 °C v *E. coli* MC400 bola síce na rovnakej úrovni ako pri kmeni *E. coli* BL21 pri 20 °C, avšak solubilná frakcia tu bola 2,16-násobne nižšia.

Záver

Za najvhodnejšiu teplotu na produkciu mutantnej reverznej transkriptázy v bunkách *E. coli* BL21 sme zvolili 28 °C, nakoľko expresia tu bola 2,63-násobne vyššia ako pri teplote 20 °C, ktorá si navyše vyžaduje dlhší priebeh expresie. Expresia pri 37 °C sa javila ako nevyhovujúca kvôli príliš vysokému pomeru nesolubilnej frakcie oproti solubilnej.

Poďakovanie

Tento príspevok je výsledkom realizácie projektov APVV (APVV-19-0196, APVV-17-0570 a APVV-17-0333)

Literatúra

[1] Sarafianos, S. G., Marchand, B., Das, K., Himmel, D. M., Parniak, M. A., Hughes, S. H., & Arnold, E. (2009). Structure and function of HIV-1 reverse transcriptase: molecular mechanisms of polymerization and inhibition. *Journal of molecular biology*, ***385***(3), 693-713.

[2] Martín-Alonso, S., Frutos-Beltrán, E., & Menéndez-Arias, L. (2021). Reverse transcriptase: From transcriptomics to genome editing. *Trends in Biotechnology*, ***39***(2), 194-210.

[3] Narukawa, Y., Kandabashi, M., Li, T., Baba, M., Hara, H., Kojima, K., Kei Iida, Takayoshi Hiyama, Sho Yokoe, Tomomi Yamazaki, Teisuke Takita, & Yasukawa, K. (2021). Improvement of Moloney murine leukemia virus reverse transcriptase thermostability by introducing a disulfide bridge in the ribonuclease H region. *Protein Engineering, Design and Selection*, ***34***.

[4] Graham, T. G., Dugast-Darzacq, C., Dailey, G. M., Darzacq, X., & Tjian, R. (2021). Simple, inexpensive RNA isolation and one-step RT-qPCR methods for SARS-CoV-2 detection and general use. *Current protocols*, ***1***(4), e130.

Vplyv birzy na senzorické vlastnosti vína

Monika Mokráňová, Ivan Špánik, Katarína Furdíková

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

monika.mokranova@gmail.com

Úvod

Birza je jedným z často sa vyskytujúcich ochorení vína s nízkym obsahom alkoholu a nedostatočnou mikrobiologickou stabilizáciou. Za vznik tohto ochorenia sú zodpovedné kožkotvorné kvasinky, ktoré sa vo víne vyskytujú v dôsledku nesprávneho hygienického zaobchádzania počas výrobného procesu. Birzotvorné kvasinky sú typické schopnosťou vytvárať na povrchu bledú kožku a dokážu negatívne ovplyvniť aromatický profil vína tvorbou vedľajších metabolitov, ako sú prchavé mastné kyseliny, vyššie alkoholy, estery a v menšej miere aj aldehydy. Toto ochorenie je zapríčinené súčinnosťou viacerých druhov kožkotvorných kvasiniek, ktoré sa vyznačujú rôznymi vlastnosťami, ale ich výsledné správanie je podobné. Kvasinky spôsobujúce birzu zaraďujeme medzi aeróbne mikroorganizmy a sú typické vytváraním pseudomycélia na hladine vína [1]. Pri delení sa dcérske bunky od materských neoddelia, ale zostávajú k sebe pripojené a vytvárajú sieť retiazok. [2]. Hrúbka filmu na povrchu vína postupne rastie a jej časti sedimentujú na dno nádoby. Vo víne vzniká mikrobiologický zákal, dochádza k zmenám farby a víno získava nepríjemnú zvetranú príchuť [3].

Experimentálna časť

Z vína napadnutého birzou bola izolovaná zmesná kultúra kvasiniek, ktorej vlastnosti boli ďalej experimentálne študované. V prvom kroku bola kultúra vyšetrená mikroskopicky, následne boli zo zmesnej kultúry izolované čisté kultúry kvasiniek. Na posúdenie vplyvu birzy na senzorické vlastnosti vína bola 24-hodinová zmesná kultúra kvasiniek v podobe 1% zákvasu inokulovaná do modelového kvasnično-glukózového (YD) média obsahujúceho 8 g/L kvasničného extraktu, 5, 20 a 50 g/L glukózy a 0 a 10 % obj. etanolu. Fermentácia prebiehala pod kvasným uzáverom, 21 dní, pri teplote 23 °C. Po fermentácii boli vzorky médií upravené pre analýzu a analyzované pomocou HPLC-RID/DAD [4]. Profil prchavých látok v médiách po fermentácii bol stanovený pomocou HS-SPME-GCxGC-TOF MS [5].

Výsledky a diskusia

Predbežné kultivačné a mikroskopické vyšetrenie naznačilo prítomnosť viacerých druhov kvasiniek. V každom z inokulovaných médií bolo možné pozorovať vytvorenie povrchových štruktúr – birzy. Birza na povrchu média s etanolom bola menej výrazná. Pomocou HPLC a GC boli potvrdené chemické zlúčeniny, ktoré majú výrazný vplyv na aromatický profil vína. Vo všetkých médiách sa znižovala koncentrácia glukózy a koncentrácia etanolu narastala. V médiách, v ktorých bol pridaný etanol bola potlačená produkcia glycerolu, vyšších alkoholov i esterov, ale zvýšila sa tvorba benzaldehydu, ktorý sa vyznačuje mandľovou arómou. Vo výsledkoch sa koncentrácie benzotiazolu v médiách pohybovali v rozmedzí 169 – 317 µg/L, najnižšia koncentrácia 88 µg/L bola v médiu s koncentráciou glukózy 50 g/L a pridaným etanolom. Koncentrácie benzotiazolu vo vínach sa pohybujú od 0,4 – 0,7 µg/L. Negatívny vplyv na arómu vína je pozorovaný už pri koncentrácii 24

µg/L benzotiazolu. Ak sa benzotiazol nachádza vo víne v koncentrácii vyššej ako 70 µg/l, objaví sa zápach podobný gume. Vôňa benzotiazolu je tiež opísaná ako vôňa podobná chinolínu [6]. Média s vyššou koncentráciou glukózy (20 g/L a 50 g/L) obsahovali vyššiu koncentráciu kyseliny octovej (1,2 g/L a 1,7 g/L). Pri koncentráciách 0,7–1,1 g/L sa stáva negatívne vplývajúcou na kvalitu vína [7]. Tvorba 2-fenyletanolu, ktorý patrí medzi vyššie alkoholy bola potlačená prídavkom etanolu do médií. 2-Fenyletanol vytvára nezameniteľnú arómu ruží. Vyššie alkoholy vytvárajú vo zvýšených koncentráciách nepríjemnú štipľavú arómu. Nízke koncentrácie esterov dodávajú ovocnú arómu. V médiách bez prídavku etanolu sa vytvorili zvýšené koncentrácie etylesterov mastných kyselín – etyloktanoátu (223 – 265 µg/L), etaldekanoátu (122 – 236 µg/L) a etylnonanoátu (83 µg/L – 220 µg/L), ktoré sú nositeľmi voskovej, sladkej a ovocnej arómy, ktorá je pre každý etylester odlišná. Etyloktanoát má jablčný odor, etyldekanoát banánový a etylnonanoát hroznový odor.

Záver

Z dosiahnutých výsledkov experimentu vyplýva, že kožkotvorné kvasinky spôsobujúce ochorenie birza, dokážu produkovať rôzne aromatické látky vo variabilných koncentráciách. Táto schopnosť sa prejaví len v médiách s nízkym obsahom alkoholu. Produkované látky z hľadiska arómy možno rozdeliť na látky s pozitívnym a negatívnym vplyvom na sekundárnu arómu vína. Pozitívne vplývajú na arómu estery mastných kyselín kvôli ich ovocnej aróme. Za negatívne vedľajšie produkty možno považovať vo zvýšenej koncentrácii kyselinu octovú alebo benzotiazol, ktorý sa zdá byť spoločným markerom rozvoja birzotvorných kvasiniek. Prídavok etanolu do média spôsobil pokles produkcie aromatických látok, najmä vyšších alkoholov alebo esterov. Nasledujúcim krokom v experimente bude izolácia čistých kultúr, izolácia jednotlivých druhov a kmeňov a charakterizácia ich vlastností.

Poďakovanie

Táto práca bola podporovaná grantovou agentúrou Ministerstva školstva Slovenskej republiky VEGA 1/0063/18.

Literatúra

[1] Malfeito-Ferreira, M. (2011). Yeasts and wine off-flavours: a technological perspective. *Annals of microbiology*, *61*(1), 95-102. Technical University of Lisbon, Tapada da Ajuda, Lisboa, Portugal.

[2] Furdíková, K. (2018), Birza vo víne. Vinič a víno1(18), 24.

[3] Balík, J & Stávek J. (2017). Vinařská technologie, Národní vířské centrum, o.p.s., Valtice.

[4] Furdíková, K., Machyňáková, A., Drtilová, T., Klempová, T., Ďurčanská, K., Špánik, I. (2019). Comparison of volatiles in noble-rotten and healthy grape berries of Tokaj. LWT Food Science and Technology., 105, 37-47.

[5] Furdíková, K., Machyňáková, A., Drtilová, T., Špánik, I. (2020). Comparison of Different Categories of Slovak Tokaj Wines in Terms of Profiles of Volatile Organic Compounds. *Molecules,* 25(3), 669.

[6] Fleet, Graham H. *Wine microbiology and biotechnology*. CRC Press, 1993.

[7] Swiegers, J. H., & Pretorius, I. S. (2005). Yeast modulation of wine flavor. *Advances in applied microbiology*, *57*, 131-175.

Ekonomika a manažment

VÝVOJ ORGANIZAČNÝCH ŠTRUKTÚR V PODNIKOCH A TRANSFORMÁCIA FIREMNEJ KULTÚRY POČAS PANDÉMIE

Bc. Lucia Filípková

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Radlinského 9, Bratislava, 912 37

lucka.filipkova@gmail.com

Úvod

Už od 30. rokov minulého storočia podniky čoraz častejšie využívali organizačné štruktúry. Ich zavedenie bolo výhodné, ako pre podniky, tak aj pre zamestnancov. Pri správnom nastavení štruktúry zamestnanci plnia poslanie spoločnosti a sú produktívnejší, čo prináša vyššie zisky.

Úspešná organizačná štruktúra definuje prácu každého zamestnanca a jeho zaradenie do celkového systému. Poskytuje vizuálnu predstavu ako je spoločnosť formovaná, a taktiež určuje prúdenie informácií v rámci spoločnosti. Pri absencii formálnej štruktúry môžu nastať situácie, kedy zamestnanci nevedia, komu sa hlásiť, čo môže viesť k neistote a strate zodpovednosti. Existuje viacero organizačných štruktúr, ktoré si spoločnosti môžu zvoliť. Patria sem:

- Tradičné organizačné štruktúry:
  - hierarchická – sústredená na riadenie, každý zamestnanec má zvyčajne jedného nadriadeného;
  - funkčná – organizácia je rozdelená na menšie skupiny podľa špecializácie (napr. Marketing, Predaj, Obchod, ...), každé oddelenie má lídra, ten sa zodpovedá manažérom, ktorí zastrešujú viac oblastí;
  - divízna – totožná s funkčnou štruktúrou, avšak vznikajú samostatne riadené divízie, ktoré sa rozdeľujú na základe produktov, projektov alebo dcérskych spoločností;
  - maticová – kombinuje funkčnú a divíznu štruktúru, najdôležitejším prvkom je tímová práca, nakoľko zamestnanci majú 2 alebo 3 nadriadených, v závislosti od projektu alebo situácie.
- Moderné organizačné štruktúry
  - plochá – snaží sa odstrániť klasické vrstvy, každý zamestnanec je sám sebe pánom a neexistuje priamy nadriadený;
  - „flatarchická“ – kombinuje tradičné štruktúry spolu s plochou štruktúrou.

Okrem organizačnej štruktúry je kľúčovým prvkom zdravého fungujúceho podniku firemná kultúra, ktorá by sa v prenesenom význame dala prirovnať k DNA. Zo základnej charakteristiky DNA vieme, že je nositeľkou genetickej informácie bunky, riadi jej rast a iné bunkové procesy. Rovnako aj firemná kultúra je súbor hodnôt a pravidiel, vďaka ktorým na pracovisku vzniká sociálno – psychologické prostredie. Je katalyzátorom spolupráce zamestnancov, ale patrí do nej aj správanie manažmentu, komunikácia s klientom a riešenie problémov.

Každá organizácia má vytvorené isté kultúrne pravidlá, ktoré sa snaží dodržiavať, a to isté očakáva aj od svojich zamestnancov. Čím viac zamestnanci vedia o firemnej kultúre, tým viac jej rozumejú, a tak sa rýchlejšie prispôsobia chodu firmy, lepšie zvládajú stres, dokážu efektívnejšie plniť svoje povinnosti a preberajú zodpovednosť za svoje rozhodnutia.

Najlepšie sa firemná kultúra formuje a udržiava „face-to-face“. Dnešná doba je pre firemnú kultúru mnohých podnikov obdobím úpadku. Počas pandémie často nebolo možné vykonávať prácu na pracovisku, čím sa obmedzila komunikácia medzi zamestnancami navzájom, ako aj medzi

vedením podnikov a zamestnancami. Práve vďaka pandémii si čoraz viac podnikov uvedomilo, že ku zdravej firemnej kultúre patrí aj téma duševného zdravia.

Pandémia je hrozbou najmä pre fyzické zdravie, no predstavuje aj značnú záťaž na duševného zdravie. K zhoršeniu psychiky ľudí sa zapísali najmä tieto stresové faktory: strach z nakazenia sa, hospitalizácie a úmrtia blízkej osoby alebo seba, obavy zo straty zamestnania a z finančnej situácie spôsobenej pandémiou, úzkosť z rodinného usporiadania a zo straty alebo obmedzenia aktivít počas lockdownu. Podľa prieskumu *Ako sa máte, Slovensko?* uviedlo až 48,2% respondentov, že počas pandémie zažívalo často alebo občas depresívne pocity. Taktiež prieskum preukázal, že sa na duševnom stave počas izolácie sa podpísali najmä vzťahy v domácnosti a situácia v práci.

Firmy sa museli vo veľmi krátkom čase prispôsobiť práci z domu, naučiť sa fungovať ako tím z pohodlia vlastného domova. Zamestnanci často pracovali pod stresom, niektorí sa dokonca obávali straty zamestnania. Práve v tomto období je preto dôležitejšie ako kedykoľvek predtým vzdelávať svojich zamestnancov o duševnom zdraví. Dá sa tým predísť syndrómu vyhorenia, psychickým poruchám a stresu.

Experimentálna časť

Predmetom tejto práce bolo zistiť, ako sa niektoré organizácie na Slovensku vyrovnali s pandemickou krízou, a ako to ovplyvnilo fungovanie v ich podnikoch. Uskutočnila som rozhovory so zamestnancami, ktorí pracujú v rôznych firmách. Zistila som, akú majú dané firmy organizačnú štruktúru, ako pracovali v období pred pandémiou a či boli spokojní so svojím miestom v tejto štruktúre. Otázkou „Ovplyvnila súčasná pandemická situácia fungovanie vo vašej organizácii? Čo sa zmenilo?“ som získala prehľad o firemnej kultúre počas pandémie, ako sa firma prispôsobila a ako momentálne firma pracuje.

Ďalšou otázkou som zistila, ako sa zmenil systém odmeňovania zamestnancov a organizácie práce. Vo všetkých podnikoch sa zvýšila možnosť využitia práce z domu. Porady a meetingy sa uskutočňujú prevažne online, v nevyhnutnom prípade osobne s obmedzenou kapacitou účastníkov. Kancelárske priestory fungujú v obmedzenom režime. Niektoré firmy poskytli svojim zamestnancom jednorazový príspevok na vytvorenie domácej kancelárie, alebo prispeli dotáciou na pokrytie zvýšených energetických nákladov. Zamestnanci pravidelne dostávajú vitamínové balíčky a ochranné pomôcky. Dvaja respondenti uviedli, že za benefit považujú aj to, že pracujú v stabilnej firme, ktorá počas pandémie neprepúšťala zamestnancov, naopak, prijímala nových kolegov (online pohovory).

Odpovede na otázku, či sa firma zaujíma o duševné zdravie svojich zamestnancov sa líšili menej, ako by som predpokladala. Podniky ponúkli využitie služby profesionálneho psychológa prostredníctvom linky dôvery alebo osobne. Často organizujú online podujatia, besedy a workshopy na tému duševné zdravie. Jedna firma pravidelne posielala zamestnancom informácie o úspechoch firmy a jednotlivých tímov, aby videli význam a výsledky svojej práce. Organizácie taktiež myslia aj na zamestnancov, ktorí sú fyzicky na pracovisku, a to zriadením oddychových zón.

Zamestnanci predpokladajú, že niektoré zmeny ostanú zachované aj po prekonaní pandémie, avšak v nižšom rozsahu.

Záver

Základom zdravého fungovania spoločnosti je nielen správna voľba organizačnej štruktúry, ale aj udržiavanie firemnej kultúry. V dnešnej dobe je stále viac aktuálna otázka duševného zdravia, a preto spoločnosti, ktoré investujú do duševného zdravia svojich zamestnancov, vytvárajú pozitívne pracovné podmienky, kde sa zamestnanci cítia dobre a s chuťou riešia svoje povinnosti.

Poďakovanie

Chcela by som sa poďakovať vedúcemu práce Ing. Ivanovi Katrenčíkovi, PhD. za odbornú pomoc a cenné rady, a tiež respondentom za úprimnosť a objasnenie fungovania ich podnikov.

Literatúra

[1] Freedom Learning Group. *Organizational Structures and Their History*. In: Lumen Learning. [online] 19.11.2019, [cit. 23.10.2021], Dostupné na internete: < https://courses.lumenlearning.com/wmopen-organizationalbehavior/chapter/organizational-structures-and-their-history/ >

[2] Hubeňáková, R. *Čo je to firemná kultúra a ako ju začať budovať? Ovplyvňuje každého od CEO po vrátnika*. In: Forbes. [online] 15.11.2019, [cit. 23.10.2021] Dostupné na internete: < https://www.forbes.sk/co-je-to-firemna-kultura-a-ako-ju-zacat-budovat-ovplyvnuje-kazdeho-od-ceo-po-vratnika/ >

[3] Kenton, W. *Organizational Structure*. In: Investopedia. [online] 31.7.2021, [cit. 22.10.2021] Dostupné na internete: < https://www.investopedia.com/terms/o/organizational-structure.asp >

[4] Redakcia Forbes US. *Tímy pracujúce na diaľku: Ako udržiavajú naživе firemnú kultúru?*. In: Forbes. [online] 8.10.2021, [cit. 23.10.2021] Dostupné na internete: < https://www.forbes.sk/timy-pracujuce-na-dialku-ako-udrziavaju-nazive-firemnu-kulturu/ >

[5] Redakcia Forbes US. *Urobte krok vpred. Takto vytvoríte pracovisko, ktoré podporí duševné zdravie zamestnancov*. In: Forbes. [online] 15.1.2019, [cit. 23.10.2021] Dostupné na internete: < https://www.forbes.sk/urobte-krok-vpred-takto-vytvorite-pracovisko-ktore-podpori-dusevne-zdravie-zamestnancov/ >

[6] Scholz, N. *Mental Health and the Pandemic*. In: European Parliament. [online] 9.7.2021, [cit. 24.10.2021] Dostupné na internete: < https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2021/696164/EPRS_BRI(2021)696164_EN.pdf >

[7] Slovenská Akadémia Vied. *Koronavírus zasiahol duševné zdravie mladých: hlásia viac depresií a úzkostí*. In: SAV. [online] 19.6.2020, [cit. 23.10.2021] Dostupné na internete: < https://www.sav.sk/index.php?doc=services-news&source_no=20&news_no=8928 >

[8] Žákovič, M. *Organizačná štruktúra - akú si vybrať pre svoju firmu?* In: Podnikajte.sk. [online] 16.11.2019, [cit. 24.10.2021] Dostupné na internete: < https://www.podnikajte.sk/zamestnanci-a-hr/organizacna-struktura-pre-firmu >

ANALÝZA VPLYVU PANDÉMIE A PRIEMYSELNÝ ROZVOJ PODNIKU SLOVMAG V POST-COVIDOVYCH PODMIENKACH

Povstianko Oleksii

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave

Radlinského 2101/9, 812 37 Staré Mesto

povstynko14@gmail.com

Úvod

Práca sa venuje skúmaniu dopadu pandémie na podnik Slovmag, ktorý je najväčším výrobcom žiaruvzdorných výrobkov vo východnej Európe. Opatrenia spojené s mimoriadnou situáciou viedli k zníženiu objemu výroby, hromadeniu objednávok a logistickým ťažkostiam. Cieľom práce je analyzovať ekonomické parametre podniku pred krízou a počas nej, zistiť, do akej miery obmedzenia ovplyvnili výrobu a na základe dostupných údajov navrhnúť podmienky, ktoré budú potrebné na zotavenie sa.

Experimentálna časť

Táto časť práce analyzuje problémy, ktorým čelia podniky v kontexte pandémie, globalizácie, narušenia výrobných reťazcov a nepredvídaných cien surovín. Boli skúmane opatrenia na zvýšenie produktivity v čase krízy. Analyzovali sa aj hlavné ukazatele podniku a výrobné náklady. Uskutočnil sa prehľad zmien dopytu a logistiky spôsobených pandémiou.

Výsledky

Hlavné tézy výsledkov sú:

• Problém zákaziek, spojený s poklesom v roku 2020 a prudkým 10-násobným nárastom na konci roka 2021.

• Problém zdrojov, ktorý je spojený s infláciou spôsobenou pandémiou vo všeobecnosti, ako aj energetickou krízou v Európe a Ázii.

• Logistická kríza spôsobená nárastom nákladov na automobilovú a kontajnerovú prepravu.

• Problém personálu. Kvalifikovaná pracovná sila nemá chuť pracovať v malom meste s nízkymi mzdami a pri lákaní odborníkov z chudobnejších krajín sa teraz na Slovensku objavujú prekážky pri prijatí do zamestnania.

Záver

Ako sa svetová ekonomika postupne dostáva z krízy, podnikateľská aktivita priemyselných podnikov sa začína zotavovať a očkovanie rýchlym tempom a odstraňovanie obmedzení pomôže ekonomike čo najskôr sa zotaviť. Zvýšený dopyt na predajných trhoch už v súčasnosti umožňuje podniku zvýšiť tempo výroby.

Literatúra

[1] Interné materiály spoločnosti, *Hospodárska správa podniku SLOVMAG, a.s. Lubeník*, 2016-2021.

[2] International Monetary Fund, *World Economic Outlook: Overcoming Uneven Economic Recovery*. Washington DC April, 168 p., 2021. ISBN 978-1-51357-502-5 (English Paper).

[3] Acemoglu Daron and David Autor, Skills, Tasks and Technologies: Implications for Employment and Earnings. *In Handbook of Labor Economics*. North-Holland: Elsevier, 154 p., 2011. ISBN 898-4-41372-548-8.

[4] Craven M., Mysore M., Singhal S., Willson M., 2020. *COVID-19: Briefing Note* [online], McKinsey&Company, [cit. 2021-10-25]. Dostupne na: https://www.mckinsey.com/business-functions/risk/our-insights/covid-19-implications-for-business.

[5] Michaels D., Norman L., 2020. *Steps up to Fight Coronavirus Crisis – and Show It Can Deliver* [online]. The Wall Street Journal, [cit. 2021-10-25]. Dostupne na: https://www.wsj.com/news/markets.

NÁVRHY NA ZLEPŠENIE PRACOVNÉHO PROSTREDIA A OPTIMALIZÁCIU VÝROBY V PREVÁDZKE NIKA S.R.O. V POVAŽSKEJ BYSTRICI

Bc. Filip Vojtko

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

filip.vojtko23@gmail.com

Spoločnosť NIKA, s.r.o. so sídlom v Považskej Bystrici je známa výrobou a spracovaním rôznych druhov mliečnych výrobkov. Približne 40% výrobkov tvorí bryndza a syry, ďalších 40% sladké dezerty a zvyšných 20% nátierky a maslo [1]. Hlavnou motiváciou pre vznik tejto práce bol fakt, že sám som mal možnosť v tejto firme brigádovať, a počas mojej práce som sa stretol s rôznymi pozitívami tejto spoločnosti, ale aj problémami, ktoré trápia zamestnancov vo výrobe, ako aj vedúcich výroby a nevenuje sa im adekvátna pozornosť. Cieľom tejto práce je teda priblížiť problémy bežných zamestnancov pracujúcich vo výrobe a navrhnúť potenciálne riešenia. Toto sa snažíme docieliť prostredníctvom anonymného dotazníka. Parciálnym cieľom je navrhnúť riešenie problému nadmernej tvorby plastového odpadu pri procese porciovania syrov [2].

Experimentálnu časť tvorí už spomínaný dotazník, ktorý vyplnilo 29 respondentov, čo tvorí 78% všetkých zamestnancov výroby. Dotazník bol zložený z 8 otázok, z toho 5 bolo uzavretých s výberom možností, 2 otázky obsahovali okrem uzavretých výberov aj možnosť „iné“, kde respondenti mohli vyjadriť svoj vlastný postoj na daný problém a jednu otvorenú otázku, ktorá dávala možnosť vyjadriť sa k akémukoľvek problému vo firme/navrhnúť vlastné riešenie.

Zloženie odpovedí na jednotlivé otázky sme spracovali graficky pomocou programu Excel, prezentácia výsledkov je urobená formou powerpointovej prezentácie. Na základe spracovania údajov sme dopspeli k záveru, že zamestnancov výrazne trápi absencia komunikácie zo strany nadriadených, resp. neochota komunikovať, vypočuť ich problémy (výsledky zhrnuté v prezentácii). Ďalším často skloňovaným problémom je hlučné prostredie na niektorých dielňach, čo by sa dalo jednoducho vyriešiť pracovnými prostriedkami na ochranu sluchu – štuple do uší/slúchadlá. Spokojnosť s kolektívom a celkovo vzťahmi na pracovisku je na pomerne dobrej úrovni. Naopak spokojnosť s platovým ohodnotením, prípadne priveľkým pracovným vyťažením-výkonom už výraznejšie kolíše, avšak tento problém by si vyžadoval komplexné riešenia a najmä záujem a ochotu zo strany vedenia. Samozrejme s týmto súvisia ekonomické faktory a rozpočty, avšak toto už je mimo rozsahu a zamerania tejto práce.

Parciálnym cieľom práce je navrhnúť spôsob zeefktívnenia výroby porciovaných syrov – použitím kvalitnejšej fólie pri procese balenia. Týmto by sa v prvom rade znížila produkcia plastového odpadu v procese výroby, a potenciálne by to mohlo byť aj ekonomicky výhodnejšie pre samotnú firmu [3].

Literatúra

[1] NIKA, s.r.o. [online]. Bratislava, 2020. [cit. 2021-10-27]. Dostupné na internete: <https://nika.sk/o-nas/>

[2] FinStat spoločnosti NIKA, s.r.o. [online]. Bratislava, 2021. [cit. 2021-10-27]. Dostupné na internete: < https://finstat.sk/47968613>

[3] MAJDÚCHOVÁ a kol. 2020. Podnikové hospodárstvo. Wolters Kluwer, 2020. 35 s. ISBN 978-80-571-0271-7

Vplyv sociálneho a pracovného prostredia na spokojnosť a efektivitu zamestnancov vybraného technologického podniku

Bc. Dominika Daňková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, Bratislava

dankova.domi@gmail.com

Úvod

Spokojnosť zamestnancov v práci sa v posledných rokoch stáva ústrednou témou riadenia ľudských zdrojov. Veľké množstvo zamestnávateľov sa totiž poučilo z chýb minulosti a dnes si uvedomujú, že spokojný zamestnanec je voči ostatným najväčšou konkurenčnou výhodou. Každý zamestnanec je totiž jedinečný a môže byť zdrojom znalostí, rozhodnutí, inovácií, úsilia, práce či dokonca spolupráce. Zamestnávateľ sa preto snaží pre zamestnanca vytvoriť príjemné pracovné prostredie, kde zamestnanec chodí rád, čím sa násobne zvyšuje aj efektivita jeho práce. Zamestnanec sa v ideálnom prípade cíti v práci voľne, pochopene, vypočuto a hlavne docenene.

Organizáciám, ktoré sa rozhodli ísť takouto cestou a vymedzovať úspešnosť aj kvalitou a lojalitou pracovnej sily sa však výrazne navyšujú požiadavky na množstvo, obsah a spôsob vykonávaných činností, ale aj požiadavky na profesionalitu personalistov (2). Personalisti zabezpečujú background chodu celej firmy čím sa stávajú spolutvorcami organizačnej stratégie, kde prispievajú k motivovaniu, tvorbe flexibilnej pracovnej sily, vytváraním politiky, efektívnej spoločnosti a taktiež prispievajú ku udržiavaniu dobrých medziľudských vzťahov. Jednou z takýchto organizácii, je aj spoločnosť VNET, a.s., ktorej sa venuje táto práca.

Spoločnosť VNET poskytuje telekomunikačné riešenia od garantovaného internetového pripojenia, cez cloudové služby, hosting, hlasové riešenia VoIP až po komplexné služby na doma už dlhých 19 rokov (1). Ich stabilita je výsledkom stabilného a silného tímu ľudí. Uvedomujúc si tento fakt sa v tejto spoločnosti dbá o to aby každý zamestnanec bol čo najviac spokojný. Veľmi príjemná a priateľská atmosféra je toho dôkazom a taktiež výsledkom výborného personálneho manažmentu.

Experimentálna časť

Dotazník, vyplnení zamestnancami VNET-u, sa bližšie venuje ich pohľadu na dôležitosť personálneho manažmentu, vplyvu na nich, ich spokojnosti či nápadov ako urobiť pracovno-sociálne prostredie lepším.

Záver

Cieľom tejto práce bolo vyhodnotenie Vplyvu sociálneho a pracovného prostredia na spokojnosť a efektivitu zamestnancov vybraného technologického podniku VNET, a.s.

„*Čo má motivuje je predstava, v akom svete by sme žili, keby bol každý spokojný v svojej práci"*. Lea Boehm, happiness manažérka

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol vďaka zamestnancom VNET, a.s a vďaka odbornej pomoci doc. ThDr. Antona Lisnika, PhD.

Literatúra

1. Spoločnosť VNET, a.s. [online], Bratislava 2020, [citované 2021-10-20]. Dostupné na internete: < https://www.vnet.sk/sk >
2. KRAVČÁKOVÁ, G, BERNÁTOVÁ, D, **2020**. Manažment ľudských zdrojov. Košice: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika. ISBN 978-80-8152-952-8

VPLYV PANDÉMIE NA KONZUMÁCIU ENERGETICKÝCH NÁPOJOV

Dominika Špireková

Slovenská Technická Unierzita v Bratislave, Radlinského 2101/9,812 37 Staré Mesto

spirekovadominika@gmail.com

Cieľom tejto práce je, aký dopad mala pandémia na konzumáciu energetických nápojov a na zisky firiem za posledný rok. Pandémia mala veľký vplyv na všetky odvetvia, niektoré mali obrovské zisky, ale na druhej strane mnohí sú vo veľkých stratách. Kvôli pandémii sme museli všetci ostať doma a škola musela prebiehať online. Bolo zaznamenané, že spotreba energetických nápojov a kofeínu bola oveľa väčšia ako predtým, kvôli stresu a sociálnej izolácii. (1)

Cieľom bolo zistiť, ktorá firma na výrobu energetických nápojov počas tohto obdobia prosperovala a ktorá na druhej strane bola v stratách. Ďalej je práca zameraná na vzorku mladých ľudí od 18-26, kde sa zisťovalo či ich konzumácia energetických nápojov počas tohto obdobia naozaj stúpla, ktorý je medzi nimi najpopulárnejší a aký faktor ovplyvňuje ich nákup. Údaje sú získané z dotazníka, ktorý sa zameriava najme na 4 najznámejších producentov energetických nápojov, ktorými sú: Redbull, Hell, Tiger a Monster. Pozornosť je venovaná hlavne značkám Redbull a Hell, pretože aj z dotazníka vyplýva, že sú to dvaja najväčší konkurenti.

Jeden z najväčších ak nie najväčší výrobca energetických nápojov Redbull mal zisky v rokoch od 2016 až po rok 2018 vždy okolo 200 000 eur v roku 2019 sa dokonca vyšplhali až na 270 000 eur, zatiaľ, čo počas roku 2020 klesli na polovicu. (2) Na druhej strane momentálny najväčší konkurent na Slovensku Hell, ktorý úplne valcuje Redbull mal v roku 2016 zisk len okolo 46 000 a počas 3 rokov sa ich zisk vyšplahal až na 700 000 eur a v roku 2020 dosiahli zisk 1 200 000 eur. (3) Toto sú čísla iba za Slovensko, vo svete je stále Redbull číslo jedna, dôvodom týchto ziskov je spôsob akým sa začalo žiť, finančná neistota a lockdown mali obrovský vplyv na toto odvetvie. Z dotazníka môžeme sledovať prečo zisky týchto firiem sú úplne rozdielne, má na to vplyv aj marketing týchto firiem.

Literatúra

(1) SERIFE G. CALISKAN, MAHMUT A KILIC, MEHMET D BILGIN [online], (2021) [citované 2021-10-25] "*Changes in energy drink consumption during the COVID-19 quarantine"* Dostupné na internete: < https://clinicalnutritionespen.com/action/showPdf?pii=S2405-4577%2821%2900241-2 >

(2) FinStat spoločnosti Red Bull Slovensko s.r.o, [online] , Bratislava 2020, [citované 2021-10-25]. Dostupné na internete: < https://www.finstat.sk/35782943>

(3) FinStat spoločnosti Hell Energy Drink SK s.r.o. , [online] , Bratislava 2020, [citované 2021-10-25]. Dostupné na internete: < https://finstat.sk/36594521 >

AKO ZVÝŠIŤ PREDAJNOSŤ KONKRÉTNEHO PRODUKTU

Bc. Martina Holotňáková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU Bratislava

mata.holotnakova@gmail.com

V súčasnej zložitej situácii vrámci pandémie sa viaceré podniky stretávajú s problémom predaja výrobkov. Niektoré výrobky koneční spotrebitelia vylúčili zo svojho nákupného zoznamu a po niektorých sa dopyt zvýšil. Práve preto som sa v spojení s podnikom, kde som spracovávala bakalársku prácu, rozhodla urobiť prieskum zameraný na predajnosť výrobkov.

Jedná sa o podnik Levické mliekarne a.s., ktorý má pomerne široké portfólio výrobkov, ktoré môžeme povedať, že patria k základnej výžive obyvateľstva.

Vo svojej práci sa zameriam na zistenie predajnosti konkrétneho produktu zo sortimentu syrov, konkrétne o Nivu originál. Pozriem sa na predajnosť zo strany zákazníka, teda zmapujem klady a zápory, prečo by si mal spotrebiteľ práve tento výrobok kúpiť a zároveň vytvorím a vyhodnotím dotazníka. Ten bude obsahovať základný výskum prečo spotrebitelia tento výrobok nakupujú, prípadne prečo ho nenakupujú.

Na základe tohto vyhodnotenia pomocou dostupných ekonomických analýz navrhnem vhodnú marketingovú stratégiu pre sociálne siete, ktorá by mala podniku pomôcť zvýšiť záujem o produkt a tým pádom zabezpečiť aj zvýšenie predajnosti produktu.

Táto téma je veľmi aktuálna a zaujímavá nielen z mojej strany, ale aj zo strany podniku, preto predpokladám, že táto práca bude malým základom mojej diplomovej práce v budúcnosti.

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

Environmentálne inžinierstvo

PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA PYROLÝZNYCH MATERIÁLOV NA BÁZE POTRAVINÁRSKYCH ODPADOV

Diana Bošanská[1], Vladimír Frišták[1], Gerhard Soja [2]

[1]Katedra Chémie, Pedagogická fakukta, Trnavská univerzita v Trnave, Priemyselná 4, Trnava, 917 01
[2]Institute of Chemical and Energy Engineering, University of Natural Resource and Life Sciences Vienna, Muthgasse 107, 1190 Vienna, Austria

bosanska.diana@gmail.com

Úvod

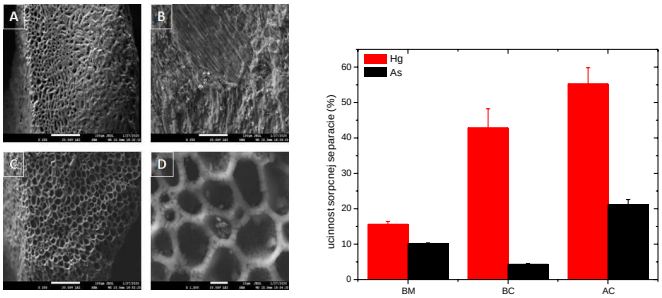
Kontaminácia povrchových a podpovrchových vodných zdrojov ťažkými kovmi a organickými xenobiotikami patrí k alarmujúcim problémom životného prostredia súčasnej doby. V posledných rokoch boli zaznamenané viaceré prípady zvýšených koncentrácii anorganických kontaminantov (As, Hg) vo vodných tokoch SR ako vplyv intenzívnej priemyselnej výroby a nesprávneho nakladania s odpadom. Sorpčná separácia predstavuje vysoko účinnú metódu, pre ktorej realizáciu existuje široká škála sorpčných materiálov v závislosti od typu separovanej látky [1]. Pyrolýza predstavuje termochemickú konverziu biomasy za striktne anoxických podmienok, prebiehajúcu v rozmedzí teplôt 350-700°C [2]. Vlastnosti biouhlia výrazne závisia od produkčných parametrov ako teplota pyrolýzy, doby zdržania biomasy v reaktore, zložení anoxickej atmosféry ako aj od druhu vstupnej biomasy. Varírovaním týchto technologických parametrov možno pripraviť vysoko špecifický materiál, ktorý má potrebné vlastnosti k adsorpcii konkrétneho polutantu a môže nájsť uplatnenie vo viacerých oblastiach separačných metóda pre-koncentračných postupoch.

Experimentálna časť

Pre produkciu biouhlia (BC) bola využitá odpadová biomasa čerešňových kôstok (BM) získaných z potravinárskeho závodu spracovávajúceho ovocie za účelom produkcie marmelád (Viedeň, Rakúsko). Pre striktne anoxické podmienky bol využitý plynný dusík (2 L/min). Podmienky pyrolýzy: 500°C, doba zdržania 20 min. Získané biouhlie bolo homogenizované a sitovaním bola získaná frakcia (100-250 μm). Fyzikálno-chemickú charakterizáciu skúmaných vzoriek BM, BC a komerčne dostupného aktívneho uhlia (AC) sme realizovali stanovením aktívneho a potenciálneho pH, elektrickej vodivosti (EC), katiónovo-výmennej kapacity (CEC), obsahom popola, elementárnou analýzou (celkový obsah C, H, N), celkovým obsahom As a Hg vo vzorkách, veľkosťou povrchov, koncentráciou povrchových funkčných skupín (Boehmovou titráciou), spektrálnou analýzou (FTIR) a morfológiou povrchov (SEM-EDX). Sorpčný potenciál BM, BC, AC bol overený v modelových batch sorpčných experimentoch s využitím vybraných kontaminantov Hg^{2+} a AsO_4^{3-} s dizajnom podľa OECD metodiky č. 106 (OECD, 2001). Koncentrácia Hg resp. As viazaného adsorbentmi na báze BM, BC a AC bola zistená na základe Hg resp. As prítomného v supernatante. Kvantifikácia oboch prvkov prebehla pomocou elektrochemického analyzátora EcaFlow (ISTRAN, Slovensko).

Výsledky a diskusia

Hodnoty potenciálneho pH rástli smerom BM<BC<AC k alkalickej oblasti. Elektrická vodivosť biomasy presahovala viac ako desaťnásobne hodnoty elektrických vodivostí biouhlia a aktivovaného uhlia. Zo získaných hodnôt obsahu popola skúmaných vzoriek vyplýva, že najvyššie percentuálne zastúpenie popoloviny obsahovala biomasa čerešňových kôstok.



Obr. 1 SEM mikrosnímky BM (A), AC (B) a BC (C,D) pri zväčšení 250x a 1500x a účinnosť sorpčnej separácie Hg a As z vodných roztokov vzorkami BM, BC a AC za podmienok: pomer sorbentu a sorbátu 1:40, frakcia sorbentu 100-250 µm, c_0 (Hg) = 0,5 mmol/L, c_0 (As) = 0,2 mmol/L; pH_0 =5,5-6,0; kontaktný čas 24 h pri 22±2°C, miešanie 45 rpm.

Po analýze katiónovej výmennej kapacity, sme zistili, že biouhlie je schopné sorbovať o polovicu viac katiónov ako primárna biomasa. Veľkosť povrchov BC sa zväčšila približne 9x v porovnaní s hodnotou BM v dôsledku tvorby makro-, mezo- a mikropórov (Obr. 1). Taktiež sme zaznamenali výrazný pokles celkového N v BC. Z porovnania SEM snímok BM (Obr. 1A) a BC (Obr. 1C) je zrejmé, že došlo k výraznej zmene pórovitosti pyrolýzneho materiálu a k vzniku nových povrchových štruktúrnych útvarov. Účinnosť sorpčnej separácie katiónu Hg vzorkou BC bola vyššia ako v prípade sorpcie aniónu As. BC vykazovalo veľmi dobré výsledky v sorpcií katiónu Hg, ktorého hodnota sa pohybovala okolo 43%.

Záver

Materiálové charakterizácie, fyzikálno-chemické vlastnosti ako aj sorpčné experimenty potvrdili využiteľnosť pripraveného materiálu v purifikačných postupoch. BC na báze čerešňových kôstok vykazovalo značný potenciál v sorpčnej separácii Hg z vodného prostredia (BM<BC<AC). Účinnosť sorpcie As bola v prípade všetkých skúmaných vzorkách podstatne nižšia (BC<BM<AC).

Poďakovanie
Práca vznikla s finančnou podporou projektu VEGA 1/0178/20.

Literatúra

[1] Frišták, V. et al. Sorption separation of Eu and as from single-component systems by Fe-modified biochar: kinetic and equilibrium study. J. Iran. Chem. Soc. **2017**, 14, 521-530.

[2] Lehmann, J.; Joseph, S. Biochar for environmental management. Science, Technology and implementation**,** London: Routledge, **2015**. ISBN 978-04-1570-415-1.

VYUŽITIE TERMOVÍZIE V ENERGETICKÝCH SYSTÉMOCH

Vadym Pikulia, doc. Ing. Marián Flimel, CSc.

Technická univerzita v Košiciach, Fakulta výrobných technológií so sídlom v Prešove, Bayerova 1, 080 01 Prešov

vadym.pikulia@student.tuke.sk

Úvod

V súčasnej dobe má termovízia širokospektrálne použitie. Kontrola termovíziou umožňuje vidieť povrchové teploty na materiáloch a následne všetky nedostatky tepelnej izolácie v budovách, posúdiť celkový tepelný režim, kvantifikovať tepelné straty v jednotlivých zónach a odhaliť stavebné chyby. Termovízna kontrola je nepostrádateľná pri hodnotení účinnosti a opotrebovania žiaruvzdorných, tepelne izolačných materiálov, ako aj pri určovaní miest, poškodenia izolácie samotných potrubí v systémoch, zásobovania parou a horúcou vodou. Pomocou infračerveného žiarenia je možné urobiť termovíznu diagnostiku skutočného stavu vysokonapäťových a nízkonapäťových elektrických zariadení pod prevádzkovým napätím [1, 2].

Experimentálna časť

V praktickej časti práce sa budú vykonávať termografické meranie termovíznou kamerou Testo 875-2i na elektrických rozvodoch, rozvodoch TÚV a ústredného vykurovania budov. Diagnostikovať sa budú tepelné mosty v spomínaných rozvodoch alebo budovách a kvantifikovať prípadné poruchy. Meranie tepelnoizolačných vlastností budov sa bude vykonávať na konci jesene a na začiatku zimy, aby sa dosiahol odporúčaný teplotný rozdiel medzi vnútorným a vonkajším vzduchom najmenej 15° C [3]. Merania tepelných mostov v rozvodoch sa vykonávajú priebežne. Výsledky, ktoré sa očakávajú: zistenie vlastností materiálov počas ich prevádzky pomocou analýzy spracovaných termovíznych snímok a ich vyhodnotenie. Prínosom práce bude návrh prevádzkového poriadku pre diagnostiku energetických systémov termovíziou a možnosti prediktívnej údržby.

Diskusia a záver

Pomocou termovízneho prieskumu je možné rýchlo identifikovať problémové oblasti**.** Vďaka informáciám o problémových oblastiach a ich dôležitosti je možné naplánovať priebeh opráv, účelovo naplánovať rozdelenie finančných prostriedkov potrebných na údržbu a obmedziť vplyv porúch na výrobu. Infračervený termografický systém umožňuje zaviesť nové efektívne technológie na monitorovanie a prevenciu údržby rôznych materiálov a systémov v energetike.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikne s podporou projektu: Transfer výsledkov výskumu a vývoja obnoviteľných zdrojov energie do predmetov vyučovacieho procesu študijného programu Obnoviteľné zdroje energie**,** Projekt č. 023TUKE-4/2021.

Literatúra

[1] Michalík, J.; Šimko, M.; Šebok, M. Termovízne meranie v rozvodoch elektrickej energie **1999**.
[2] Gustavsson, R. Termography. A practical approach **2010**.

[3] Šimko, M.; Chupáč, M. Termovízia a jej využitie v praxi **2007.**

GADOLINIUM OF ANTHROPOGENIC ORIGIN IN FOOD CROPS

Ing. Dominika Josefová, doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D., Ing. Jan Patočka, Ph.D., Ing. Frederika Mišíková

University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Czech republic

dominika.josefova@student.upce.cz

Introduction

Food is an essential part of human life. With it, a person supplies the body with the necessary substances, which serve as a source of energy for the growth and development of each individual. In addition to essential substances, foods also contain harmful substances. There are countless ways in which food can be contaminated, starting with possible improper handling during cultivation, transport or storage. Food also can be contaminated with chemicals. The most well-known chemical contaminants are heavy metals, which enter the environment mainly as a result of anthropogenic activity. After their entry into the environment, heavy metals are deposited mainly in the soil, where they settle and can negatively affect the growth and development of plants and animals. In recent years, there has also been a growing interest in monitoring of rare earth elements (REE) in the environment, due to the increasing demand for their industrial use [1]. One of the most widely used rare earth elements is gadolinium. It finds its application mainly as a contrast agent in magnetic resonance imaging (MRI), in animal feed or in agricultural fertilizers. With the increasing number of diagnostics performed using magnetic resonance imaging, there is also an increasing use of gadolinium and its increasing transfer to the environment.

Experimental part

The aim of the experimental part of the work was to investigate the representation of rare earth elements in selected samples of edible mushrooms used in households for food preparation. The content of gadolinium of anthropogenic origin and the evaluation of the so-called gadolinium anomaly were also monitored.

A total of 46 mushroom samples were processed, of which 45 came from the Czech Republic and 1 from Slovakia. 45 samples came from individual collections and 1 sample was purchased in the Albert ČR chain store. The samples were obtained in dried form, then additionally dried in a laboratory oven at 40 °C for 24 hours. Then the samples were homogenized. Subsequently, a 0.35 g mushroom portion was transferred to a solution by mineralization in a Speedwave XPERT digestion microwave apparatus (Berghof GmbH, Germany) in HNO_3 and H_2O_2. The sample solutions thus prepared were subsequently measured using an inductively coupled plasma ionization mass spectrometer with a flow analyzer and an orthogonal ion acceleration (oaTOF-ICP-MS spectrometer) OptiMass 9500 (GBC Scientific Equipment Pty. Ltd., Australia)

Results and discussion

The sample preparation method was optimized by testing different concentrations of HNO_3, changing the decomposition temperature of the microwave and the size of the batch. The most

suitable conditions for the decomposition of fungal samples were the use of HNO_3 diluted 1: 1 (1 part 65% HNO_3 and 1 part H_2O) in a volume of 6 ml with the addition of 1 ml H_2O_2. Microwave decomposition took place at a temperature of 220 °C. These conditions then decomposed a 0.35 g portion of mushrooms to give a clear solution.

The method was validated by analysis of certified reference materials CRM GBW 10052 Green Tea (GBW, China), GBW 07603 Bush Twings and Leaves (GBW, China) and BCR 670 Aquatic Plant (Duck Weed) (IRMM, Belgium).

Elemental REE analysis was performed using oaTOF-ICP-MS. The found concentrations of rare earth elements in fungal samples were in the order of units up to tens of µg / kg. An exception was made by 4 samples, in which concentrations in the order of hundreds of µg / kg were found. In the case of the monitored gadolinium, the minimum value found (in µg / kg) was 1.41, the maximum was 361, and the average was 33.7.

Subsequently, the gadolinium anomaly was calculated by normalizing the data according to the Post-Archean Australian Shale - the geological standard of the Australian shale (PAAS). The threshold value for the gadolinium anomaly is 1.5 according to Bau and Dulski [2]. The average value of the Gd anomaly in the samples of fungi processed in this work was 2.92. The contribution of gadolinium of anthropogenic origin ranged from 0.77 to 270 µg / kg.

Conclusion

The work highlighted the growing use of rare earth elements and the related inclusion among potentially possible environmental contaminants. Gadolinium in the concentrations found in this work probably does not have harmful effects on the health of the consumer. However, due to the everincreasing number of MRI devices in medical facilities and diagnostics performed by them and the growing technological and agricultural use of a group of rare earth elements, it is appropriate to pay attention to anthropogenic interventions in biogeochemical cycles of Gd and other REE and their fate and movement in the environment.

References

[1] Pang, X., Li, D., Peng, A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. Environ. Sci. Pollut. Res. **2002**, 143-148. ISSN 0944-1344.

[2] Bau, M., & Dulski, P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. Earth Planet. Sci. Lett. **1996**, 143, 245-255.

BIOSYNTÉZA OXALÁTU MANGÁNATÉHO POČAS KULTIVÁCIE MIKROSKOPICKEJ VLÁKNITEJ HUBY *ASPERGILLUS NIGER*

Bence Farkas, Marek Bujdoš, Silvia Vyhnáleková, Martin Urík

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká Fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

farkas62@uniba.sk

Úvod

Mangán je druhým najrozšírenejším prechodným kovom na Zemi. Pre živé organizmy je esenciálny a zabezpečuje rôznorodé bunkové funkcie súvisiace s metabolizmom bielkovín, sacharidov a lipidov [1]. Mikroskopické vláknité huby patria do skupiny organizmov, ktoré svojou aktivitou významne prispievajú k zmenám foriem vystupovania rôznych prvkov [2], vrátane mangánu [3]. Oxidy, hydroxidy a oxohydroxidy mangánu sú reaktívne minerálne fázy, ktoré majú dôležitú úlohu v biogeochemických cykloch rôznych prvkov. Patria medzi najsilnejšie oxidanty nachádzajúce sa v prírodnom prostredí [1,4]. Sú tiež súčasťou prírodných geochemických bariér, ktoré vďaka schopnosti účinne adsorbovať a imobilizovať kovy a polokovy ovplyvňujú mobilitu rôznych rizikových prvkov [5]. V prírode sa vyskytujúce formy mangánu však ľahko podliehajú mikrobiálnym transformáciám [6]. Mikrobiálne indukovaná destabilizácia, rozpúšťanie alebo vznik nových minerálnych fáz, môže v konečnom dôsledku ovplyvniť aj mobilitu rôznych kovov a polokovov [7]. Cieľom nášho výskumu je pozorovanie interakcie kmeňa mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* s oxidmi mangánu v rôznych oxidačných stupňoch a sledovanie dôsledkov jeho vplyvu na distribúciu mangánu v kultivačnom systéme.

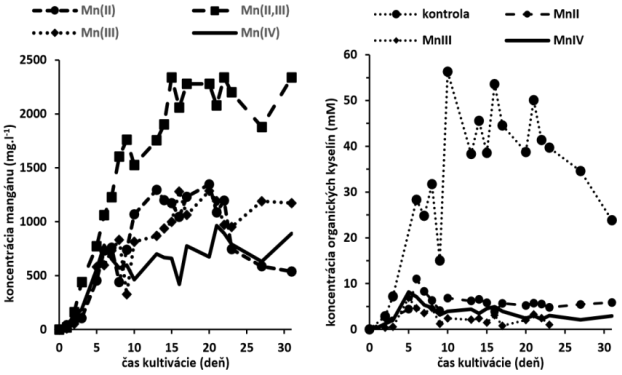
Experimentálna časť

Syntetické oxidy mangánu (MnO; Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2; Sigma-Aldrich) v rôznych oxidačných stupňoch, sme využili pri kultivačných experimentoch ako substrát pre sledovanie biodeteriorácie v dôsledku metabolickej aktivity mikroskopickej vláknitej huby. Substráty v rozdielnych hmotnostiach boli rozsuspendované do sterilného živného média podľa Sabourauda (HiMedia) s objemom 50 mL. Suspenzie sme následne inokulovali spórami 14-dňovej kultúry *A. niger* v aseptických podmienkach. Získané inokulované suspenzie sme nechali staticky kultivovať 31 dní pri 25 ºC v tme. Kontrolné experimenty tvorili roztoky živného média inokulované vláknitou hubou. V roztokoch médií sme v rôznych časových intervaloch stanovili pH a vo filtrátoch živných médií sme stanovili koncentrácie celkového mangánu hmotnostným spektrometrom s indukčne viazanou plazmou (Perkin-Elmer, model ELAN 6000) a taktiež sme kvalitatívne a kvantitatívne stanovili nízkomolekulové organické kyseliny kapilárnou izotachoforézou (Villa Labeco, model ZKI 01).

Výsledky a diskusia

Mikroskopická vláknitá huba bola schopná prostredníctvom metabolickej aktivity rozpúšťať a mobilizovať mangán z jeho nerozpustných oxidov (**Obr. 1a**). V najväčšej miere sa (bio)extrahoval mangán do živného média z Mn_3O_4. Najstabilnejším oxidom bol MnO_2, z ktorého sa rozpustilo v priebehu kultivácie najmenej. Metabolická aktivita mikroskopickej vláknitej huby teda spôsobuje

rozpúšťanie oxidov mangánu, ktoré pravdepodobne prebieha prostredníctvom acidolýzy alebo pomocou redukčnej mobilizácie



Obr. 1. (a) Zmeny obsahu rozpusteného mangánu bioextrahovaného z rôznych oxidoch počas statickej kultivácie mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* a (b) koncentrácie produkovaného oxalátu v živnom médiu počas kultivácie.

Zaujímavým faktom je, že v systéme s pridaným Mn_3O_4 sme nenamerali žiadnu produkciu oxalátu (**Obr. 1b**). Nadbytočné koncentrácie mangánu pravdepodobne pôsobili na mikroorganizmus toxicky, keďže očakávaný pozitívny efekt rozpusteného mangánu na syntézu oxalátu je maximálny do koncentrácie 80 $mg.L^{-1}$ [8].

Záver

Naše výsledky potvrdili, že mikroskopická vláknitá huba *A. niger* prostredníctvom rôznych organických kyselín a kyslých metabolitov výrazne mobilizovala mangán z jeho oxidov. Ukázalo sa, že najmenej stabilným oxidom mangánu bol Mn_3O_4. Keďže oxalát je metabolickým produktom mikroskopickej vláknitej huby, ktorá ho produkuje až v milimolárnych koncentráciách, je zrejmé, že prítomnosť druhu *A. niger* a jeho metabolická aktivita je pre mobilizáciu mangánu z jeho oxidov esenciálna.

Poďakovanie
Práca bola podporená Univerzitou Komenského v Bratislave grantom UK/166/2021.

Literatúra

[1] Tebo, B. M.; Bargar, J. R.; Clement, B. G. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. **2004**, 32, 287-328.
[2] Duborská, E.; Urík, M.; Bujdoš, M. Water, Air, Soil Pollut. **2017**, 228, 225-233.
[3] Gadd, G. M. Microbiology. **2010**, 156, 609-643.
[4] Goldberg, E. D. J. Geol. **1954**, 62, 249-265.
[5] Martinez-Finley, E. J.; Gavin, C. E.; Aschner, M. Free Radical Biol. Med. **2013**, 62, 65-75.
[6] Suda, A.; Makino, T. Geoderma **2016**, 270, 68-75.
[7] Duborská, E.; Szabó, K.; Bujdoš, M.; Vojtková, H.; Littera, P.; Dobročka, E.; Kim, H.; Urík, M. Microorganisms. **2020**, 8, 1668-1679.
[8] Behera, S. K.; Panda, P. P.; Saini, S. K.; Pradhan, N.; Sukla, L. B.; Mishra, B. K. Korean J. Chem. Eng. **2013**, 30, 392-399.

ELIMINÁCIA HLUKU TEPELNÉHO ČERPADLA

Daria Shatokhina, doc. Ing. Marián Flimel, CSc.

Technická univerzita v Košiciach, Fakulta výrobných technológií so sídlom v Prešove, Bayerova 1, 080 01 Prešov

daria.shatokhina@student.tuke.sk

Úvod

Tepelné čerpadlo je súčasťou systému vykurovania a chladenia v rámci využívania obnoviteľných zdrojov energie, čo pomáha znižovať emisie CO_2. Čerpadlo odoberá tepelnú energiu z prostredia mimo budovy a robí ju využiteľnou v interiéri. Okrem vzduchu vo vonkajšom prostredí je tepelné čerpadlo schopné odoberať aj tepelnú energiu z podzemnej vody a zeme. Spravidla je vonkajšia jednotka inštalovaná mimo budovy, alebo na jej konštrukcii. Najvýznamnejším sekundárnym problémom pri inštalácii tepelného čerpadla je hluk. Hluk pri prevádzke tepelného čerpadla môže ovplyvňovať životné prostredie nielen v exteriéri, ale aj v interiéri budov a to v závislosti od jeho umiestnenia, prevádzkovania či akustických parametrov prostredia okolitej zástavby. Vážnosť tohto fyzikálneho faktora – hluku vyplýva z toho, že má široký záber pôsobenia na populáciu a je potenciálnym zdravotným rizikom.

Experimentálna časť

V praktickej časti práce sa budú vykonávať merania hlukovej záťaže tepelného čerpadla. Objektom merania bude prioritne tepelné čerpadlo na FVT TUKE. Realizovať sa bude meranie hlukovej záťaže tepelného čerpadla v exteriéri v rôznych prevádzkových režimoch vo vzdialenosti 1 m od čerpadla a následne aj pri oknách chránených priestorov. Taktiež sa zrealizuje meranie v interiéri pri otvorenom okne blízko tepelného čerpadla.
Na základe výsledkov meraní sa navrhnú úpravy pre zníženie ekvivalentnej hladiny hluku na prípustnú mieru.

Diskusia a záver

Merania hladín hluku budú v podmienkach in situ zvukovým analyzátorom B & K Investigator 2260. Pre zníženie hladiny hluku sa modelovým riešením (softvérom) navrhnú technické riešenia na zníženie hlukovej záťaže pre dosiahnutie požiadaviek Vyhlášky MZ SR 549/2007 v znení neskorších predpisov.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikne s podporou projektu : Transfer výsledkov výskumu a vývoja obnoviteľných zdrojov energie do predmetov vyučovacieho procesu študijného programu Obnoviteľné zdroje energie**,** Projekt č. 023TUKE-4/2021.

Použitá literatúra

[1] Flimel, M. Hodnotenie hlukovej záťaže v životnom prostredí. Technická univerzita v Košiciach, Prešov **2014**.

[2] Espenson, T. Heat Pumps: Perfomance and Applications, Nova Science Pub Inc **2018**. ISBN 978-1536143416.

VPLYV LINDÁNU A JEHO DEGRADAČNÝCH PRODUKTOV NA BIOLOGICKÉ ODSTRAŇOVANIE ORGANICKÉHO ZNEČISTENIA

Alexandra Horná, Ján Derco, Oľga Čižmárová

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

alexandrahorna@gmail.com

Úvod

Pesticídy patria k jedným z hlavných znečisťujúcich látok na svete. Pesticídy sú vo väčšine prípadov toxické chemické látky, alebo zmesi látok, ktoré sa používajú na odvrátenie, kontrolovanie a ničenie hmyzu, buriny, húb, hlodavcov a iných škodcov [1]. Vo väčšine prípadov sa jedná o biorezistentné látky, ktoré sa nedajú odstrániť z odpadových vôd biologickými procesmi. Predmetom mnohých skúmaní sú preto procesy, pri ktorých sa kombinujú biologické procesy s chemickými. Takéto kombinované procesy spájajú ekonomickú dostupnosť biologických a účinnosť chemických procesov, a preto majú veľkú perspektívu. V tejto práci som sa zamerala na 3 typy chlórovaných pesticídov a to konkrétne na atrazín, ktorý sa radí k triazínovým herbicídom, alachlór, ktorý sa radí k chlóracetanilídovým herbicídom a lindán, ktorý sa radí k organochlórovaným pesticídom. Pri chlórovaných pesticídoch je obzvlášť veľkým problémom ich stabilita, vďaka naviazanému chlóru. Všetky tri látky sú v Európskej únii zakázané už niekoľko rokov, avšak stále pretrvávajú v životnom prostredí.

Lindán patrí medzi perzistentné organické polutanty. Zo životného prostredia sa dostáva do potravinového reťazca cez rastliny a zvieratá až k človeku. Je málo rozpustný vo vode a dobre rozpustný v tukoch, a preto je pre človeka nebezpečný. Lindán sa hromadí v tele a dokáže sa akumulovať v pečeni [2]. Alachlór je toxický pre vodné organizmy a je potencionálny karcinogén [3]. Atrazín je endokrinný disruptor, to znamená, že narúša správne fungovanie hormonálnej sústavy [4].

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bola transformácia atrazínu, alachlóru a lindánu procesmi s využitím ozónu pri vyššom pH. . Tento proces bol vybraný z toho dôvodu, že sa v ňom produkujú vysoko reaktívne hydroxilové radikály, ktoré sú neselektívne a reagujú rýchlo so širokou škálou znečistenia. Experimentálne merania boli uskutočnené v ozonizačnom reaktore s vonkajšou recirkuláciou reakčnej zmesi. Následne sme skúmali toxický účinok študovaných pesticídov a ich oxidačných medziproduktov. Ekotoxikologické testy sme uskutočnili na *Allium cepa* a *Sinapis alba.*

V práci sme ďalej sledovali vplyv lindánu na prevádzkové parametre bioreaktora s časovou segregáciou a jeho vplyv na aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu. Vplyv lindánu na aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu bol vyhodnotený z výsledkov respirometrických meraní. Respirometrické merania s aktivovaným kalom prebiehali v uzavretom laboratórnom respirometri s elektrochemickou detekciou koncentrácie kyslíka. Biologické odstraňovanie organického znečistenia prebiehalo v laboratórnom reaktore s aktivovaným kalom.

Výsledky a diskusia

Pri testoch toxicity bolo naším cieľom porovnať účinky atrazínu, alachlóru a lindánu na rast koreňov *Sinapis alba* a na rast a hmotnosť koreňov *Allium cepa* pred ozonizáciou a následne po ozonizácii. Výsledky boli štatisticky spracované na hladine významnosti $\alpha = 0,05$, t.j. s využitím 95% intervalu spoľahlivosti.

Výsledky ekotoxikologických testov na *Allium cepa,* kde sme sledovali rast korienkov cibule kuchynskej mali lepšiu výpovednú hodnotu ako výsledky na *Allium cepa,* kde sme sledovali hmotnosť korienkov cibule kuchynskej. Toxicita príslušných oxidačných medziproduktov sa oproti atrazínu znížila o 72 %, alachlóru o 68 % a lindánu o 59 %. Atrazín, alachlór a lindán mali väčší inhibičný vplyv na rast korienkov cibule kuchynskej v porovnaní s vplyvom na rast korienkov horčice bielej.

Vplyv lindánu na prevádzku bioreaktora s časovou segregáciou sme vyhodnocovali sledovaním zmeny kalového indexu a zmeny koncentrácie sušiny aktivovaného kalu. Namerané údaje sme ďalej štatisticky spracovali pomocou 95% intervalu spoľahlivosti, ktorý nám pomohol rozlíšiť rozdiely v hodnotách parametrov v dôsledku náhodných chýb a vplyvom procesu. Z výsledkov sme zistili, že lindán pri koncentráciách nižších ako $c = 1,42\ \mu mol.l^{-1}$ výrazne neovplyvňuje prevádzku bioreaktora s časovou segregáciou pri dlhodobej prevádzke.

Vplyv lindánu na aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu bol vyhodnotený z výsledkov respirometrických meraní. Sledovali sme stimuláciu aktivity mikroorganizmov aktivovaného kalu lindánom o rôznej koncentrácii. Porovnávali sme zmenu respiračných rýchlostí a koeficienta produkcie biomasy v čase pre vzorku z referenčného modelu a pre vzorku z modelu s prídavkom lindánu. Namerané údaje sme štatisticky spracovali na hladine významnosti $\alpha = 0,05$, teda s využitím 95% intervalu spoľahlivosti. Z štatistických výsledkov vyplýva, že lindán v sledovaných koncentráciách výrazne neovplyvnil metabolizmus mikroorganizmov aktivovaného kalu.

Záver

Zo získaných výsledkov sme zhodnotili, že transformácia študovaných pesticídov na menej toxické medziprodukty procesom ozonizácie pri vyššom pH bola účinná, čo nám potvrdili výsledky testov toxicity na *Sinapis alba* a *Allium cepa*. Môžeme teda usúdiť, že v prípade atrazínu, lindánu a alachlóru má hlbší výskum kombinovaných procesov odstraňovania týchto látok význam.

Vplyv lindánu na prevádzku bioreaktora s časovou segregáciou, ktorý sme vyhodnotili sledovaním vybraných parametrov aktivovaného kalu, bol zanedbateľný. Lindán pri koncentráciach nižších ako $c = 1,42\ \mu mol.l^{-1}$ teda výrazne neovplyvnil prevádzku reaktora s časovou segregáciou pri dlhodobej prevádzke. Taktiež sme zistili, že lindán v sledovaných koncentráciách výrazne neovplyvnil ani metabolizmus mikroorganizmov aktivovaného kalu. Predpokladáme však, že keby sme pridávali lindán vo vyššej koncentrácii, prejavili by sa aj negatívne vplyvy, ako napríklad inhibičný účinok na aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu.

Literatúra

[1] Mahmood, I.; Imadi, S. R.; Shazadi, K.; Gul, A.; Hakeem, K. R. Effects of Pesticides on Environment. Plant, Soil and Microbes **2016**, 253-269.

[2] United States Environmental Protection Agency. US EPA **2000** [online]. Dostupné z: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/lindane.pdf.

[3] Tirmenstein, M. A.; Mangipudy, R. Alachlor. Encyclopedia of Toxicology (3st ed.) Elsevier **2014**. ISBN 978-0123864550.

[4] Klementova, S.; Keltnerova, L. Triazine Herbicides in the Environment. In: Herbicides, Physiology of Action, and Safety **2015**. ISBN 978-953-51-2217-3.

PRIEMYSELNÉ A ALTERNATÍVNE ZDROJE ELEKTRICKEJ ENERGIE

Filip Takács, prof. Ing. Vladimír Lukeš, DrSc.

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

xtakacsf@stuba.sk

Úvod

Výroba a spotreba elektrickej energie v súčasnosti významne ovplyvňuje ekonomický život krajín. V devätnástom storočí sa prvý raz začala komerčne vyrábať elektrická energia, čo znamenalo podnet pre druhú industriálnu revolúciu. Elektrifikácia tak posunula industrializáciu na novú úroveň. Problémom však je, že sa v počiatkoch výroby elektrickej energie príliš neuvažovalo nad environmentálnym zaťažením. Najmä krajiny politického Západu už desiatky rokov hľadajú čistejšie alternatívy k fosílnym a jadrovým palivám a snažia sa ich aj implementovať. Nie vždy však predstavujú ozaj čistejšiu variantu. Príkladom sú solárne panely, alebo elektrické batérie, ktoré predstavujú environmentálnu záťaž, pokiaľ nie sú správnym spôsobom recyklované. Istú alternatívu predstavuje mikrolokálna výroba elektrickej energie, ktorá je súčasťou konceptu eko-domácnosti. Predstava je, že takáto domácnosť si dokáže zabezpečiť svoj chod nezávisle od verejnej elektrickej rozvodnej siete pomocou obnoviteľných zdrojov energie. Práca sa zameriava na možnosti výroby elektrickej energie v takejto domácnosti a to z pohľadu techniky, technických parametrov zariadení, ekológie a finančnej náročnosti [1].

Výsledky a záver

Práca ponúka aktuálny pohľad na výrobu, distribúciu a uskladnenie elektrickej energie v ekologickom dome. Prvým cieľom práce bolo porovnanie jednotlivých domácich spotrebičov ponúkaných v obchodoch a pozorovanie ich energetickej klasifikácie. Analýza ukázala, že lepšia energetická trieda neznamená automaticky nižšie náklady. Často boli z finančného hľadiska výhodnejšie produkty zo strednej energetickej triedy, dokonca niekedy produkty z najhoršej energetickej triedy, napríklad pri umývačky riadu. Ďalej sa vyhodnocovali aktuálne klimatické pomery na Slovensku a ich vplyv na alternatívne možnosti výroby elektrickej energie v modelovom eko-dome. Výsledkom bolo definovanie optimálnych oblastí Slovenska pre solárne panely a veterné turbíny a zároveň menšia úvaha o využití energie z dedinského potoka na výrobu elektrickej energie. Vzhľadom na priemernú spotrebu elektrickej energie v modelovom eko-dome počas roka (dokopy 2400 kWh elektrickej energie za rok) sa analyzovali možnosti výroby a uskladnenia elektrickej energie pre modelový dom z pohľadu cien. V momentálnej situácii vychádzajú solárne panely a veterné turbíny ako jediné komerčne a cenovo dostupné alternatívy pre výrobu elektrickej energie. Treba však povedať že investície do nich sú stále relatívne vysoké pre bežného človeka, a to aj napriek dotáciám z EÚ. Preto treba počkať na pokles cien, ak bude pokračovať trend zlacňovania generátorov elektrickej energie naďalej. Na uskladnenie elektrickej energie sa v súčasnosti dajú použiť klasické olovené akumulátory a lítiové batérie. Vodíková technológia má veľký potenciál na uskladnenie elektrickej energie, ale momentálne je stále cenovo náročná. V budúcnosti bude vodík hrať určite dôležitú úlohu v energetickom priemysle [2]. Nakoniec sa realizoval návrh optimálneho pomeru solárnych panelov a veterných turbín pre lokalitu Bratislava – Koliba a mesto Krupina. Bratislava-Koliba je jedna z veternejších lokalít Slovenska s priemernou ročnou rýchlosťou vetra približne 6,5

$m.s^{-1}$, zatiaľ čo mesto Krupina patrí k málo veterným lokalitám Slovenska s priemernou rýchlosťou vetra okolo 3,2 $m.s^{-1}$. Bilancie ukázali, že v málo veterných lokalitách Slovenska môže byť takýto dom neefektívny, priam až nerealizovateľný. Výpočty boli robené s veternými generátormi s výkonom 1500 W a priemerom rotora 2,25 m. Pre variant modelového eko-domu na Kolibe v Bratislave je navrhované riešenie porovnateľne finančne náročné ako pripojenie na verejnú elektrickú sieť. Odhadované investície vychádzajú na 12000 € na 20 rokov, bez nákladov na inštaláciu [1].

Literatúra

[1] Takács, F.; Lukeš, V. Priemyselné a alternatívne zdroje elektrickej energie. Bakalárska práca **2021**.

[2] Breeze, P. Hydrogen Energy Storage. Power System Energy Storage Technologies, Academic Press **2018**, 69-77. ISBN 9780128129029.

VPLYV PYROLÝZNYCH PRODUKTOV NA VYBRANÉ VLASTNOSTI EXTENZÍVNYCH STREŠNÝCH SUBSTRÁTOV

Lenka Vavrincová, Jana Urbanová, Martin Pipíška

Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave, Priemyselná 4, Trnava, 918 43

lenka.vavrincova@tvu.sk

Úvod

Kľúčovým komponentom zelených striech je substrát, ktorý musí nahrádzať pôdu vo všetkých nevyhnutných aspektoch – mechanická opora rastlín, dostupnosť vody a živín; a zároveň musí spĺňať určité kritériá – chemická stabilita, nízka hmotnosť, vzdušnosť, optimálna hodnota pH či schopnosť odvádzať vodu. Navyše, zelené strechy sa vyznačujú drsnými až extrémnymi podmienkami z pohľadu rastu rastlín (extrémne sucho, vysoké teploty a pod.). Z dôvodu rozdielov v klimatických podmienkach a dostupných druhov rastlín neexistuje univerzálne rastové médium pre zelené strechy [1]. V súčasnosti sa produkujú veľké objemy rôznych odpadových materiálov a vedľajších produktov, ktorých ukladanie a skládkovanie je značne problematické. Preto je zaujímavé hľadanie alternatív umožňujúcich recykláciu a opätovné použitie týchto materiálov napr. ako zložiek strešných substrátov. V podmienkach SR sú takýmto problematickým materiálom čistiarenské kaly. Podľa Eurostatu (2018) len v roku 2016 skončilo na skládkach viac ako 7000 ton kalov z komunálnych ČOV, čo predstavuje až 14 % ich ročnej produkcie. Ako zaujímavá možnosť spracovania kalov sa javí ich termochemická konverzia na biouhlie [3]. V snahe uplatňovať princípy cirkulárnej ekonomiky sa preto v práci zaoberáme možnosťami využitia pyrolyzovaných čistiarenských kalov ako zložky extenzívnych strešných substrátov v podmienkach SR.

Experimentálna časť

Experimentálna zelená strecha bola založená v októbri 2020 na streche budovy Pedagogickej fakulty TU v Trnave (Obr. 1). Extenzívny strešný substrát bol pripravený v spolupráci s firmou JV Intersad, s.r.o., pričom sme tento modifikovali 10 % a 20 % (v/v) prídavkom biouhlia pripraveného rýchlou pyrolýzou čistiarenských kalov pri teplote 600 – 650°C. Jednotlivé substráty sme rovnomerne rozmiestnili do 4 polypropylénových boxov, na dne ktorých sa nachádzala drenážna vrstva Nophadrain ND100 a otvor pre odtok dažďovej vody. Do takto pripravených 12 boxov sme vysadili po 9 rastlín rodu *Sedum* a boxy sme umiestnili na streche (sklon 4,5°) (Obr. 1). Eluát sa zachytával do plastových nádob, pričom vzorky sa v daných časových intervaloch odoberali na stanovenie pH, elektrickej vodivosti (EC) (pH/EC/TDS multimeter HI3220) a celkovej koncentrácie N a P. Dennú teplotu, vlhkosť a úhrn zrážok sme monitorovali pomocou meteostanice Garni 935PC s integrovaným bezdrôtovým senzorom 2INT. Teplotu a vlhkosť substrátov sme monitorovali prostredníctvom senzoru pôdnej vlhkosti a teploty SMT100, pričom zber dát sa realizoval pomocou dataloggeru TruLog 100 a softvéru TrueLog100-configuration software V2.5.0 v 30 min intervaloch.

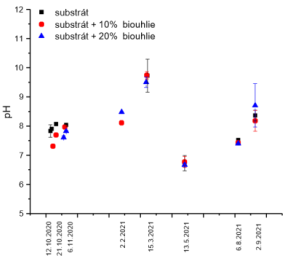
Výsledky a diskusia

V priebehu sledovaného obdobia (10/20 – 10/21) sme sledovali schopnosť extenzívnych substrátov bez a s prídavkom biouhlia zadržiavať zrážky. Výsledky z experimentálnych zelených

plôch potvrdzujú, že prídavok biouhlia do strešného substrátu zvyšuje jeho vodozádržnú kapacitu v jesenno-zimnom, jarnom i letnom období v porovnaní so substrátom bez biouhlia. Napr. substrát s 20% prídavkom biouhlia zadržal v letnom období 79,4 % zrážok, kým substrát bez biouhlia 72,6 %. Rovnako vlhkosť extenzívnych substrátov s prídavkom biouhlia je vyššia počas celého sledovaného obdobia. Táto skutočnosť súvisí so schopnosťou biouhlia absorbovať a zadržiavať vodu, čím sa zvyšuje jej množstvo dostupné pre rastliny.

Okrem množstva eluátu odtekajúceho z experimentálnych plôch sme sledovali aj jeho chemické a fyzikálno-chemické vlastnosti – pH (Obr. 2), EC, celkovú koncentráciu N a P. Získané dáta ukazujú, že EC eluátu bola najvyššia po založení experimentu (6 – 9 $mS.cm^{-1}$) a postupne klesala k úrovni 0,4 $mS.cm^{-1}$. Hodnoty EC a pH sa medzi substrátom bez biouhlia a modifikovanými substrátmi výrazne nelíšili, pričom na jeseň 2020 sa hodnoty pH pohybovali v rozmedzí 7,3 – 8,1. Nápadné zvýšenie pH (8,4 – 9,7) sme zaznamenali v eluátoch odobratých 2.2 a 15.3.2021, ktoré zrejme súviselo so silnými mrazmi v predchádzajúcich mesiacoch a následným topením premrznutého substrátu. Zmrznutie substrátu spôsobuje fyzikálne poškodenie (zvetrávanie) jednotlivých zložiek v substráte, lýzu mikroorganizmov, čo sa môže prejaviť práve zvýšením pH eluátu. Naopak, mierne kyslé hodnoty pH sme pozorovali v eluátoch odobratých v máji. V mesiacoch august a september hodnoty pH opäť vzrástli na 7,4 – 8,8. Koncentrácia P v eluáte sa pohybovala v rozmedzí 0,414 – 2,002 $mg.L^{-1}$, pričom nedochádza k výraznejším výkyvom ani po výraznejších zrážkach. V eluáte zo substrátov s biouhlím boli koncentrácie P len minimálne vyššie než v eluáte zo substrátov bez biouhlia. Modifikované extenzívne substráty teda nepredstavujú významnejší zdroj zvyšovania koncentrácie P v povrchových vodách.

Obr. 1. Experimentálna zelená strecha streche budovy Pdf TU v Trnave.



Obr. 2. pH eluátov z extenzívnych strešných na substrátov bez a s 10 a 20 % prídavkom biouhlia.

Záver

Získané údaje jasne naznačujú pozitívny vplyv prídavku biouhlia pripraveného procesom rýchlej pyrolýzy čistiarenských kalov na hydraulické vlastnosti extenzívnych strešných substrátov. Zároveň tento typ biouhlia výrazne neovplyvňuje hodnoty pH a EC, koncentrácie P a N, a to ani v aplikačnej dávke 20 % (v/v). Z týchto dôvodov sa 10 % resp. 20 % prídavok biouhlia na báze čistiarenských kalov do substrátov javí ako vhodná náhrada iných recyklovaných či odpadových zložiek substrátov.

Literatúra

[1] Ampim, P. A. Y. et al. Green Roof Growing Substrates: Types, Ingredients, Composition and Properties. J. Environ. Hortic. **2010**, 28, 244-252.

[2] Eurostat. Sewage sludge production and disposal from urban wastewater **2018**. <https://ec.europa.eu/eurostat/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=1&pcode=ten00030&l anguage=en>.

[3] Racek, J. et al. Biochar – Recovery Material from Pyrolysis of Sewage Sludge: A Review. Waste Biomass Valorization **2020**, 11, 3677-3709.

Fyzikálna chémia

MOLEKULOVÉ DOKOVANIE NA HLAVNÚ PROTEÁZU VÍRUSU SARS-CoV-2

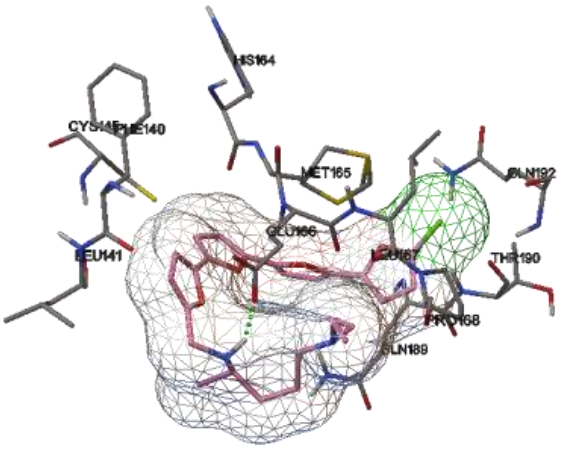
Dávid Zajaček, Marek Štekláč, Lukáš Bučinský

Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, FCHPT STU, Radlinského 9, SK-81237 Bratislava

david2.zajacek@gmail.com

Molekulové dokovanie bolo uskutočnené na proteínovej štruktúre 6WQF [1] hlavnej proteázy M^{pro} vírusu SARS-CoV-2. Štruktúra 6WQF bola určená pri laboratórnej teplote a stiahnutá z proteínovej databázy RCSB [2]. Dokovacie výpočty a grafické vizualizácie boli uskutočnené v programe AutoDock 4.2.6 [3], resp. AutoDockTools-1.5.7 [3,4]. Ako modelové zlúčeniny bola vybraná sada molekúl navrhnutých na syntézu na Oddelení organickej chémie FCHPT STU (Milata, Végh, Bortňák). Získané výsledky (dokovacie skóre) boli porovnané s výsledkami z predchádzajúcej štúdie [5]. Molekula s najlepším dokovacím skóre bola následne bližšie študovaná z hľadiska konformačnej variability. Konformér tejto molekuly, ktorý dosiahol najlepšie dokovacie skóre je umiestnený v kavite SARS-CoV-2 na obrázku 1.

Práca je zameraná nielen na štúdium dokovacieho skóre možného inhibítora proteázy M^{pro} ale aj na vyhodnotenie vhodnosti určitej molekuly na základe energetiky rôznych geometrických konformácií. Geometrické konformácie študujeme na dvoch rôznych úrovniach výpočtu, ktorými sú PM6 [6] a B3LYP [7]. Štúdium zahŕňa výpočet ich energií bez optimalizácie, s optimalizáciou len vodíkových atómov a optimalizáciou celej molekuly.



Obrázok 1 Štruktúra molekuly, ktorá dosiahla najlepšie dokovacie skóre, umiestnená v aktívnom mieste kavity SARS-CoV-2 M^{pro} s predikovanými vodíkovými väzbami.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou projektov: VEGA 1/0718/19 a 1/0139/20, APVV-19-0024, APVV-19-0087 a APVV-20-0213.

Literatúra

[1] Kneller, D. W.; Phillips, G.; O'Neill, H. M.; Jedrzejczak, R.; Stols, L.; Langan, P.; Joachimiak, A.; Coates, L.; Kovalevsky, A. Nat. Commun. **2020**, 11, 1-6.

[2] Berman, H.; Henrick, K.; Nakamura, H. Nat. Struct. Mol. Biol. **2003**, 10, 980.

[3] Morris, G. M.; Goodsell, D. S.; Lindstrom, W. L.; Huey, R.; Sanner, M. F.; Bellew, R. K.; Olson, A. J. J. Comput. Chem. **2009**, 30, 2785-2791.

[4] Sanner, M. F. J. Mol. Graphics Modell. **1999**, 7, 57-61.

[5] Štekláč, M.; Zajaček, D.; Bučinský, L. J. Mol. Struct. **2021**, 1245, 130968.

[6] Stewart, J. J. P. J. Mol. Model. **2007**, 13, 1173-213.

[7] a. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Can. J. Phys. **1980**, 58, 1200-1211; b. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Phys. Rev. A. **1986**, 34, 4586; c. Becke, A. D. Phys. Rev. A. **1988**, 38, 3098; d. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. J. Phys. Chem. **1994**, 98, 11623-11627.

OPTIMALIZACE METOD PRO POSOUZENÍ VLIVU BIOUHLU NA RŮST MODELOVÝCH ROSTLIN

Bc. Natálie Štorková, Ing. Michal Kalina, Ph.D.

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

nataliestorkova@email.cz

Úvod

Půda je nejdůležitějším zdrojem mnoha živin a sídlem mikroflóry. V důsledku stále rostoucí populace a používání nadměrného množství chemických hnojiv dochází k velkému úbytku zemědělských ploch a snižování jejich kvality. Růst a produktivita rostlin jsou významně ovlivňovány různými biotickými (živé organismy) a abiotickými stresy (vysoká salinita, sucho, nedostatek živin, extrémní teploty) a kvalitou půdy [1].

V důsledku různých lidských činností je půda kontaminována těžkými kovy a má nedostatek nejen makroživin (dusík, fosfor, draslík), ale také sekundárních živin (síra, vápník, hořčík) a mikroživin (bór, zinek, měď, železo). Zejména nedostatek živin v půdě je třeba doplňovat. V rámci konvenčního zemědělství bývají pro tyto účely využívány anorganická hnojiva (např. NPK). Tím dochází k přidávání velkého množství chemických látek do půdy. Jejich rozsáhlé používání vede však ke zhoršení životního prostředí a způsobuje problémy. Dlouhodobé používání hnojiv a pesticidů nepříznivě ovlivňuje půdní mikroflóru, čímž je narušena kvalita půdy a významně snížena celková bakteriální a houbová biomasa. Použití biouhlu se jeví jako slibný způsob nejen k vylepšení kvality půdy a zvýšení produktivity rostlin, ale také k výraznému snížení mobility těžkých kovů v půdě [1]. Biouhel je pevný produkt bohatý na uhlík, vyráběný tepelným rozkladem organického materiálu při omezeném přístupu vzduchu. Mezi suroviny, které se hojně využívají k jeho výrobě patří dřevo, listy, tráva, hnůj a další zemědělské odpady [2].

Experimentální část

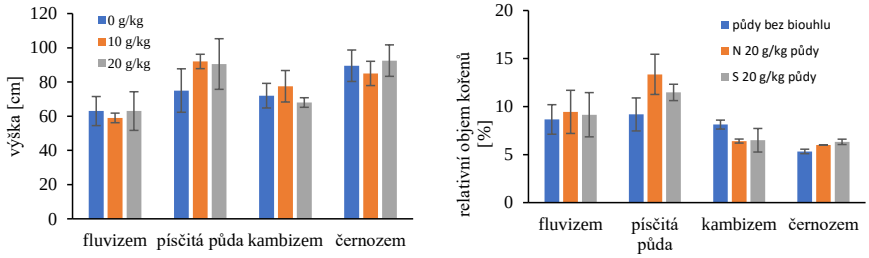
Experimentální část práce se zabývá posouzením vlivu biouhlu na růst modelové rostliny kukuřice seté (*Zea mays*) v rámci laboratorního kultivačního experimentu.

Pro kultivační experiment byly použity čtyři typy půd lišící se zejména obsahem organické hmoty. Tyto půdy představují běžně dostupné půdní typy vyskytující se na území České republiky. Biouhel byl do půdy aplikován v dávkách 0, 10 a 20 g biouhlu na kilogram půdy. Vzorky biouhlů (NovoTerra a Pflanzenkohle) použité v rámci experimentu mají evropský certifikát od EBC (European Biochar Certificate) pro využití v zemědělství [3]. Kultivace rostlin probíhala v pěstebním boxu s řízeným osvitem a závlahou a kontrolovanou teplotou a vlhkostí.

V průběhu kultivace byly pozorovanými parametry výška rostlin, počet listů a později také počet klasů. Po ukončení kultivace byly rostliny vyjmuty z půdy a nechaly se sušit na vzduchu po dobu dvou týdnů. Následně byly kukuřice separovány na nadzemní a podzemní část. Kořeny potřebné pro obrazovou byly pomocí skeneru převedeny do digitální podoby. Jednotlivé části rostlin byly nakonec zváženy na analytických vahách.

Výsledky a diskuze

V rámci experimentální části práce byl posuzován vliv biouhlu na kvantitativní charakteristiky definující růst kukuřice seté v rámci modelového laboratorního kultivačního experimentu.



obrázek 1: Vlevo – porovnání výšky rostlin v závislosti na druhu půdy a dávce biouhlu Phlanzenkohle, vpravo – porovnání relativního objemu kořenů bez přídavku a s přídavkem biouhlu ve vybraných půdách.

V levém grafu na obrázku 1 vidíme, jakých výšek dosahovaly rostliny bez přídavku a s přídavkem biouhlu v jednotlivých půdách v době ukončení kultivace. Ve srovnání s ostatními půdami lze pozorovat nejvýraznější vliv biouhlu na výšku rostlin v případě písčité půdy s nízkým obsahem organické hmoty. V pravém grafu vidíme, že obrazová analýza kořenů potvrdila, že s výjimkou kambizemi zvýšil přídavek biouhlu relativní objem kořenů. Dále přídavek biouhlu pozitivně ovlivnil i větvení kořenů, což je žádoucí, protože rostliny mohou lépe přijímat vodu a živiny z půdy.

Závěr

Po vyhodnocení kultivačního experimentu lze říct, že z vybraných půd na biouhel nejlépe reagovala písčitá půda. Důležitým faktorem byla také dávka a typ biouhlu. Pozitivní účinek na růst rostlin u vybrané písčité půdy měla jak dávka 10 g/kg tak i dávka 20 g/kg. Rostliny s dávkou 10 a 20 g/kg dosahovaly podobných výšek, avšak při srovnání celkových hmotností na tom byly lépe rostliny s aplikační dávkou 20 g/kg. Pokud jde o biouhly, lepší výsledky byly jednoznačně prokázány u biouhlu Phlazenkohle.

S využitím obrazové analýzy bylo možno po krátkodobé kultivaci posoudit vliv biouhlu na růst kořenového systému rostlin. Největší vliv biouhlu lze z vybraných půd pozorovat u písčité půdy s nízkým obsahem organické hmoty, kde byl pozorován nárůst v objemu kořenů i jejich větvení. U černozemě měl biouhel také pozitivní vliv na růst kořenů, rozdíly byly však méně znatelné. V případě půd s vysokým obsahem organické hmoty (fluvizem a kambizem) se přídavek biouhlu téměř neprojevil.

Literatura

[1] RAWAT, Jyoti, Jyoti SAXENA a Pankaj SANWAL, 2019. Biochar: A Sustainable Approach for Improving Plant Growth and Soil Properties. *Biochar-An Imperative Amendment for Soil and the Environment*. IntechOpen, 2019-10-9. ISBN 978-1-83881-987-3.
[2] WIJITKOSUM, Saowanee a Preamsuda JIWNOK. Elemental Composition of Biochar Obtained from Agricultural Waste for Soil Amendment and Carbon Sequestration. *Applied Sciences*. 2019, **9**(19). ISSN 2076-3417.
[3] EBC European Biochar Certification [online]. Švýcarsko. Dostupné z: https://www.european-biochar.org/en

VLIV BIOUHLU NA MIKROBIÁLNÍ POCHODY V PŮDĚ

Bc. Anežka Losová, Ing. Michal Kalina, Ph.D.

Vysoké učení technické, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Česká republika

losovaanezka@seznam.cz

Úvod

Půda je důležité útočiště nejen pro rostliny, ale také pro mikroorganismy, jejichž činnost ovlivňuje vlastnosti a kvalitu půdy. V současné době s rostoucími nároky na obživu navyšující se lidské populace, rostou také nároky na půdu a půdní ekosystém. S potřebou vyšší produkce plodin se zvyšuje i snaha vkládat do půdy různé půdní pomocné látky, jako je i biouhel, který má schopnost pozitivně ovlivňovat fyzikálně-chemické vlastnosti půdy, půdní schopnost zadržovat živiny, vodu a rovněž pozitivně ovlivňuje půdní strukturu a její kompaktnost. Zejména zadržování vody je v období sucha v posledních letech velmi aktuálním tématem. Cílem této práce bylo tedy prozkoumat vliv různých dávek biouhlu a biouhlu v kombinaci s běžně používaným anorganickým hnojivem NPK na mikrobiální pochody v půdě a definovat vhodné metodiky pro posouzení tohoto důležitého parametru půdy. Druhotným cílem práce bylo posoudit vliv teploty a vlhkosti, které mohou ovlivnit mikrobiální aktivitu v půdě a definovat jejich působení na míru mineralizace organické hmoty v půdě. V rámci experimentální části práce byla pro posouzení mikrobiálních pochodů v půdě zvolena metoda měření půdní respirace. Ta je hlavním zdrojem uvolňování oxidu uhličitého do atmosféry, a tedy i ukazatelem mikrobiální aktivity.

Experimentální část

Pro kvantifikaci míry půdní respirace byla zvolena nepřímá titrační metoda, která sleduje změny v množství uvolněného oxidu uhličitého během inkubace, což souvisí s procesem mineralizace organické hmoty v půdě. Experimetnální část práce se zaměřila zejména na optimalizaci podmínek k posouzení vlivu biouhlu na rychlost mineralizace půdní organické hmoty tím, že bylo sledováno uvolňování oxidu uhličitého v půdě bez přítomnosti biouhlu a po následné aplikaci biouhlu a hnojiva NPK. V další části práce byl posuzován vliv zvýšené teploty a vlhkosti půdy na množství uvolněného CO_2 půdní respirací.

Výsledky a diskuze

Z výsledků práce vyplývá, že biouhel podporuje mikrobiální aktivitu a přidáním hnojiva NPK k definovanému množství biouhlu se účinnost zesílí, jelikož biouhel současně s hnojivem dodávají půdě potřebné organické a anorganické živiny, které podporují mikrobiální aktivitu a mineralizaci půdní organické hmoty. Zvýšená teplota působila na mikrobiální pochody v půdě převážně negativně, jelikož docházelo k poklesu rychlosti půdní respirace oxidu uhličitého. Rovněž nadměrná vlhkost půdy má negativní vliv na mikrobiální aktivitu, jelikož přesycení vodou půdy způsobí snížení produkce CO_2 půdní respirací, a tím i míru mineralizace půdní organické hmoty.

Závěr

Z výsledků práce vyplývá, že biouhel má v definovaném množství za příznivých podmínek pozitivní vliv na mikrobiální aktivitu a mineralizaci půdní organické hmoty a je vhodným půdním kondicionérem využitelným v zemědělství, přičemž záleží na okolní teplotě a přítomné vlhkosti, kdy nadměrné navýšení vlhkosti půdy způsobí výrazný pokles aktivity mikrobiálních pochodů.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v návaznosti na aktuálně běžící projekt GJ20-28208Y financovaný Grantovou agenturou České republiky v rámci biokoloidního týmu na FCH VUT, kde se studuje vliv biouhlu na úrodnost, fyzikálně-chemické a mikrobiologické vlastnosti půd.

Literatura

[1] LOSOVÁ, Anežka. *Vliv biouhlu na mikrobiální pochody v půdě* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-10-21].

INKORPORACE MALÝCH ORGANICKÝCH HYDROFILNÍCH LÁTEK DO VEZIKULÁRNÍCH SYSTÉMŮ

Vendula Janoušková, Jana Szabová a Filip Mravec

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav spotřební a fyzikální chemie, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno-Medlánky

Vendula.Janouskova@vutbr.cz

Úvod

V současné době se v medicíně stále více upřednostňuje použití lipozomální formy léčiv z důvodu ochrany zdravých lidských tkání před toxicitou volného léčiva, prodloužené doby cirkulace v krvi a cíleného nebo řízeného uvolňování léčiva. Do popředí se dostává i inhalační podávání léčiv, jehož hlavním pozitivem je vyhnutí se „first-pass“ efektu po průchodu játry, velká absorpční plocha plic, ale i jejich tenká membrána a zvýšený průtok krve [1].

Tato vědecká práce se zabývá studiem enkapsulační účinnosti hydrofilní látky a jejím uvolňováním z vodného středu v závislosti na odlišném složení komponent jednotlivých lipozomálních systémů. Základní komponentu lipozomálního systému tvořil fosfatidylcholin, přesněji DPPC, který byl zvolen díky tomu, že je nejhojněji zastoupeným fosfolipidem vyskytujícím se v surfaktantu plicních alveol [2]. K této základní komponentě byly jednotlivě nebo kombinovaně přidány přídavky cholesterolu, kyseliny fosfatidové, polyethylenglykolu a nakonec trimethylchitosanu. Jako modelové léčivo vhodné pro enkapsulaci byla zvolena hydrofilní fluorescenční sonda zvaná 8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonová kyselina (HPTS).

Cílem tedy bylo připravit lipozomy s inkorporovanou modelovou hydrofilní látkou, které by byly z hlediska jejich fyzikálně-chemických vlastností vhodné pro inhalační podávání a které by zajistily pasivní cílení s prodlouženou dobou uvolňování bez vyvolání vedlejších účinků na organismus.

Experimentální část

Metodou rehydratace fosfolipidového filmu byly připraveny jednotlivé lipozomální systémy, které byly rehydratovány deionizovanou vodou nebo roztokem HPTS. Každý lipozomální systémy byl podroben dvěma dialyzačním procesům, z nichž první sloužil k odstranění neenkapsulovaného podílu HPTS z roztoků, druhý ke studiu uvolňování již enkapsulovaného HPTS z vodného středu lipozomů.

Pro charakterizaci a potvrzení vzniku chtěných lipozomálních systémů s enkapsulovaným HPTS bylo využito měření distribuce velikosti částic a zeta potenciálu na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Pro určení množství enkapsulovaného HPTS uvnitř lipozomů byl použit fluorescenční spektrometr FS5 (Edinburg Instruments).

Po prvním i druhém dialyzačním procesu byla měřena excitační spektra připravených lipozomálních systémů s enkapsulovanou fluorescenční sondou HPTS. Ze znalosti regresní rovnice stanovené při kalibraci HPTS byla stanovena koncentrace HPTS uvnitř lipozomů z hodnoty intenzity fluorescence odečtené při izobestické vlnové délce (413 nm) [3]. Hodnota enkapsulační účinnosti byla vypočítána jako poměr HPTS enkapsulovaného v lipozomech ku celkovému množství HPTS použitého při rehydrataci fosfolipidové dvojvrstvy. Studium uvolňování HPTS při druhé dialýze vychází z poměru koncentrací HPTS enkapsulovaného po obou dialýzách.

Výsledky a diskuse

Lipozomy s různým složením vykazovaly různé fyzikálně chemické vlastnosti, které ovlivnily enkapsulační účinnost a postupné uvolňování fluorescenční sondy HPTS.

Enkapsulační účinnost lipozomů tvořených samotným DPPC činila 5,66 ± 0,22 % HPTS. Přídavek cholesterolu k základní komponentě DPPC zvýšil enkapsulační účinnost vlivem schopnosti cholesterolu ztužit fosfolipidovou dvojvrstvu a snížit tak uvolňování léčiva z lipozomů (6,49 ± 0,41 %). Nejvyšší enkapsulační účinnost byla naměřena u lipozomálního systému skládajícího se z DPPC a přídavku 30 mol. % kyseliny fosfatidové (13,74 ± 0,20 %). Enkapsulace HPTS pravděpodobně způsobila umístění většiny kyseliny fosfatidové do vnější lipozomální dvojvrstvy. Tyto odpudivé síly mezi souhlasně nabitou vnitřní fosfolipidovou vrstvou a strukturou HPTS zpomalily únik většího množství enkapsulovaného HPTS. Nejnižší enkapsulační účinnost byla stanovena u DPPC s přídavkem 6 mol. % PEG_{5000}-PE, kdy jsme usuzovali inkorporaci malé části PEG_{5000}-PE na vnitřní stranu, kvůli které byla vazba HPTS do vodného středu ze všech variant lipozomálních systémů nejobtížnější (13,74 ± 0,20 %). U ostatních stealth lipozomů byla enkapsulační účinnost vyšší než v případě lipozomů o stejném složení bez přítomnosti polyethylenglykolu. Polyethylenglykol tvoří na povrchu lipozomů vrstvu, která snižuje míru uvolňování léčiva. Přídavek trimethylchitosanu k vytvořeným stealth lipozomům mírně pozitivně ovlivnil enkapsulaci HPTS (9,79 ± 0,02 %), což bylo způsobeno interakcí malého množství záporně nabité fluorescenční sondy s kladným nábojem trimethylchitosanu.

Uvolňování HPTS z vodného středu lipozomů při druhé dialýze je ve shodě s předchozími výsledky a tvrzeními. Přídavky jednotlivých komponent k DPPC totožným způsobem ovlivňují únik modelového léčiva. Rozdíl nastává u přídavku trimethylchitosanu ke stealth lipozomům, kdy nedošlo k ovlivnění druhého dialyzačního procesu modelového léčiva.

Závěr

Z hlediska všech fyzikálně-chemických vlastností se nám podařilo enkapsulovat modelové hydrofilní léčivo do lipozomů tvořených z různého přídavku komponent, které by mohly být použity pro inhalační podávání. Dále se nám podařilo potvrdit nízkou enkapsulační účinnost hydrofilních látek. Roli hraje skutečnost, že se hydrofilní látky rozpouští v polárním prostředí, které se vyskytuje ve vodném středu lipozomů, ale také toto prostředí lipozomy obklopuje, což je důvodem obtížné enkapsulace.

Literatura

[1] ÇAĞDAŞ, Melis a kol. Liposomes as Potential Drug Carrier Systems for Drug Delivery. *Intech* [online]. 2014, 2014(6), 1-50 [cit. 2021-10-21]. DOI: 10.5772/58459

[2] HOLM, B., Z. WANG, E. EGAN. Content of Dipalmitoyl Phosphatidylcholine in Lung Surfactant: Ramification for Surface Activity. *Paediatric Research* [online]. 1996, 805-811 [cit. 2021-10-21]. DOI: 10.1203/00006450-199605000-00010

[3] STRAUBING, R. M., D. PAPAHADJOPOULOS, K. HONG. Endocytosis and intracellular fate of liposomes using pyranine as a probe. *Biochemistry* [online]. 1990, 29, 4929-4939 [cit. 2021-10-21]. DOI: 10.1021/bi00472a025.

INTERAKCE ZÁPORNĚ NABITÝCH VEZIKULÁRNÍCH SYSTÉMŮ NA BÁZI IONTOVÝCH AMFIFILNÍCH PÁRŮ S POLYKATIONTY

Lucie Fardová, Jana Szabová, Filip Mravec

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

Lucie.Fardova@vutbr.cz

Úvod

Nosičové systémy se dostávají do popředí nanotechnologií díky cílení léčiva do požadované oblasti a možnosti delší doby uvolňování. Vezikuly z iontového amfifilního páru, které mohou být vytvořeny z nejrůznějších povrchově aktivních látek jsou levnější alternativou k liposomům [1].

Cílem práce byla příprava a studium záporně nabitých katanionických vezikulárních systémů s polykationtem. Katanionické vezikulární systémy byly připraveny z levných a dostupných povrchově aktivních látek, kterými jsou cetyltrimethylamonium bromid (CTAB) a dodecylsíran sodný (SDS). Na stabilizaci systémů byl použit cholesterol (ovlivňuje fluiditu) a kyselina fosfatidová (PA), která umožňuje elektrostatickou stabilizaci a navázání modelového polykationtu hydrochloridu diethylaminoethyl-dextranu (DEAE-Dx·HCl).

Experimentální část

Iontový amfifilní pár (IPA), který je základní složkou vezikul byl připraven elektrostatickou vazbou mezi dvěma opačně nabitými povrchově aktivními látkami. Pozitivní povrchově aktivní látka byla CTAB a negativní SDS, z nich byl vytvořen bílý prášek amfifilních párů CTA-DS.

Katanionické vezikulární systémy byly připravovány jak bez stabilizace (samotné IPA), tak zároveň i stabilizované. Přidání cholesterolu, zajistilo intra-vezikulární stabilizaci a přídavek kyseliny fosfatidové (PA) inter-vezikulární stabilizaci [1]. Postup přípravy byl vždy stejný, lišil se jen množstvím zmíněných látek. Koncentrace cholesterolu byla 43 mol. % [2], zatímco u kyseliny fosfatidové byly zvoleny čtyři různé koncetrace (5, 10, 20 a 30 mol. %).

Přídavek záporně nabité kyseliny fosfatidové umožnil interakci s polykationtem, konkrétně s DEAE-Dx·HCl. Pro přípravu vzorků s DEAE-Dx·HCl bylo nejprve potřebné připravit roztok DEAE-Dx·HCl v deionizované vodě, následně došlo ke smíchání systému CTA-DS s cholesterolem a PA v objemovém poměru 1:1. DEAE-Dx·HCl byl přidáván ve dvou koncentracích (0,1 a 1 hm. %).

Pro potvrzení vzniku částic, zjištění distribuce velikosti částic ve vzorcích a velikosti zeta potenciálu, bylo provedeno měření připravených systémů pomocí přístroje ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instrument).

Pro zjištění vlivu jednotlivých komponent byly použity dvě fluorescenční sondy a to laurdan pro zjištění hydratace vnější membrány a difenylhexatrien pro určení tuhosti vnitřní části mebrány. Chování laurdanu je popisováno pomocí generalizované polarizace a DPH pomocí anizotropie fluorescence. Měření proběhlo na fluorimetru (Edinburgh Instruments FS5).

Výsledky a diskuze

Systémy bez stabilizace vykazovaly vysokou míru nestability – okem pozorovatelné velké agregáty. Z toho důvodu nebylo možné tyto roztoky nijak nadále charakterizovat. Po přídavku cholesterolu byly vzorky bez problémů podrobeny měření, kdy velikost byla stanovena

na (176 ± 26) nm a zeta potenciál (10,3 ± 2,3) mV. Zeta potenciál poukazoval na nestabilitu těchto částic.

V důsledku přídavku 5 mol. % záporné kyseliny fosfatidové došlo ke zvýšení elektrostatických odpudivých sil, docházelo méně k agregaci částic a celková stabilita vezikul byla větší. Velikost vezikul byla menší (106 ± 6) nm oproti velikosti bez PA a zeta potenciál se přesunul do záporných hodnot (-42 ± 1,6) mV. U dalších systému s větším přídavkem kyseliny fosfatidové (10, 20, 30 mol. %) se snížila velikost i zeta potenciál.

Po přídavku DEAE-Dx·HCl bylo potvrzeno jeho navázání na záporné vezikuly díky zvýšení velikosti částic, posunutí distribuce velikostí částic k vyšším hodnotám a zvýšení zeta potenciálu. S přídavkem 0,1 hm % DEAE-Dx·HCl a vyšší koncentrací PA docházelo ke zvětšování částic, kdy jedinou vyjímkou bylo 10 mol. %, kdy částice vykazovaly menší velikost. Mezi velikostmi systémů s přídavkem 20 a 30 mol. % PA nebyl významný rozdíl. Částice s 1 hm. % DEAE-Dx·HCl vykazovaly vyšší velikost v porovnání s přídavkem 0,1 hm. %. Největší částice byly změřeny ve vzorku s přídavkem 30 mol. % PA a 1 hm. % DEAE-Dx·HCl.

Z měření generalizované polarizace byly sestaveny závislosti GP na teplotě, které představovaly přechod membrány z uspořádané do neuspořádané fáze. Generalizovaná polarizace se s uspořádáním systému zvyšuje. Zakřivení závislosti je ovlivněno množstvím cholesterolu, s cholesterolem se vyrovnává. U vzorků s 0,1 nebo 1 hm. % DEAE-Dx·HCl se zvyšující se koncentrace PA projevovala zvýšením GP. Snižovala se tak pohyblivost vody v okolí systémů a ty se staly uspořádanější, což mohlo být způsobeno vlivem hydrofilního polykationtu DEAE-Dx·HCl, který je schopen uspořádat vodu na svém povrchu.

Po měření anizotropie byly sestrojeny grafy závislosti anizotropie na teplotě, kde hodnoty anizotropie s rostoucí teplotou klesaly. Zakřivení křivky bylo ovlivněno množstvím cholesterolu stejně jako u GP. Hodnota anizotropie v oblasti nižších teplot hodně splývala dohromady, větší rozdíly byly viditelné až při posunu k vyšším teplotám. Při přídavku PA klesala tuhost i anizotropie, naopak přídavek DEAE-Dx·HCl nijak výrazně neovlivnil hodnotu anizotropie při různých koncentracích PA, protože DEAE-Dx·HCl se váže na povrch vezikul, takže neovlivnil fluiditu vnitřní části membrány.

Závěr

V bakalářské práci se nám podařilo připravit stabilní záporně nabité vezikulární systémy s navázaným polykationtem, zároveň byly získány cenné informace o připravených systémech, které mohou být v dalším výzkumu využity.

Mezi hlavní poznatky patří zjištění, že systémy bez kyseliny fosfatidové jsou velmi nestabilní, na hodnotu generalizované polarizace má vliv přídavek cholesterolu, kyseliny fosfatidové i DEAE-Dx·HCl, zatimco anizotropie je ovlivněna pouze přídavkem cholesterolu a kyseliny fosfatidové.

Literatura

[1] TIEN, Wu-jhao, Kun-you CHEN, Fong-yin HUANG a Chi-cheng CHIU. Effects of Cholesterol on Water Permittivity of Biomimetic Ion Pair Amphiphile Bilayers: Interplay between Membrane Bending and Molecular Packing. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2019, **20**(13) [cit. 2021-10-29]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms20133252

[2] HAVLÍKOVÁ, Martina, Jana SZABOVÁ, Adam JUGL, Ludmila MRAVCOVÁ, Chien-Hsiang CHANG, Po-Sung HUANG, Miloslav PEKAŘ a Filip MRAVEC. Study of cholesterol's effect on the properties of catanionic vesicular systems: Comparison of light-scattering results with ultrasonic and fluorescence spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2020, **607** [cit. 2021-10-29]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2020.125526

TERMODYNAMICKÝ POPIS CHOVÁNÍ SMĚSÍ ZELENÝCH ROZPOUŠTĚDEL A VODY

Bc. Vojtěch Jeřábek

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

jerabekv@vscht.cz

Úvod

Jedním z trendů současné chemie je snaha o snížení používání látek, k jejichž výrobě jsou zapotřebí neobnovitelné zdroje (zejména fosilní paliva). Zároveň je velká pozornost věnována běžně používaným látkám, které ovšem mohou být toxické pro životní prostředí či pro člověka. Jednou z možností, jak tyto snahy realizovat, je nahrazení běžně používaných, nicméně často zdraví škodlivých rozpouštědel ekologicky šetrnějšími látkami. Tyto látky se označují pojmem zelená rozpouštědla. Do skupiny těchto ekologických rozpouštědel lze zařadit například některé organické karbonáty. V této práci byly ze skupiny organických karbonátů pro výzkum vybrány ethylen karbonát (EC) a propylen karbonát (PC). Zároveň byla pro výzkum zvolena látka s názvem dihydrolevoglukosenon (DLG), kterou je možno syntetizovat z biomasy (obnovitelného zdroje). Z důvodu širokého použití těchto látek a jejich možného zavedení do průmyslové praxe je nutné znát jejich chování ve směsích. Protože jednou z nejpoužívanějších látek v průmyslu je voda, je cílem této práce termodynamicky popsat chování těchto látek ve směsích s vodou. Každá z uvedených látek se ve vodných směsích chová odlišným způsobem. PC vykazuje omezenou mísitelnost, proto byla pro jeho popis experimentálně stanovena rovnováha kapalina–kapalina, EC je za laboratorních podmínek pevná látka, z toho důvodu byla určena teplotní závislost rozpustnosti, a DLG je s vodou mísitelný v celém koncentračním rozsahu, proto bylo pro jeho popis systému využito měření aktivity vody. Zpracováním experimentálních dat byly získány parametry rovnice ESL, která popisuje rovnováhu kapalina–kapalina, a modelu pro aktivitní koeficienty – rovnice NRTL.

Experimentální část

Pro měření rovnováhy kapalina–kapalina v systému PC + voda byla použita kombinace zákalové a přímé analytické metody. Princip zákalové metody spočívá v měření změny intenzity rozptýleného světla procházejícím měřeným roztokem. Tato metoda je vhodná zejména pro měření v kritické oblasti. Mimo kritickou oblast se snižuje přesnost této metody, proto byla pro měření mimo kritickou oblast použita přímá analytická metoda. Ta spočívá v přípravě dvoufázového systému při určité teplotě a následné analýze obsahu jednotlivých složek v obou fázích. Pro měření obsahu PC ve vodné fázi byl použit plynový chromatograf a metoda vnitřního standardu s EC jako vnitřním standardem. Vyhodnocení obsahu PC bylo provedeno na základě kalibrační závislosti podílu ploch píků PC a EC na podílu jejich hmotnostních zlomků. Pro měření obsahu vody v organické fázi byl použit Karl-Fischerův coulometr. Ve známém množství roztoku fáze a sušeného methanolu byla coulometricky stanovena hmotnost vody a pomocí hmotnostní bilance byl následně vyhodnocen obsah vody v dané fázi.

Při měření rovnováhy kapalina–pevná fáze v systému EC + voda byla použita přímá analytická metoda. Pro analýzu byl použit vibrační hustoměr a metoda kalibrační křivky. Obsah EC ve vzorku byl s její pomocí stanoven změřením hustoty vzorku fáze.

Aktivita vody ve směsi s DLG byla měřena pomocí přístroje AquaLab TDL. Roztok o známém složení byl vložen do hermeticky uzavřené komůrky, kde byla při konstantní teplotě 298,15 K v pravidelných intervalech měřena aktivita vody. Výsledná hodnota byla určena jako průměr 10 hodnot, při kterých nedocházelo k trendovému zvyšování či snižování aktivity v čase.

Výsledky a diskuze

Experimentální data pro systém PC + voda byla vyhlazena pomocí rovnice ESL.[1] Tím byly zároveň získány souřadnice kritického bodu tohoto systému. Takto vyhlazená data byla poté použita pro získání parametrů rovnice NRTL.[2] Bylo zjištěno, že oba modely vystihují dobře chování systému PC + voda, rovnice ESL však lépe vystihuje jeho neklasické chování v kritické oblasti. Zároveň byl díky porovnání s dostupnými literárními daty vyjasněn dosavadní rozpor o tom, která sada dat je správná.

Pro termodynamický popis systému EC + voda byla použita rovněž rovnice NRTL. Pro vyhodnocení jejích parametrů byla použita kombinace experimentálních dat zjištěných v této práci a známých literárních dat. Využitím koncentrační závislosti hustoty byly dále vyhodnoceny dodatkové objemy v celém koncentračním rozsahu. Regresí těchto dat byly získány parametry Redlichova-Kisterova rozvoje.[3] Bylo zjištěno, že závislost dodatkových objemů na složení vykazuje tzv. „S-průběh".

Z měření aktivity vody v systému DLG + voda byly vyhodnoceny hodnoty aktivitních koeficientů vody v celém koncentračním rozsahu. Pro popis byla opět použita rovnice NRTL. Optimalizací jejích parametrů byl získán termodynamický popis chování vody v DLG. Využitím těchto parametrů poté odhadnuta koncentrační závislost aktivitního koeficientu DLG a limitní aktivitní koeficienty obou složek.

Ze získaných parametrů rovnice NRTL byly získány závislostí aktivitních koeficientů na složení pro všechny systémy. Bylo zjištěno, že všechny systémy vykazují kladné odchylky od ideálního chování. Z těchto závislostí je zároveň zřejmé, že systémy nevykazují žádné anomálie, které by se projevily např. extrémy v těchto závislostech.

Závěr

Pomocí uvedených metod byly termodynamicky popsány systémy zelených rozpouštědel s vodou. Bylo zjištěno, že každá z látek vykazuje ve vodných směsích odlišné chování. Díky získaným experimentálním datům pro systém PC + voda byly získány souřadnice kritického bodu a zároveň byly objasněny rozporuplné výsledky doposud uváděné v literatuře. Optimalizací experimentálních dat systému EC + voda byla zjištěna záporná hodnota koeficientu α, která nemá fyzikální význam. Protože existují práce, které ukazují, že i s touto hodnotou je možno dosáhnout dobrého popisu chování systému, byla tato hodnota akceptována. Byly vyhodnoceny hodnoty aktivitních koeficientů vody v DLG při 298,15 K a získány hodnoty limitních aktivitních koeficientů při této teplotě.

Literatura

1. Ewing, M. B.; Johnson, K. A.; McGlashan, M. L., The (liquid + liquid) critical state of (cyxlohexane + methanol) IV. $(T, x)_p$ coexistence curve and the slope of the critical line. *J. Chem. Thermodyn.* **1988,** *20* (1), 49-62.
2. Renon, H.; Prausnitz, J. M., Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AlChE J.* **1968,** *14* (1), 135-144.
3. Redlich, O.; Kister, A. T., Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Ind. Eng. Chem.* **1948,** *40* (2), 345-348.

SPEKTROSKOPICKÉ ŠTÚDIUM LIGNÍNU

Zuzana Dyrčíková[a], Anton Lisý[b], Dana Dvoranová[a]

[a]Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
[b]Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

xdyrcikova@stuba.sk

Úvod

S neutíchajúcim rozvojom technológii a zvyšujúcim sa životným štandardom prichádzame ku hraniciam vyčerpateľnosti nerastného bohatstva. Jedným z ponúkaných riešení sú obnoviteľné zdroje, ktorých neodmysliteľnou súčasťou je aj biomasa. Lignín tvorí 15 až 30 hmotnostných percent ligno-celulózovej biomasy. Ukazuje sa ako alternatívny produkt k ropným surovinám, použiteľný napríklad na výrobu rôznych chemikálií alebo biopalív. Tento heterogénny amorfný polymér môžeme nájsť v bunkových stenách rastlinných vlákien, kde rastlinám dodáva potrebné pevnostné vlastnosti a poskytuje ochranu pred oxidačným stresom a mikrobiálnymi útokmi.[1,2]

Jedným z najväčších problémov tohto polyméru je jeho heterogenita. Zloženie lignínu sa líši nielen od rastliny k rastline, ale aj od procesu spracovania týchto rastlín. Vo všeobecnosti môžeme povedať, že štruktúra lignínu je odvodená od troch hydroxyškoricových alkoholov. Prítomnosť a zastúpenie charakteristických skupín akými sú hydroxylová, metoxylová, karbonylová a karboxylová skupina dodávajú lignínom jedinečné funkčné vlastnosti. Avšak polymérny charakter a vysoká heterogenita lignínu je technickou prekážkou pri priamej syntéze s inými chemikáliami. Táto skutočnosť zvyšuje potrebu modifikácie jeho štruktúry, ktorá sa v posledných rokoch stala pomerne populárnou.[2,3]

Vďaka rýchlej a prístupnej analýze akú predstavujú spektroskopické metódy, môžeme rozlíšiť vhodné zastúpenie charakteristických skupín v lignínoch a vybrať najvhodnejší pôvod a proces spracovania pre ľubovoľnú výslednú aplikáciu.

Experimentálna časť

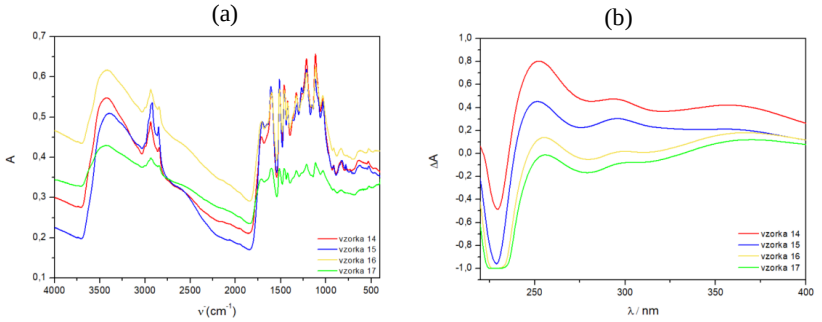
Výskum sme orientovali na charakterizáciu štyroch rôznych vzoriek lignínov z hľadiska ich zloženia. Prvá vzorka lignínu sa izolovala z čierneho lúhu získaného pri nátronovom spôsobe delignifikácie jednoročných rastlín (konope), ktorá bola následne okyslená 50 hm. % kyselinou sírovou pri teplote 50 °C do pH ~ 3, odfiltrovaná a premytá na neutrálnu hodnotu pH deionizovanou vodou. Druhý lignín bol dodaný z priemyselnej prevádzky, kde bol získaný prostredníctvom okyslenia čierneho lúhu na pH približne 8 až 9 a následne odfiltrovaný. Vzhľadom na vysoký podiel nečistôt bol purifikovaný kyselinou sírovou pri zvýšenej teplote a pH ~ 3, následne odfiltrovaný, premytý na neutrálnu hodnotu pH. Posledné dva ligníny boli pripravené depolymerizáciou druhého lignínu, pričom depolymerizácia prebiehal jednu hodinu v podmienkach superkritického oxidu uhličitého a prítomnosti acetónu a vody pri tlaku 37,9 MPa (5500 PSI) a teplote 95 °C. Následne boli všetky vzorky vysušené v lyofilizátore.

Infračervené spektrá v oblasti 4000 – 400 cm^{-1} sa merali na FT-IČ spektrometri ThermoNicolet Nexus v KBr tabletkách. Diferenčné elektrónové spektrá lignínov v oblasti 220 – 400 nm na

kvantifikáciu hydroxylových skupín sa merali na UV-Vis spektrometri UV-1600PC. Vzorky sa pripravili pomocou metódy opísanej v literatúre (1).

Výsledky a diskusia

Na obrázku 1a sú zobrazené IČ spektrá vybraných lignínov v tuhej fáze. V spektrách dominuje široký pás v oblasti 3600 – 2500 cm^{-1} charakteristický pre valenčné vibrácie HO skupín viazaných vodíkovou väzbou. Diferenčná UV metóda sa využíva na odhad pomeru jednotlivých fenolových skupín prítomných v lignínoch. Obrázok 1b predstavuje diferenčné UV spektrá lignínov upravených podľa metódy opísanej v literatúre (1). Maximá pri 250 nm a 300 nm sa pripisujú nekonjugovaným hydroxylovým skupinám, zatiaľ čo hydroxylové skupiny konjugované s karbonylovou skupinou majú svoje pásy v oblasti 250 nm a 350 nm [1]. Podrobná analýza je predmetom ďalšieho štúdia.



Obr. 1 IČ spektrá vybraných lignínov namerené v KBr tabletkách (a) a diferenčné UV spektrá roztokov lignínov (b).

Záver

V rámci výskumu sme sa orientovali na štúdium lignínov pripravených rôznymi technikami a aplikovali sme rôzne spektrálne techniky (IČ a UV/Vis) na charakterizáciu lignínov z hľadiska ich zloženia a spôsobu úpravy.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR (projekt VEGA 1/0064/21).

Literatúra

(1) Jablonský, M.; Kočiš, J.; Ház, A.; Šima, J. Characterization and Comparison by UV Spectroscopy of Precipitated Lignins and Commercial Lignosulfonates. *Cellul. Chem. Technol.* **2015**, *49* (3–4), 267–274.

(2) Laurichesse, S.; Avérous, L. Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (7), 1266–1290. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004.

(3) Gosselink, R. J. A.; Teunissen, W.; van Dam, J. E. G.; de Jong, E.; Gellerstedt, G.; Scott, E. L.; Sanders, J. P. M. Lignin Depolymerisation in Supercritical Carbon Dioxide/Acetone/Water Fluid for the Production of Aromatic Chemicals. *Bioresour. Technol.* **2012**, *106*, 173–177. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.121.

(4) Nada, A. A. M. A.; El-Sakhawy, M.; Kamel, S. M. Infra-Red Spectroscopic Study of Lignins. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *60* (2–3), 247–251. https://doi.org/10.1016/s0141-3910(97)00072-4.

Chemická fyzika

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE HYDROGELŮ S DIFÚZNÍM GRADIENTEM

Anna Tvrdoňová, Jiří Smilek, Natalia Zinkovska

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

Anna.Tvrdonova@vut.cz

Úvod

Hydrogely představují trojrozměrnou síť polymerních řetězců (disperzní podíl), jejíž vnitřní prostor je vyplněn vodou (disperzní prostředí). Do strukturní sítě hydrogelu lze začlenit látky dle požadavků cílové aplikace, což z hydrogelů činí unikátní materiály využívané v různorodých odvětvích. V dnešní době se s nimi setkáváme například ve tkáňovém inženýrství, biomedicínských aplikacích [1] a také zemědělství. Finální gel bývá efektivnější, pokud se skládá z více navazujících vrstev s gradientovou změnou vlastností. U takzvaných hydrogelů s gradientovou strukturou se mohou lišit nejenom jejich strukturní vlastnosti, ale také finální vlastnosti spjaté s aplikační formou (tj. transportní, viskoelastické atd.) [2]. Jednou z předností může být postupné (cílené) uvolňování aktivních látek o různé velikosti a charakteru, což je v případě uniformních hydrogelů nemožné.

Experimentální část

Příprava hydrogelů s gradientem je na rozdíl od přípravy uniformních gelů náročnější a v mnohých případech minimálně dvoukroková. V prvním kroku dochází k formování zásadních fyzikálních nebo chemických parametrů vnitřní struktury. Výchozí charakter je dán zvoleným typem prekurzorního roztoku (dosud nepolymerizovaný roztok, v případě předložené práce polysacharid alginát sodný). V druhém, síťovacím kroku, následuje tvorba polymerní sítě a začlenění cílové látky (například organického barviva do samotné struktury). V této fázi vzniká vrstevnatá kompozice charakterizující výsledný gradient hydrogelu. Pro experimentální část práce byla vybrána příprava řízenou difúzí [3].

Při zahájení experimentální části byly připraveny polyakrylamidové gely tzv. jádrové, jenž po expozici s roztoky chloridů vápenatého, resp. zinečnatého o různé koncentraci obsahovaly Ca^{2+} resp. Zn^{2+} ionty ve struktuře. Na jejich povrchu následně probíhalo síťování s roztokem alginátu sodného nebo alginátu sodného s příměsí Rhodaminu 6G. Alginát sodný v přítomnosti vícevalentních iontů poté tvořil „obalový“ hydrogel. Vzorky hydrogelů byly hodnoceny jak vizuálně, tak u nich byly následně stanoveny pomocí reometrických oscilačních testů a jednoduchými uvolňovacími experimenty s detekcí koncentrace organického barviva pomocí UV/Vis spektrometrie.

Pro stanovení rozdílů viskoelastických vlastností hydrogelů byly využity oscilační testy realizované na reometru Discovery HR-2 (TA Instruments). Konkrétně se jednalo o amplitudové testy poskytující informaci o absolutních hodnotách viskoelastických modulů v závislosti na amplitudě deformace a lineární viskoelastické oblasti (LVO). Transportní vlastnosti byly porovnávány na základě stanovení množství modelového organického barviva (kationický Rhodamin 6G) ze struktury alginátových hydrogelů do prostředí deionizované vody. Měření probíhalo na dvoupaprskovém UV/Vis spektrometru Hitachi U3900H v křemenných kyvetách. Hodnoty absorbancí byly odečítány při 525 nm, jenž odpovídá maximální hodnotě absorpčního pásu Rhodaminu 6G.

Na základě znalostí získaných z měření zkušebních vzorků hydrogelů, mohl být připraven hydrogel s difúzním gradientem. Pro účely práce byla na tiskárně Original Prusa i3 MK3 vytištěna forma z materiálu PETG vhodná pro přípravu gradientových hydrogelů. Pro zajištění nepropustnosti

byla formička obalena vrstvou parafilmu a naplněna roztokem alginátu sodného s obsahem Rhodaminu 6G. Následně byla formička s obsahem přenesena do kádinky, která obsahovala roztok $ZnCl_2$. Iontům Zn^{2+} bylo umožněno difundovat skrz jednu otevřenou stranu po dobu 21 hodin. Výsledný vzorek hydrogelu byl rozdělen na 4 stejně dlouhé části (1 cm), které dostaly označení A až D od nejvíce po nejmíň síťovanou strukturu. Každý ze vzorku byl rozdělen na další dvě části, které byly využity pro stanovení viskoelastických a transportních vlastností.

Výsledky a diskuze

Z hlediska vizuálního pozorování byla hodnocena soudržnost stěn jednotlivých hydrogelů s dobou síťování 21 hodin. Při zvolení chloridu zinečnatého, jako síťovacího činidla pro tvorbu hydrogelové struktury alginátu, byla pozorována nižší schopnost soudržnosti stěn. Naopak u chloridu vápenatého, coby síťovacího činidla, byla viditelná vyšší stabilita struktury hydrogelu.

Z důvodu rozsáhlého počtu dat byl pro porovnání viskoelastických charakteristik vypočten komplexní modul. Hydrogely s delší dobou síťování a vyšší koncentrací síťovacího činidla využitého při přípravě, vykazovaly vyšší hodnoty komplexních modulů, které byly známkou rigidnějších struktur. V rámci měření transportních vlastností bylo zjištěno, že u alginátových hydrogelů s delší dobou síťování docházelo ke snížení schopnosti difúze Rhodaminu 6G difundovat ze struktury hydrogelu do vodného prostředí.

Vyhodnoceny byly také charakteristiky hydrogelu s difúzním gradientem, jenž byl rozdělen na několik částí. Při porovnání transportních vlastností vykazovala část A, jakožto nejvíc síťovaný vzorek, nejnižší ochotu difúze organického barviva. Oproti tomu nejméně síťovaná část D uvolňovala Rhodamin 6G ze struktury snadněji. Čím více docházelo k síťování struktury hydrogelu, tím menší ochotu vykazoval při difúzi. Viskoelastický charakter byl vyhodnocen na základě porovnání komplexních modulů. Nejvyšší hodnota komplexního modulu náležela části A, jakožto nejvíc síťované části hydrogelu. Čím méně byla struktura síťovaná (části B až D), tím více ztrácela na pevnosti a její viskoelastické vlastnosti nedosahovaly vysokých kvalit.

Závěr

Na základě poznatků a vědomostí získaných při pilotních experimentech byl připraven hydrogel s difúzním gradientem. Ke kontaktu alginátu sodného a síťovacího činidla docházelo pouze z jedné strany formičky, čímž vznikal gradient ve struktuře finálního hydrogelu. Hydrogel byl rozdělen na čtyři části podél osy gradientu síťování. Přítomnost gradientu byla potvrzena, jak při vizuálním hodnocení, tak z výsledků stanovení transportních či viskoelastických vlastností. Připravené hydrogelové systémy s difúzním gradientem disponují rozmanitými možnostmi. Dle nastavených podmínek experimentu (volba síťovacího činidla, jeho koncentrace, a především doba síťování), lze díky výsledkům této práce předpokládat chování a charakter výsledných hydrogelů.

Literatura

[1] Mantha, S.; Pillai, S.; Khayambashi, P.; Upadhyay, A.; Zhang, Y.; Tao, O.; Tran., S.D. Smart Hydrogels in Tissue Engineering and Regenerative Medicine. *Materials*. **2019**, 12 (20), 3323. DOI:10.3390/ma12203323

[2] Zinkovska, N.; Smilek, J.; Pekař, M. Gradient Hydrogels-The State of Art in Preparation Methods. *Polymers*. **2020**, 12 (4), 966. DOI:10.3390/polym12040966

[3] Tvrdoňová, A. Příprava a charakterizace hydrogelů s difúzním gradientem. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, **2021**.

STUDIUM RELAXAČNÍCH VLASTNOSTÍ HYDROGELOVÝCH SYSTÉMŮ S VYUŽITÍM REOMETRU

Klára Obrusníková*[1], Martin Kadlec[1], Jiří Smilek[1]

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

[*]Klara.Obrusnikova@vut.cz

Úvod

Hydrogely jsou materiály s velkým potenciálem pro využití v mnoha oblastech, zejména v medicínských aplikacích. Jedná se o viskoelastické materiály, proto se mezi vhodné metody jejich studia řadí i reologie. Prostřednictvím reologie je možné zkoumat odezvu materiálů při různém stupni namáhání. Jednou z možností je i sledování relaxačních vlastností materiálu, tedy jak se chová po deformaci (resp. jak relaxuje). To je důležité zejména proto, že v procesu výroby i následné aplikace dochází k mechanickému namáhání a prostřednictvím reologie je možné předpovědět, jaká bude v takovém případě odezva materiálu.

Experimentální část

Ke studiu relaxačních vlastností používaného hydrogelu byly v této práci používány tříintervalové tixotropní testy (3ITT) v oscilačním uspořádání. Skládají se, jak název napovídá, ze tří intervalů. V prvním je simulováno chování v klidu, v druhém je vzorek deformován a ve třetím intervalu je stejnými podmínkami jako v prvním opět simulováno chování v klidu a dochází k regeneraci. Protože je tixotropie obvykle pro zpracování i aplikaci materiálů vítanou vlastností, jsou tyto testy užitečné a často využívané.

Nejdříve byla provedena optimalizace metody na používaný materiál, kterým byl kolagenový hydrogel. Zejména šlo o výběr vhodné amplitudy deformace pro jednotlivé intervaly a o délku jejich trvání.

Optimalizovaný test byl následně použit ke zkoumání změn v relaxačních vlastnostech zvoleného gelu v závislosti na teplotním namáhání a na čase. Jednotlivé vzorky byly skladovány v mrazáku při teplotě −5 °C, v ledničce při teplotě 5 °C a při laboratorní teplotě. Časový vývoj byl sledován po 3 dnech, jednom, dvou, čtyřech, šesti a osmi týdnech. Získané výsledky byly porovnávány na základě dvou parametrů, a to hodnoty viskoelastických modulů po skončení prvního intervalu a míry regenerace, tedy poměru jejich hodnot na konci třetího a na konci prvního intervalu.

Kromě relaxačních testů byla určena teplotní stabilita kolagenového gelu pomocí teplotních testů a také schopnost botnání po vysušení na xerogel.

Výsledky a diskuse

Hlavní část práce tvořily 3ITT. V prvním intervalu výrazně dominuje elastický modul (G′) nad modulem viskózním (G′′) a gel se chová jako viskoelastická pevná látka. V druhém intervalu dochází v důsledku vysoké amplitudy deformace k poklesu obou modulů a dominujícím modulem je G′′, gel se chová jako viskoelastická kapalina. Ve třetím intervalu dochází k regeneraci, G′ má od začátku intervalu opět vyšší hodnotu než G′′. Opětovné zvýšení G′ ve třetím intervalu je

projevem toho, že dochází k obnovení vazeb mezi jednotlivými vlákny kolagenu, které byly v důsledku deformace narušeny. Regenerace není úplná, což znamená, že je deformace částečně nevratná a některé z vazeb se neobnovují.

Studium časové a teplotní závislosti relaxačních vlastností prokázalo vysokou stabilitu používaného gelu při nižších teplotách. Při teplotě 5 °C se v daném časovém rozmezí schopnost regenerace, stejně jako počáteční hodnoty viskoelastických modulů, mění jen minimálně. Při teplotě −5 °C dochází ke zpevňování struktury, které se projevuje vyššími hodnotami viskoelastických modulů, zároveň se ale mírně snižuje schopnost regenerace. Při laboratorní teplotě je tomu naopak, schopnost regenerace se sice zvyšuje, dochází ale k výraznému poklesu původních hodnot viskoelastických modulů. Znamená to pravděpodobně, že při laboratorní teplotě je struktura kolagenu stabilizována hlavně slabými vazebnými interakcemi fyzikálního charakteru, které se po deformaci snadno obnovují. Naproti tomu vyšší hodnoty viskoelastických modulů a zároveň jejich horší regenerace u vzorků skladovaných při nižších teplotách mohou být způsobeny tím, že se při těchto teplotách kolagen stabilizuje pevnějšími vazbami, které se po deformaci nedokážou plně obnovit.

Využitím teplotního testu v rozsahu teplot od 15 do 40 °C bylo prokázáno, že má používaný kolagen velmi malou teplotní stabilitu. Už od teploty 28 °C dochází k pozvolnému, od 33 °C už výraznému poklesu elastického modulu. To naznačuje, že už při teplotách blízkých teplotě lidského těla dochází k degradaci kolagenových vláken. Při využití v medicínských aplikacích by proto pro zachování mechanických vlastností bylo nutné zvýšení tepelné odolnosti.

Závěr

Práce byla zaměřena na zkoumání relaxačních vlastností kolagenového hydrogelu a jejich změn v závislosti na čase a teplotním namáhání. Získané výsledky ukazují, že je v závislosti na čase kolagenový hydrogel velice stabilní, v průběhu dvou měsíců nedocházelo téměř k žádným změnám mechanických vlastností. Závislost na teplotě je naopak poměrně výrazná. Po vystavení teplotám pod bodem mrazu se struktura kolagenu stabilizuje, což se projevuje nárůstem viskoelastických modulů, při vyšších teplotách blízkých teplotě lidského těla se naopak rozkládá, což se projevuje jejich poklesem. Podle předložených výsledků relaxuje kolagenový gel nejlépe při skladování při laboratorní teplotě, zároveň je ale při této teplotě nejméně elastický. Při teplotě skladování okolo −5 °C je naopak gel nejvíce elastický, zároveň ale relaxuje nejhůře. Optimální je pro daný gel, podle výsledků práce, uchovávání při teplotě okolo 5 °C.

Literatura

[1] MEZGER, Thomas G. Applied rheology. 6th edition. Austria: Anton Paar, 2019. ISBN 978-39504016-0-8.

TEORETICKÉ ŠTÚDIUM MEĎNATÝCH KOMPLEXOV S FLAVONOIDMI

Andrej Hlinčík, Michal Malček

Ústav Fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

hlincik8000@gmail.com

Flavonoidy sú organické látky, patriace do skupiny polyfenolov, prirodzene sa vyskytujúcich v rastlinách ako sekundárne metabolity.[1] Ich hlavná funkcia je ochrana pred reaktívnymi formami kyslíka. Taktiež fungujú ako akceptory voľných radikálov, čiže o nich môžeme hovoriť ako o antioxidantoch. Viazanie flavonoidov s iónmi kovov môže prispievať k zlepšeniu ich antioxidačných vlastností.[2][3] V predkladanej práci sme sa venovali štúdiu troch meďnatých komplexov s flavonoidmi.

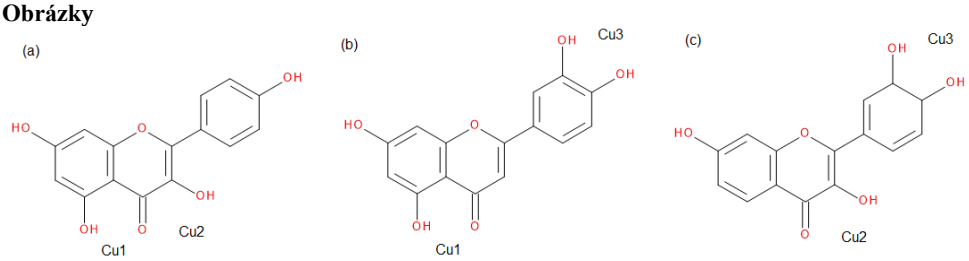
Študované flavonoidy sú fisetín, kaempferol a luteolín, pričom sme študovali komplexy v pomere flavonoid : Cu^{2+} = 2:1. Štruktúra každého zo študovaných flavonoidov dovoľuje viazanie meďnatého iónu na dve pozície, označené Cu1, Cu2 pre kaempferol, Cu1, Cu3 pre luteolín a Cu2, Cu3 pre fisetín, vizualizácia na Obrázok 1. Keď vezmeme do úvahy počet miest pre naviazanie Cu^{2+} iónu ako aj priestorovú orientáciu jednotlivých molekúl flavonoidov (cis alebo trans), získame celkovo 6 rôznych konformácií pre každý zo skúmaných flavonoidov. Pri výpočtoch sme používali programové balíky Gaussian16 a AIMALL. Pri optimalizácií štruktúr sme použili bázu funkcií atómových orbitálov 6-311G**, hybridný funkcionál B3LYP a Grimmeho empirickú disperznú korekciu GD3. Použitý bol aj model rozpúšťadla PCM, v našom prípade bol rozpúšťadlom dimetylsulfoxid.

Na základe hodnôt interakčných energií a Boltzmannovej distribúcie sme získali tri najstabilnejšie konformácie každého komplexu medi s flavonoidom. V prípade kaempferolu a luteolínu sa dve molekuly flavonoidu viažu v trans pozícii cez aktívne miesto Cu1, a v prípade fisetínu sa dve molekuly flavonoidu viažu v trans pozícii cez aktívne miesto Cu2. Vypočítané interakčné energie sú v rozmedzí –1024,2 až –1057,29 $kJ.mol^{-1}$. V ďalšom štúdiu sme sa preto venovali už len týmto konformáciám.

Každá molekula flavonoidu sa viaže na meď cez dva kyslíky (cez keto a hydroxy skupinu, pozri Obrázok 1), pričom vždy dve Cu-O väzby v komplexe sú navzájom ekvivalentné, resp. rozdiely medzi nimi sú veľmi malé. Kratšie a tým pádom silnejšie väzby vznikajú medzi meďou a atómom kyslíka keto skupiny, ich dĺžka je d_1 = ±1,9 Å. Slabšie väzby boli nájdené medzi meďou a kyslíkom OH skupiny, dĺžka d_2 = ± 2,0 Å. Ďalším parametrom pojednávajúcim o sile väzby je delokalizačný index (DI). Naň sa môžeme pozerať ako na analógiu k rádu väzby, konkrétne tento parameter vyjadruje mieru zdieľaných elektrónov medzi dvomi atómami. Hodnoty delokalizačných indexov sú približne D_1 = 0,51 a D_2 = 0,34. Pri všetkých troch študovaných komplexoch sa potvrdilo efektívne viazanie meďnatého katiónu dvojicou ligandov (flavonoidov). Najpevnejšie viazanie z pohľadu energetiky ako aj z pohľadu sily väzieb bolo zistené pre luteolín. Zaujímavým parametrom je aj hodnota náboja na meďnatom katióne. Samotný kation medi má náboj q = 2. Naviazaním flavonoidu, teda vznikom koordinačnej väzby medzi Cu a O, sa táto hodnota v dôsledku prenosu náboja zníži. Vypočítané hodnoty čiastkového náboja na Cu po vytvorení komplexu sú nasledovné: $q_{luteolin}$ = 1,35, $q_{kaempferol}$ = 1,36, $q_{fisetin}$ = 1,33. Najvýraznejší prenos náboja bol teda pozorovaný v prípade komplexu fisetínu.

Zvýšenie antioxidačnej aktivity kaempferolu a luteolínu v prítomnosti iónov medi bolo experimentálne dokázané metódou ABTS.[4][5] Antioxidačné vlastnosti flavonoidov priamo súvisia s ich hydroxydovými skupinami. (Obrázok 1). Zvýšená antioxidačná aktivita komplexov flavonoidov môže súvisieť so zoslabením väzby medzi O a H po naviazaní flavonoidu na meďnatý katión. Ďalším cieľom predkladanej práce je preto štúdium O-H väzieb pomocou QTAIM analýzy.

Obrázky



Obrázok 1: Obrázok jednotlivých flavonoidov s označeným miestom viazania katiónu medi. Z ľava do prava: (a) kaempferol, (b) luteolín, (c) fisetín.

Literatúra

[1] J. M. Calderó-Montanõ, E. Burgos-Morón, C. Pérez-Guerrero and M. López-Lázaro, A Review on the Dietary Flavonoid Kaempferol|Bentham Science, Mini-Rev. Med. Chem., **2011**, 11, 298-344.

[2] A. Pękal, M. Biesaga and K. Pyrzynska, Interaction of quercetin with copper ions: Complexation, oxidation and reactivity towards radicals, Biometals, **2011**, 24, 41–49.

[3] K. Jomová, et al., A Switch between Antioxidant and Prooxidant Properties of the Phenolic Compounds Myricetin, Damage Study, Molecules, **2019**, 24, 4335.

[4] M. Šimunková, et al., Antioxidant vs. Prooxidant Properties of the Flavonoid, Kaempferol, in the Presence of Cu(II) Ions: A ROS-Scavenging Activity, Fenton Reaction and DNA Damage Study, Int. J. Mol. Sci. **2021**, 22, 1619.

[5] K. Jomová, et al., The effect of Luteolin on DNA damage mediated by a copper catalyzed Fenton reaction, Journal of Inorganic Biochemistry 226 (**2022**) 111635.

STUDIUM PI-KONJUGOVANÝCH MOLEKUL VYKAZUJÍCÍ ŠTĚPENÍ SINGLETNÍHO STAVU

Martin Sahuľ

Fakulta chemická VUT v Brně

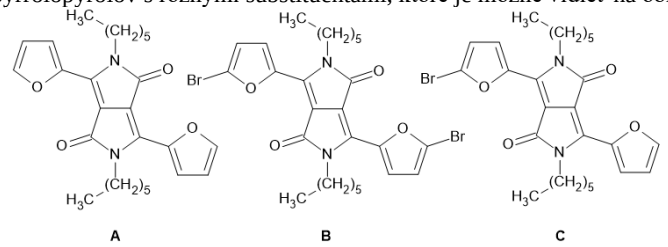
martin.sahul@vutbr.cz

Úvod

Jednou z najväčších úloh ľudstva v 21. storočí je znížiť používanie fosílnych palív a obmedziť vypúšťanie skleníkových plynov do zemskej atmosféry. Jeden z najefektívnejších spôsobov, ako zmenšiť uhlíkovú stopu, je využívanie obnoviteľných zdrojov energie. Vhodným sa javí využitie v súčasnosti fungujúcich solárnych článkov a nájsť spôsob ako navýšiť ich účinnosť. Za posledných 20 rokov stúpla efektivita najlepších silikónových článkov len o 2 %. Jedným z hlavných dôvodov stagnácie je fakt, že polovodiče majú pevnú hodnotu zakázaného pásu. Ak je energia absorbovaného fotónu väčšia ako táto hodnota, zvyšok energie je premenený na teplo [1]. Štiepenie singletného stavu (SF) je proces, pri ktorom sa energia fotónu absorbovaná molekulou rozdelí na dve susedné molekuly. Výsledkom je premena singletného stavu na dva tripletné stavy. Pomocou SF je možné využiť energiu fotónu, ktorá prevyšuje zakázaný pás polovodiča [2].

Experimentálna časť

Študované látky, o ktorých bolo publikované, že vykazujú SF – TIPS-Pentacén a Rubrén boli charakterizované optickými a fluorescenčnými metódami. Ich vlastnosti boli porovnané s novými derivátmi diketopyrrolopyrolov s rôznymi substituentami, ktoré je možné vidieť na obrázku 1:

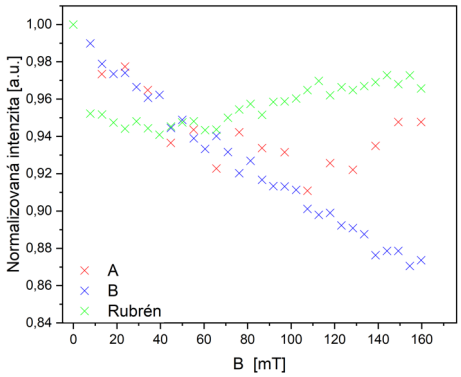


Obrázok 1: Štruktúry študovaných DPP derivátov

Tenké vrstvy boli pripravované pomocou metódy naparovania vo vákuu (PVD). Merania fluorescenčných vlastností a merania v magnetickom poli boli merané na prístroji Fluorolog. Magnetické pole bolo vytvorené pomocou prístroja navrhnutého pre potreby tejto práce. Prístroj pozostával z držiaka na vzorky, elektromagnetu, zdroja el. prúdu a aparatúry na privedenie optických vlákien. Magnetické pole bolo regulované pomocou manuálne nastaveného prúdu a jeho intenzita bola prepočítaná pomocou polynomickej závislosti zistenou kalibráciou.

Výsledky a diskusia

V magnetickom poli boli merané emisné spektrá pre tenké vrstvy látky A a B. Tenké vrstvy látky C nedosahovali dostatočné hodnoty fluorescencie na meranie emisných spektier. Emisné spektrá boli zhotovené pre látky A, B a rubrén taktiež v práškovej forme.



Obrázok 2: Závislosť normalizovanej intenzity fluorescencie na intenzite magnetického poľa pre deriváty DPP a rubrén v práškovej forme

Zhotovená závislosť bola porovnaná so štúdiou publikovanou M. Wakasom a spol., v ktorej bola táto závislosť teoreticky a experimentálne popísaná [3]. Študované látky vykazovali oboch prípadoch identický pokles fluorescencie pri zvyšujúcom sa magnetickom poli.

Záver

Cieľom práce bolo charakterizovanie optických vlastností skupiny látok s potenciálom na priebeh SF a vývoj vhodnej metódy rýchleho merania SF pomocou merania v magnetickom poli.

V experimentálnej časti bola overená metodika merania optických a fluorescenčných vlastností pomocou štandardných látok, ktorých výsledky boli porovnávané s publikovanou literatúrou. Na študovaných látkach boli sledované UV-Vis spektrá, molárne absorpčné koeficienty, emisné a excitačné spektrá a kvantové výťažky. Následne boli rovnakým spôsobom stanovené vlastnosti študovaných látok s potenciálom na výskyt SF. Išlo o tri deriváty diketopyrolopyrolov. Látky sa líšili počtom brómov na furánových skupinách. Bol popísaná závislosť počtu brómov v štruktúre molekuly na posune maximálnych hodnôt spektier.

V poslednej časti boli pripravené tenké filmy študovaných látok pomocou technológie depozície vo vákuu (PVD). Ich emisné spektrá boli následne merané v magnetickom poli. Meraním bola získaná závislosť fluorescencie na intenzite magnetického poľa, ktorá bola porovnaná s obdobnou štúdiou.

Metóda vyvinutá v tejto práci sa preukázala ako efektívna. Výsledky naznačujú, že v sledovaných látkach by mal prebiehať SF. Zrýchlené dokazovanie prítomnosti SF pomocou vyvinutej metódy v magnetickom poli by urýchlilo hľadanie nových optimalizovaných molekúl. Takto optimalizované molekuly by mohli prispieť ku zvyšovaniu efektivity solárnych článkov v budúcnosti.

Literatúra

[1] Rao, A.; Friend, R. H. Harnessing Singlet Exciton Fission to Break the Shockley–Queisser Limit. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (11).

[2] Hanna, M. C.; Nozik, A. J. Solar Conversion Efficiency of Photovoltaic and Photoelectrolysis Cells with Carrier Multiplication Absorbers. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (7), 074510.

[3] Wakasa, M.; Kaise, M.; Yago, T.; Katoh, R.; Wakikawa, Y.; Ikoma, T. What Can Be Learned from Magnetic Field Effects on Singlet Fission: Role of Exchange Interaction in Excited Triplet Pairs. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (46), 25840–25844.

MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL POLOTUHÝCH MATERIÁLŮ

Bc. Anna Šudáková, Ing. Jiří Smilek, Ph.D., Ing. Jana Szabová

Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, Královo Pole, 61200 Brno 12

Anna.Sudakova@vut.cz, smilek@fch.vut.cz, xcszabova@fch.vut.cz

Úvod

Mikroskopie atomárních sil (AFM) se řadí mezi metody tunelové mikroskopie, která se standardně používá k zobrazení vzorků na nano(mikro) úrovni a měření jejich mechanických vlastností [1]. K detekci se nevyužívá elektrický proud, ale vzájemné působení přitažlivých nebo odpudivých sil mezi vzorkem a měřicí sondou.

Aparatura se skládá z nosníku (*cantilever*) s měřícím hrotem (*probe*), který se v závislosti na měřícím módu pohybuje buď nad povrchem vzorku (bezkontaktní metoda) nebo je s ním v kontaktu (kontaktní metoda), třetím typem je tzv. střídavá kontaktní metoda. Další částí je laser, který slouží k detekci polohy hrotu a fotodioda, která slouží pro měření signálu. Princip skenování je založený na měření přitažlivé anebo odpudivé síly mezi vzorkem a hrotem [2], který se nachází na ohebném nosníku. Jedná se o pohyb po řadách, kdy se skenují jednotlivé body vzorku ve směru osy x a y. Během skenování se měří a zaznamenává vychýlení nosníku, který je vychylován vlivem přitažlivých nebo odpudivých sil mezi vzorkem a hrotem. Toto vychýlení je detekováno a převedeno na elektrický signál pomocí laserového paprsku, který dopadá na zadní stranu nosníku, zde se paprsek odráží a dopadá na detektor. Jedná se o princip tzv. optické páky, kdy i malá změna úhlu nosníku je převedena do měřitelné výchylky ze změny polohy bodu na fotodiodě.

Metoda mikroskopie atomárních sil je schopna poskytnout informaci o reliéfu vzorku, mechanických a adhezních vlastnostech a je možné ji využít k manipulaci atomů [3]. Zobrazování je možné díky silám, které působí mezi hrotem a povrchem vzorku. Mezi nejčastější síly, které ovlivňují chování hrotu vůči vzorku, jsou van der Waalsovy a kapilární síly [2]. Tyto síly působí na dlouhé vzdálenosti (1 Å až desítky nm) v rámci atomů a molekul.

Jednou z metod měření je kontaktní režim, kdy je hrot neustále v kontaktu se vzorkem a měří se vychýlení nosníku vlivem změny reliéfu vzorku. Jedná se však o destruktivní metodu, kterou nelze využít pro jemné vzorky. Pro zobrazování jemných vzorků se využívají dvě metody, bezkontaktní a střídavá kontaktní metoda. Bezkontaktní metoda využívá oscilací nosníku nad povrchem vzorku. Střídavá kontaktní metoda je kombinací předchozích dvou metod, hrot začíná daleko od povrchu vzorku a postupně se vlivem přitažlivých sil přibližuje, dokud se nedostane do kontaktu a do oblasti působení odpudivých sil, poté se opět oddálí [2].

Experimentální část

Tato práce se zaměřila na optimalizaci dvou režimů měření, bezkontaktního režimu a střídavé kontaktní metody, jelikož mikroskop atomárních sil byl nový pro naši skupinu BIOKOL. Obě tyto metody byly na vzorku polystyrenový částic, které měly standardní velikost 1 μm, v prostředí vzduchu. Polystyrenové částice byly naředěny deionizovanou vodou

v poměru 1:100, aby nedocházelo k agregaci, vysušen a bylo možné pozorovat samostatné částice. Během optimalizace měřících režimů byly měněny hodnoty rychlosti měření, síly hrotu působící na vzorek (*Setpoint*) a rozlišení a byla posuzována kvalita získaných snímků. Po optimalizaci měření se pokračovalo v měření povrchu polyvinylalkoholových (PVA) fólií a velikosti jejich pórů. Tyto fólie byly modifikovány buď hydroxidem sodným (NaOH), chloridem sodným (NaCl), ale také se sledoval vliv fyzikálního sítění. Dále se měřil povrch a velikost pórů agarosového gelu.

Výsledky a diskuze

Optimalizace se prováděla na vzorku polystyrenových částic o velikosti 1 μm. Během tohoto měření bylo zjištěno, že pro získání kvalitních snímků v režimu střídavého kontaktního módu je výhodné zpomalit rychlost měření o alespoň o 50 % oproti přednastavené hodnotě, která byla získána kalibrací. Dále ke zlepšení kvality snímku, konkrétně k lepšímu zobrazení detailů reliéfu vzorku, došlo po zvýšení hodnoty *Setpoint* o zhruba 10 %. Měřením bezkontaktního režimu bylo zjištěno, že pro vyhovující výsledný snímek je potřeba snížit rychlost oscilace hrotu nad vzorkem, a to z přednastaveného 1 Hz na zhruba 0,3 Hz, což zvyšuje dobu měření. Dalším parametrem, který byl měněn a došlo ke zlepšení topografického snímku, je relativní hodnota *Setpoint*. Tedy hodnota síly, která působí na vzorek, vyjádřená v procentech. Pro zisk kvalitního snímku je dobré se pohybovat v rozmezí od 70 do 75 %.

Mikroskopií atomárních sil byla dále sledována porozita fólií vzniklých smísením polyvinylalkoholu s epichlorhydrinem v přítomnosti chitosanu v závislosti na použitém modifikátoru vnitřního prostředí, buď hydroxidem sodným (NaOH), kdy docházelo ke změně pH, anebo chloridem sodným (NaCl), kdy se měnila iontová síla, ale také vliv fyzikálního zesítění. Takto připravené hydrogely byly vysušeny na xerogely a pomocí mikroskopie atomárních sil byla změřena velikost pórů jednotlivých xerogelů. Stejně tak jsme sledovali i distribuci velikosti pórů agarosového gelu v závislosti na připravené koncentraci. Bylo zjištěno, že se zvyšující se koncentrací NaOH docházelo ke zmenšování velikosti pórů. Během chemického sítění vznikaly póry o velikosti v řádech jednotek mikrometrů, v případě fyzikálního sítění byla velikost pórů v rozmezí od jednotek až po desítky mikrometrů. To bylo zapříčiněno přítomností vody ve struktuře, která potrhala vnitřní strukturu. Z měření velikosti pórů agarosového gelu bylo patrné, že se zvyšující se koncentrací se velikost zmenšovala.

Závěr

Metody bezkontaktní a střídavé kontaktní metody byly vybrány z důvodu, že se jedná o jedny z nejpoužívanějších metod měření. Zároveň jsou to nedestruktivní metody, jsou šetrné ke vzorku i hrotu. Střídavá kontaktní metoda slouží k získávání topografických snímků, ale zároveň i snímky zobrazující mechanické vlastnosti, jako jsou adheze a elasticita. Bezkontaktní metoda poskytuje pouze topografický snímek.

Literatura

[1] How AFM Works. *Park Systems* [online]. Korea: Park Systems, 2020

[2] *The NanoWizard AFM Handbook*. JPK Instruments [online]. Berlin, 2018.

[3] CUSTANCE, Oscar, Ruben PEREZ a Seizo MORITA. Atomic force microscopy as a tool for atom manipulation. *Nature Nanotechnology* [online]. 2009, **4**(12), 803-810. ISSN 1748-3387. Dostupné z: doi:10.1038/nnano.2009.347

GRAFÉNOVÉ NANOMATERIÁLY DOPOVANÉ PRECHODNÝMI KOVMI A VODÍKOVÁ ENERGIA

Simona Müllerová, Michal Malček

Ústav fyzikálne chémie a chemickej fyziky, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

simona.mullerova1@gmail.com

Nárast ľudskej populácie za posledné desaťročia zapríčiňuje vysoké nároky na energetický priemysel a zároveň obmedzuje obnovovanie prírodných zdrojov našej planéty. Práve preto vodíková energia predstavuje jednu z alternatív voči energii získavanej z fosílnych palív. Prvým krokom pre získanie a využitie vodíkovej energie je efektívne naviazanie plynného vodíka na nosič. Jednou z takýchto možností je viazanie vodíka na grafén. V minulosti bolo ukázané, že grafén slúži ako veľmi dobrý absorbent plynných molekúl [1]. Grafén bol prvýkrát syntetizovaný v roku 2004 [2]. V predkladanej práci sme sa zamerali na štúdium schopnosti viazania molekúl vodíka na prechodnými kovmi modifikované grafénové povrchy pomocou počítačovej chémie.

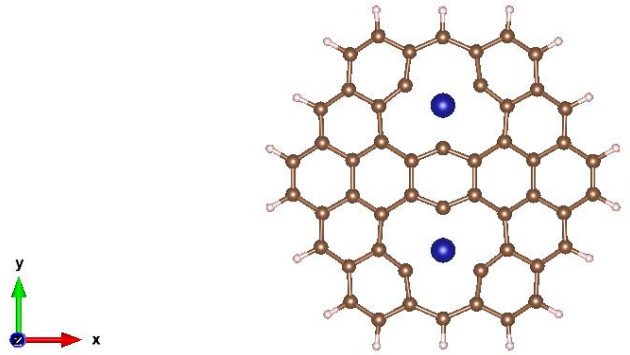
Študovali sme grafén dopovaný dvoma atómami chrómu (Cr) a dekorovaný jedným atómom chrómu (Cr). Na výpočet sme použili programový balík Gaussian16 a pri optimalizovaní štruktúr sme použili bázu funkcií atómových orbitálov 6-311g** a DFT funkcionál B3LYP.

Ako prvé sme sledovali najvýhodnejší energetický stav pre rôzne hodnoty multiplicít pre double dopovaný aj pre dekorovaný grafén. Pre double dopovaný je energeticky najvýhodnejší vysokospinový stav (multiplicita = 9), (štruktúra double dopovaného systému je znázornená na Obrázok 1 - cc2Cr_09). Pre dekorovaný grafén sme urobili tiež výpočty pre niekoľko multiplicít, z toho energeticky najvýhodnejší je opäť vysokospinový stav (multiplicita = 7) (štruktúra dekorovaného systému je znázornená na Obrázok 2a - ccFe_07 (pohľad zhora), 2b - ccFe_07 (pohľad zboku)).

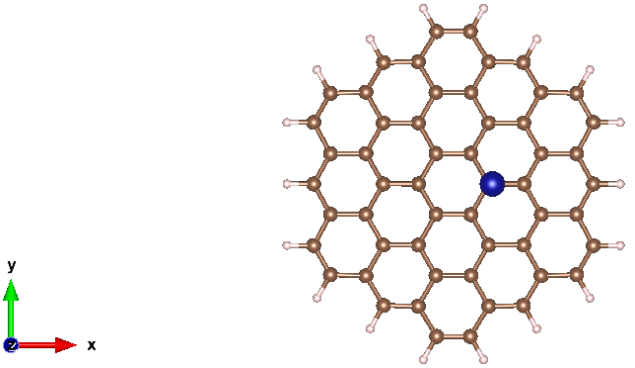
Po optimalizovaní energií sme sledovali schopnosť naviazať molekuly vodíka na chróm. Vypočítané vzdialenosti medzi vodíkmi a atómom Cr pre nízkospinový stav (multiplicita = 1) boli v rozmedzí medzi 1,71 – 3,85 Å. Pre multiplicitu 9 sa táto vzdialenosť pohybovala v rozmedzí 2,10 – 3,74 Å. Bolo ukázané že, grafén dopovaný jedným atómom medi (Cu) vie maximálne adsorbovať 3 molekuly vodíka [3]. Pre systém dopovaný dvomi atómami chrómu (Cr) sme vedeli naviazať len 3 molekuly vodíka na každý atóm chrómu (Cr). V prípade Cr-dekorovaného systému sme vedeli naviazať až 4 molekuly vodíka, pričom vypočítané vzdialenosti medzi Cr a molekulami vodíka boli z intervalu 1,87 – 3,14 Å (multiplicita = 9). Pre porovnanie, Cu-dekorovaný systém bol na rozdiel od Cr-dekorovaného schopný naadsorbovať až 5 molekúl H_2 [3].

Záverom možno skonštatovať, že grafénové materiály dekorované prechodnými kovmi predstavujú vhodnejšiu alternatívu ako adsorbenty plynného vodíka v porovnaní s ich dopovanými analógmi. Atóm kovu je v prípade dekorovaného systému stéricky dostupnejší interakcii s molekulami H2.

Obrázky



Obr. 1



Obr. 2a

Obr. 2b

Literatúra

[1] Schedin F., Geim A., Morozov SV et al (2007) *Detection of individual gas molecules adsorbes on graphene*. Nat Mater 6:652-655.

[2] Novoselov KS., Geim AK., Morozov SV., et al (2004) *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science 306:666-669.

[3] Malček M., Bučínský L. (2020) *On the hydrogen storage performance of Cu-doped and Cu-decorated graphen quantum dots: a computational study*, Theor. Chem. Acc. 139: 166

OXIDAČNO-REDUKČNÉ VLASTNOSTI MEĎNATÝCH KOMPLEXOV IMIDAZOLOM MODIFIKOVANÝCH TIOSEMIKARBAZÓNOV

Renáta Raptová, Michal Zalibera

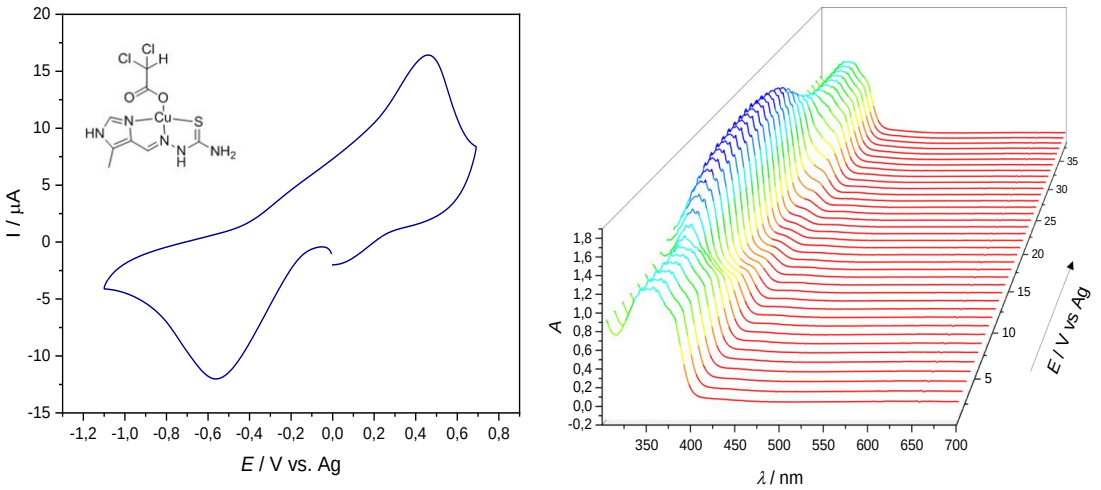
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

renata.raptova@gmail.com

Meď je nevyhnutným prvkom mnohých biologických dráh a pri enzymaticky katalyzovaných procesoch. Jej koncentrácia je v tele vysoko regulovaná kvôli potenciálne toxickým vlastnostiam voľných iónov medi, ktoré v dôsledku ich redoxných reakcií môžu viesť k vzniku ROS (reaktívnym formám kyslíka). Meď sa ľahko viaže na mnohé peptidové zvyšky ako je metionín, histidín a cysteín, a tak môže byť efektívne zachytená a transportovaná cez bunkové membrány. Dôležitosť medi v zdravom fungovaní buniek a rovnako aj zvýšenému cytotoxickému účinku mnohých tiosemikarbazónov po jej koordinácii v rakovinových bunkách viedli vedcov k preskúmaniu použitia komplexov medi ako potencionálnych protirakovinových činidiel. [1,2,3]

Séria šiestich meďnatých komplexov tiosemikarbazónov (1-6) s dichlóracetátom ako koligandom odvodených od metyl-imidazolu (HL1 a HL4) ako aj od ich analógov so substituovaným N-metylom a N-fenylom (HL2, HL3, HL5 a HL6) bola charakterizovaná spektroskopickými a elektrochemickými metódami. Skúmané látky boli zosyntetizované na partnerskom pracovisku Anorganickej chémie Viedenskej Univerzity vo vysokých výťažkoch kondenzačnou reakciou 2-metyl-1*H*-imidazol-4-karboxaldehydu alebo 5-metyl-1*H*-imidazol-5-karboxaldehydu s tiosemikarbazidom alebo jeho N^4-substituovaným derivátom v etanole pod refluxom. Všetky vzorky boli rozpustené v aprotickom polárnom rozpúšťadle – dimetylsulfoxyde (DMSO) a jedna vzorka aj v zmesnom rozpúšťadle glycerol-voda v pomere 1:1.

Cyklická voltamperometria študovaných komplexov medi ukázala, že meďnaté kompexy sú relatívne ľahko redukovateľné v oblasti tzv. biologicky prístupného redoxného pásma (od -0,6 – 0,4V vs NHE). Ukázalo sa však, že spätná reoxidácia prebieha pri podstatne posunutom reoxidačnom píku ako je zobrazené na *obrázku č.1a*. Predpokladá sa, že pri katodickej redukcii sa mení oxidačný stav východiskového komplexu Cu(II) na stav Cu(I) pričom dochádza k výraznej zmene geometrie komplexu. Tieto štrukturálne zmeny spôsobujú, že redukovaná forma komplexu Cu(I) je reoxidovaná pri podstatne odlišnom potenciáli. Je známe, že takýto mechanizmus je možné popísať tzv. elektrochemickou štvorcovou schémou, v ktorej vystupujú nestabilné redukované formy komplexu Cu(I), ktoré sa vzápätí zmenia na stabilnejšiu formu, ktorá je výhodnejšia pre oxidačný stupeň Cu(I). Napríklad pyramidálna štruktúra typická pre komplexy v oxidačnom stupni Cu(II) sa mení na štvorcovo planárnu formu Cu(I) komplexu. Treba ale uviesť, že uvedené deje sú reverzibilné a pri spektroelektrochemickom experimente sa po spätnej reoxidácii pozorovali takmer rovnaké spektrá východiskového komplexu aké boli pozorované pred začiatkom redukcie (viď. *obrázok č.1b*). Predpokladá sa aj, že elektrónový prenos je pomalý, čo vedie k rozšíreniu pozorovaných voltamperometrických píkov. Obdobnú spektroelektrochemickú odozvu sa podarilo dokázať pre všetky študované komplexy medi s tiosemikarbazónovými ligandmi v DMSO. Podobná závislosť sa pozorovala aj pri zmesnom rozpúšťadle glycerol-voda.



Obrázok č.1: (a) Cyklický voltampérogram študovaného meďnatého komplexu tiosemikarbazónu (vzorka č.4) v DMSO pri rýchlosti polarizácie 10 mV.s^{-1} (b) UV-Vis spektrá merané spektroelektrochemicky počas voltamperometrického pokusu uvedenom na obrázku (a) pri rýchlosti polarizácie 10 mV.s^{-1}.

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] Palamarciuc, O.; Milunović, M.N.M.; Sirbu, A. et al. Investigation of the cytotoxic potential of methyl imidazole-derived thiosemicarbazones and their copper(II) complexes with dichloroacetate as a co-ligand. In New J.Chem. **2019**, vol. 43, 1340.

[3] Milunović, M.N.M.; Palamarciuc, O.; Sirbu, A. et al. Insight into the Anticancer Activity of Copper(II) 5-Methylenetrimethylammonium- Thiosemicarbazonates and Their Interaction with Organic Cation Transporters. In Biomolecules. **2020**, vol. 10, 1213.

Chemické a biochemické inžinierstvo

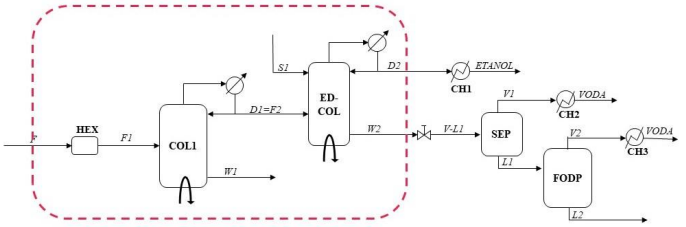
VYUŽITIE TEPELNEJ INTEGRÁCIE PRÚDOV PRI SEPARÁCII ZMESI ETANOL-VODA V PRÍTOMNOSTI IÓNOVEJ KVAPALINY

Simona Kotuličová, Elena Graczová

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

xkotulicova@is.stuba.sk

Práca sa zaoberá separáciou azeotropickej zmesi etanol a voda v prítomnosti iónovej kvapaliny (IK) (konkrétne: 1-etyl-3-metylimidazolium etylsulfát [EMim][ESO_4]) a nadväzuje na moju bakalársku prácu [1]. Cieľom BC-práce bolo navrhnúť proces tak, aby z pôvodného zriedeného vodného roztoku etanolu (20 mol %) bol oddelený etanol o čistote 99,5 mol %. V rámci bakalárskej práce bola na separáciu danej zmesi navrhnutá extrakčná destilačná kolóna (ED-COL) s predradenou zahusťovacou kolónou (COL1). Súčasťou návrhu bola aj regenerácia IK vo filmovej odparke (FODP) (Obr.1).



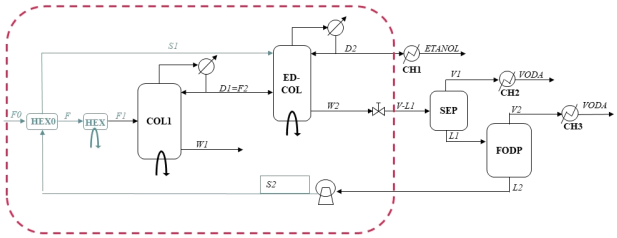
Obr.1 Návrh technologického procesu na separáciu zmesi, pôvodná schéma.
COL1 - predradená zahusťovacia kolóna, ED-COL - extrakčná destilačná kolóna, SEP – separátor, FODP- filmová odparka, HEX – externý ohrev, CH1 až CH 3 – chladiče; - - - orámovanie separačnej časti.

Cieľom tejto práce bolo navrhnúť tepelnú integráciu prúdov, t. j. navrhnúť vhodné prepojenie prúdov s cieľom využiť energetický obsah niektorých prúdov pôvodne navrhnutého procesu. Tepelné využitie prúdov uvažujeme v separačnej časti procesu, pri predohreve suroviny. Využiť môžeme tepelný obsah prúdu regenerovanej iónovej kvapaliny (L2) odchádzajúcej z filmovej odparky (FODP) (teplota kvapalnej IK 150 °C). Využiť môžeme aj tepelný obsah prúdu (W1) odchádzajúceho z dna zahusťovacej kolóny (COL1) (teplota vody 99,9 °C).

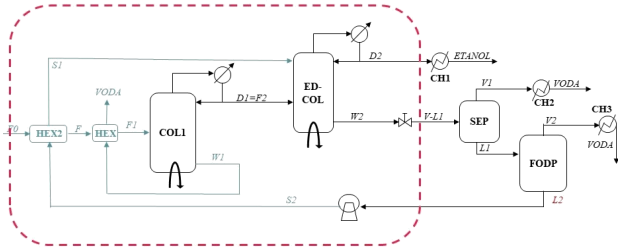
Experimentálna časť, výsledky a diskusia

V základnej schéme procesu (Obr. 1) sme neuvažovali tepelnú integráciu prúdov, surovinu bolo potrebné ohriať vo výmenníku tepla (HEX) externým zdrojom na teplotu varu zmesi, spotreba tepla bola 138,5 kW. Navrhli sme tri odlišné spôsoby prepojenia prúdov v technologickom návrhu, za účelom čo najefektívnejšieho využitia. V návrhu I) využívame tepelný obsah prúdu regenerovanej iónovej kvapaliny (L2), na predohrev vstupujúcej suroviny vo výmenníku tepla (HEX0), (Obr. 2). To však nie je postačujúce ($Q_{in} = 99{,}3$ kW), preto bolo potrebné dodatočné ohriatie suroviny aj vo výmenníku tepla (HEX). V návrhu IIA a IIB už využívame aj tepelný obsah prúdu odchádzajúceho z dna zahusťovacej kolóny (W1) a taktiež prúdu IK (L2), čím nahradíme celú dodávku/spotrebu tepla (138,5 kW). V prípade návrhu IIA (Obr. 3) ohrejeme surovinu prúdom (L2), tým ochladíme tento prúd na požadovanú teplotu, pri ktorej ho ďalej využívame v kolóne (ED-COL). Surovina sa

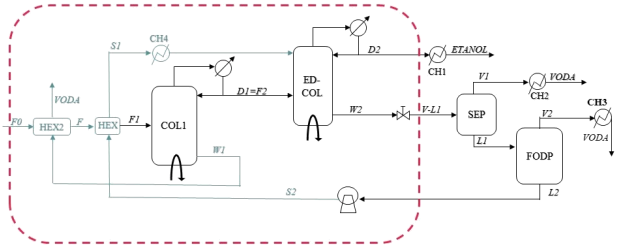
však ohriala len na 37,2 °C preto ju dodatočne ohrievame prúdom (W1). V možnosti IIB len vymeníme poradie prúdov, ktorými surovinu ohrievame, teda najprv využijeme tepelný obsah prúdu (W1) a potom prúdu (L2), (Obr. 4). Prúd (L2) odchádza pri vyššej teplote akú potrebujeme a je potrebné ho ochladiť v ďalšom chladiči (CH4), (odvedené teplo 8,4 kW).



Obr.2 Schéma technologického procesu na separáciu zmesi etanol - voda s IK. Návrh tepelnej integrácie I.



Obr.3 Schéma technologického procesu na separáciu zmesi etanol - voda s IK. Návrh tepelnej integrácie IIA.



Obr.4 Schéma technologického procesu na separáciu zmesi etanol - voda s IK. Návrh tepelnej integrácie IIB.

Záver

Urobené boli tri návrhy využitia tepla prúdov: I) (L2) a II) (L2) spolu s (W1), pričom boli zvážené 2 varianty IIA a IIB. V prípade 1. návrhu, dôjde k úsporám energie o 3,1 %, v prípade návrhu IIA a IIB sú úspory na dodanom tepla 10,9 % z celkovej spotreby energie. Návrh IIA sa javí najvhodnejší, nakoľko v prípade návrhu IIB je potrebné dodatočné ochladenie prúdu rozpúšťadla, čím vznikajú ďalšie náklady na prevádzkovanie procesu.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantovej agentúry APVV pre projekt APVV-18-0232

Literatúra

[1] Kotuličová Simona: Separácia azeotropickej zmesi v prítomnosti iónovej kvapaliny. Bakalárska práca, Bratislava 2021, FCHPT-5431-97297

Enhanced oil recovery – injection water desalination by high-temperature electrodialysis

Bc. Richard Kondáš, Ing. Lukáš Václavík, Ing. Ján Janošovský

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava

Membrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, Česká republika

richardkondas10@gmail.com

The field of renewable energy has made considerable progress in the past decade. Despite this progress, oil and gas still remain the world's main energy source [1]. Chemical enhanced oil recovery (EOR) is considered to be one of the more efficient oil recovery techniques, which are used in the recovery of leftover oil and residual oil trapped in the reservoirs. A water-polymer solution is injected into the reservoir to displace the oil, thus allowing its removal. In order to reuse the injection water, it needs to be desalinated while maintaining high polymer concentrations in the water. Several processes could be used to achieve this goal, electrodialysis looking to be the most promising one of them [1][3].

One of the aims of this project is to evaluate the feasibility of using high-temperature electrodialysis in the recovery of a substantial amount of already used injection water provided in EOR. During the electrodialysis of the injection water, performance parameter tests were conducted on homogeneous ion-exchange membranes to determine their usability in the recovery process. A moderate degree of optimization was necessary throughout the entire testing period to ensure a replicability of the tests. The membrane module was assembled using EDR-Z clamping panels, 10 pairs of FUJIFILM 10 homogeneous ion-exchange membranes and two pieces of PTFE cation exchange membranes were used on the edges of the membrane stack. Silicone distributors with built-in mesh were placed between each of the membranes to ensure a sufficient contact between the liquid phase and the membranes [2][4].

Standardized salt tests were conducted at 25 °C and 50 °C at both electrode polarities. These standardized tests were followed by a series of performance parameters tests at 50 °C. The performance parameter tests were carried out on 10 kg batches of the injection water, until the conductivity of the dilute reached a value of 1 mS/cm. CIP (cleaning-in-place) was not carried out between the tests. The values of total voltage, stack voltage and electrical current as well as the conductivity, temperature and pH level in each circuit was registered in 10-minute intervals.

The results show, that the use of electrodialysis is highly recommended in the desalination of the injection water used in EOR. A high degree of desalination could be observed in each of the tests. The ion-exchange capacity of the membranes had a slowly decreasing trend with each consecutive test. This fact can be attributed to membrane fouling. Energy consumption was mainly influenced by the length of the tests. However, this process requires further testing on a large-scale membrane module to accurately assess its industrial applicability.

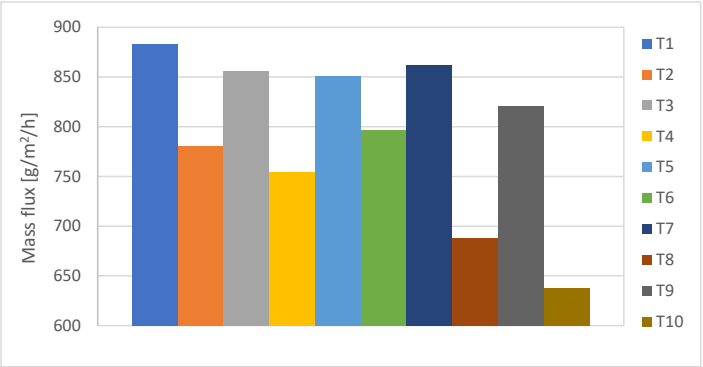


Fig. 1 : Average ion-exchange capacity for each experiment

Key words: enhanced oil recovery, water-polymer solution, high-temperature electrodialysis, homogeneous ion-exchange membranes

References

[1] Enhanced Oil Recovery, Science and Innovation, 5.3.2010. Available online: < https://www.energy.gov/fe/science-innovation/oil-gas-research/enhanced-oil-recovery>

[2] Němeček M., Kratochvíla J., Kodým R., Šnita D.; Elecrodialysis, 10.9.2016. Available online: < https://old.vscht.cz/kat/download/laboratory_em_8_electrodialysis.pdf >

[3] Afeez O.G., Radzuan J., Muhammad A.M., Augustine A., Adeyinka S.Y.; An overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects, International Nano Letters, 2019, Vol. 9, p.171-202

[4] Rarmkumar J.; Functional Materials.; Preparation, Processing and Applications.; 11.2.2012, p.549-577. Available online:
<https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/electrodialysis>

ENERGETICKÁ OPTIMALIZÁCIA SKLADU ČPAVKU

Bc. Dominik Hoppej[1], doc. Ing. Miroslav Variny PhD.[1], Ing. Kamil Vali[2]

[1] Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave

[2] Duslo a.s., Administratívna budova, ev. č. 1236, 927 03 Šaľa

dominik.hoppej@gmail.com

Prevádzka Sklad čpavku patrí medzi pôvodné prevádzky Duslo a.s., postavené ešte v rokoch 1970-1973 a počas svojej existencie bola prevádzkovaná bez toho, aby došlo k výpadku dodávok amoniaku do podniku, či k závažnej havárii. Sklad čpavku tvorí nízkoteplotný zásobník (NTZ) kvapalného amoniaku, v ktorom je amoniak skladovaný pri atm. tlaku, 4 guľové zásobníky (GZ) na kvapalný amoniak, v ktorých je udržiavaný dostatočný tlak na dodávanie amoniaku do potrubnej siete, chladiaci (čistiaci) okruhu na odstraňovanie inertných plynov z amoniaku, nízkotlakové a vysokotlakové kompresory a plniaca stanica, v ktorej sa plnia a stáčajú cisterny amoniaku [1].

V najbližších rokoch sa v tejto prevádzke plánuje výmena NTZ, GZ a ďalších zariadení. V uplynulých rokoch sa v Duslo a.s. postavila nová výrobňa amoniaku, z ktorej je amoniak čerpaný do Skladu čpavku pri iných podmienkach – počas výroby amoniaku na starej prevádzke sa čistenie amoniaku od inertných plynov realizovalo v Sklade čpavku v spomínanom chladiacom okruhu inertných plynov, ktorý zároveň slúži aj na kondenzáciu čpavku z odplynov. Oddelené plyny boli používané na udržiavanie tlakovej úrovne vo vysokotlakových GZ. Zmenou technológie sa oddeľovanie plynov realizuje už priamo vo výrobni amoniaku, pri tlakových a teplotných úrovniach umožňujúcich výrazne lepšie vyčistenie amoniaku v porovnaní s technológiou na Sklade čpavku.

Udržiavanie stabilného tlaku v NTZ je realizované odsávaním pár amoniaku nízkotlakovým kompresorom nastaveným na ručný výkon (znižovanie tlaku nad hladinou v NTZ – ochrana pred pretlakom) a regulovaným prítokom kvapalného amoniaku o vyššej teplote (zvyšovanie tlaku nad hladinou v NTZ – ochrana pred podtlakom [2]). Tento postup je v súlade so všeobecne zaužívanými postupmi regulácie tlaku v zásobníkoch kvapalného amoniaku [3]. Pary amoniaku sú po skomprimovaní privádzané do tzv. uvoľňovacej nádrže, kde je udržiavaná konštantná tlaková úroveň amoniaku (zároveň aj teplota, okolo -5 °C) vysokotlakovým kompresorom. Súčasne je z uvoľňovacej nádrže čerpaný kvapalný amoniak do NTZ, ktorý ohrieva a čiastočne odparuje amoniak, čím zvyšuje tlak v NTZ. V minulosti sa z NTZ odsávali spolu s amoniakom aj inertné plyny, ktoré boli po ochladení v uvoľňovacej nádrži nasávané vysokotlakovým kompresorom a následne sa oddeľovali od pár amoniaku v chladiacom okruhu na odstránenie inertných plynov.

V súčasnosti je však obsah inertných plynov vo vyrobenom amoniaku natoľko nízky, že sa v tomto okruhu takmer žiadne inertné plyny nevyprodukujú. Význam súčasného prevádzkovania kompresorov je v udržiavaní tlaku v NTZ a GZ amoniaku – kým v minulosti sa dosahoval v GZ žiadaný tlak prevažne inertnými plynmi, v súčasnosti sa používajú stlačené pary amoniaku.

Po zistení, že aktuálny systém regulácie tlaku v NTZ i v GZ nie je ideálny a je ekonomicky nevýhodný, bolo na dosiahnutie úspory prevádzkových nákladov implementovaný návrh na zníženie ručne nastaveného výkonu nízkotlakového kompresora s dôrazom na zachovanie aspoň minimálneho prítoku amoniaku o vyššej teplote. K tomuto návrhu bol uskutočnený prevádzkový pokus, počas ktorého bol výkon nízkotlakového kompresora znižovaný až na 71% maximálneho zaťaženia, kedy sa už začal prívod teplého amoniaku z uvoľňovacej nádoby do NTZ prerušovať z dôvodu predimenzovanej veľkosti regulačného ventila pri tomto zaťažení, čo malo aj za následok zhoršenie regulácie tlaku v NTZ amoniaku. Pri tejto záťaži kompresora sa zároveň na jeho axiálnych ložiskách objavili zvýšené vibrácie. Nakoľko bol úmysel prevádzkovať kompresor pri takomto zaťažení dlhodobo, podľa technických noriem [4] už takéto vibrácie nevyhovovali.

Napriek problematickej regulácii tohto kompresora a jeho nižšej účinnosti pri nižšom zaťažení [5] je možné znížením manuálne nastaveného výkonu usporiť (na základe nameraných dát) takmer 10% elektrickej energie potrebnej pre udržiavanie stabilnej tlakovej úrovne. Rovnakú úsporu je možné dosiahnuť aj na vysokotlakovom kompresore, bez potreby ďalšieho zásahu. Na základe tohto poznania začali na Sklade čpavku inžinierske práce na návrhu nového regulačného ventila pre vstup amoniaku do NTZ s menšou dimenziou s cieľom jeho inštalácie počas najbližšej odstávky v roku 2022 a dosiahnuť zvýšenie spoľahlivosti a efektívnosti prevádzkovania.

Kľúčové slová: optimalizácia, amoniak, zásobník, kompresor

Referencie

[1] DUSLO a.s. Trvalý technologický reglement pre výrobnú jednotku Sklad čpavku

[2] Winegar, B. H., Partial Collapse of an Atmospheric Ammonia Storage Tank, AIChE Ammonia Plant Safety, 22, 1980, 226-230

[3] Pierce, D., Mason, J., Overpressure and Vacuum Protection Challenges for Low Pressure and Atmospheric Storage Tanks, AIChE Ammonia Safety Symposium, 2015, p. 81-94

[4] Hubel D., Žitek P., Screw Compressor Analysis From a Vibration Point-of-View, 36th Meeting of Departments of Fluid Mechanics and Thermodynamics, AIP Conf. Proceedings 1889, 2017

[5] Brasz, Joost J. J., "Comparison of Part-Load Efficiency Characteristics of Screw and Centrifugal Compressors" (2006). International Compressor Engineering Confer. Paper 1827.

ANALÝZA DVOCH VARIANTOV ZAPOJENIA DVOJSTUPŇOVÉHO SPLYŇOVANIA TUHÉHO ALTERNATÍVNEHO PALIVA A EXPERIMENTÁLNA CHARAKTERIZÁCIA SUROVINY

Matúš Polakovič, Juma Haydary

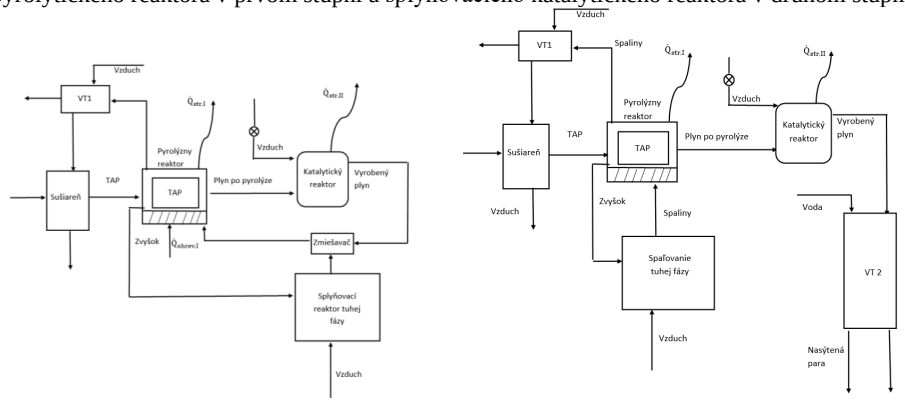
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9
812 37 Bratislava
m.polakovic.matus@gmail.com

Úvod

Tuhé alternatívne palivo (TAP) je energeticky bohatým zdrojom pre rôzne procesy nielen chemického charakteru. Jedná sa o materiál vyrobený z komunálneho odpadu, teda jeho zloženie je pomerne rôznorodé. Metód na spracovanie a energetické využitie tohto paliva je hneď niekoľko a to najmä pyrolytické spracovanie, splyňovanie alebo spaľovanie. V tomto príspevku sme experimentálne analyzovali vzorky TAP a následne dva varianty zapojenia procesu dvojstupňového splyňovania, pričom na ich porovnanie boli využité materiálové a entalpické bilancie jednotlivých systémov.

Experimentálna časť

Pri tejto študentskej činnosti sme sa zamerali na opis východiskovej suroviny, teda priemyselne vyrobeného TAP. Na stanovenie obsahu prchavých zložiek sme aplikovali termogravimetrické merania (pomocou laboratórneho termogravimetra STA 409 PC Luxx). Toto meranie sme využili aj na stanovenie obsahu vlhkosti v porovnaní so stanovením vlhkosti z využitia laboratórnej sušiarne. Vykonali sme aj experimenty na stanovenie obsahu popola v muflovej peci, ktorý zohráva dôležitú úlohu pri bilancovaní takýchto systémov. Jednotlivé experimenty sme aplikovali rovnako pre peletizované TAP i nepeletizované TAP. Hlavná časť oboch modelovaných variantov pozostáva z pyrolytického reaktora v prvom stupni a splyňovacieho katalytického reaktora v druhom stupni.



Obr.1 Schéma variantu 1 (vľavo) a variantu 2 (vpravo)

Obidva varianty sú navrhnuté tak aby došlo k čo najefektívnejšiemu energetickému a materiálovému využitiu procesných prúdov. Okrem hlavných zariadení sa tu využívajú pomocné zariadenia akými sú sušiareň na východiskovú surovinu, výmenník tepla na ohrev vzduchu na sušenie či výmenník tepla na výrobu vodnej pary (redukcia teploty vyrobeného plynu vo variante 2). V prvom variante sa tuhý pyrolýzny zvyšok ďalej splyňuje v druhom splyňovacom reaktore a produktový prúd sa spolu s prúdom z katalytického reaktora na ohrev pyrolytického reaktora. Ohrev pyrolýzneho reaktora v druhom variante je realizovaný spalinami zo spaľovacieho zariadenia tuhého zvyšku, tieto sa ďalej použijú aj na predohrev sušiaceho vzduchu. Pri opise procesu pyrolytického procesu bol využitý výťažkový model a v prípade splyňovacích zariadení sa jedná o rovnovážny model.

Výsledky a diskusia:

Z termogravimetrickej analýzy vyplýva, že analyzovaná vzorka peletiek TAP obsahuje 58,89 % prchavých zložiek, 28,52% tvorí fixný uhlík a vlhkosť predstavuje 1,29%. Popol predstavoval 25,44 % (pri danej vlhkosti). Jednotlivé varianty sme porovnali nie len na základe množstva vyrobených produktových plynov ale i s porovnaním ich výhrevností, či množstva odovzdaného tepla pri ich spálení pri daných podmienkach. Výhrevnosť plynov bola vyššia v modelovanom variante 2. Aplikáciou termografických meraní sme získali TG krivky našej východiskovej suroviny. Teploty splyňovania v jednotlivých zariadeniach nie sú rovnaké, teda ani množstvo privádzaného vzduchu na splyňovanie, ale vychádzajú z energetických nákladov daného procesu.

Tabuľka č. 1. Porovnanie parametrov produktových plynov a splyňovacej teploty pri daných procesoch, uvoľnené teplo predstavuje tepelný tok vzniknutý spálením týchto plynov

Variant	Výhrevnosť plynov [MJ/kg]	Množstvo plynov [kg/s]	Uvoľnené teplo [MW]	Splyňovacia teplota [°C]
1	4,459	0,494	2,204	975
2	5,207	0,337	1,753	800

Záver

Podobná charakterizácia východiskovej suroviny je dôležitým predpokladom na dosiahnutie spoľahlivého modelu splyňovacích zariadení na splyňovanie tuhého alternatívneho paliva. Z porovnania jednotlivých variantov vyplýva, že v prvom variante je síce výhrevnosť plynov síce nižšia no množstvo týchto plynov je vyššie na rozdiel od druhého variantu. V druhom variante sa však vyrába aj nasýtená vodná para, ktorú možno prípadne využiť v iných častiach prevádzky.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu: APVV-19-0170

Literatúra

[1] POLAKOVIČ, M. -- HAYDARY, J. Návrh dvojstupňového procesu na splyňovanie tuhého alternatívneho paliva (TAP). Bakalárska práca. 2021.
[2] ŠUHAJ, P. et al. Catalytic gasification of refuse-derived fuel in a two-stage laboratory scale pyrolysis/gasification unit with catalyst based on clay minerals, Waste Management, ISSN 0956-053X, 2019, Vol. 85, s. 1-10
[3] HAYDARY, J. GASIFICATION OF REFUSE-DERIVED FUEL (RDF), GeoScience Engineering, ISSN 1805-5420, 2016, Vol. 62, Iss. 1, s. 37-44

ADJUSTMENT OF FLOW PROPERTIES OF POWDER PHARMACEUTICAL EXCIPIENT BY HIGH-SHEAR GRANULATION

Matúš Čierny, Ľudmila Gabrišová, Oliver Macho, Roman Fekete

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Strojnícka fakulta, Ústav procesného inžinierstva, Námestie slobody 17, 812 31, Bratislava 1, Slovenská republika.

matus.cierny@stuba.sk

In the production of solid dosage forms, the flow properties of powder materials are an important factor influencing trouble-free production. Active pharmaceutical ingredients (API), such as paracetamol or ibuprofen, are known for their cohesive nature and high compressibility, which causes problems in the tableting process. One of the methods for improving the flow properties of drug substances is the selection of suitable excipients. In the case of tablets with a high dose content, it is often necessary to adjust the properties of the powder mixtures by the granulation process. The aim of this study was to monitor changes in the flow properties of a commonly used powdered pharmaceutical excipient - microcrystalline cellulose, by the process of high-shear granulation. The experiments were performed at different speeds of the high-shear granulator impeller, at different durations of wet massing time and different amounts of added granulation liquid (L/S ratio).

A high-shear batch granulator with a chamber volume of 6 l was used to modify the flow properties of microcrystalline cellulose (Avicel PH 101, FMC Biopolymer). The granulation liquid, a 3% aqueous solution of polyvinylpyrrolidone K30 (BioChemica), was sprayed into the granulator chamber with a nozzle using a diaphragm metering pump. The batch of microcrystalline cellulose was 500 ml per experiment and the amount of granulation liquid depended on various selected L/S ratios. The experiments were performed at L/S ratios of 0.66 - 1.17 and three impeller speeds (400, 500 and 600 rpm). The chopper speed was set to a constant 1000 rpm for all experiments. The wet massing times were 60, 120 and 300 s. The granules were dried at 60°C for 24 h. Large agglomerates (above 3.15 mm) and fine particles (below 0.4 mm) were removed by sieve analysis. The granule size was determined by dynamic image analysis on a PartAn 3D instrument (Microtrac). The flow properties of the granules were determined using a TD1 tap density tester (SOTAX). Analyses were carried out to determine the flow properties, bulk density (BD), the tap density (TD), the Hausner ratio (HR) and the Carr compressibility index (CI). The resulting values and graphical dependencies were processed using OriginPro software (OriginLab).

The flow properties of the powdered microcrystalline cellulose were compared with the flow properties of the resulting granules. As the amount of granulation liquid increased, the CI and HR values decreased, indicating that the flow properties improved during the granulation process. The parameters of the L/S ratio and wet massing time had a significant effect on the size and shape of the granules. With a longer wet massing time, the CI and HR values acquired lower values, which indicates better flow properties of the material in the form of granules.

Acknowledgment
This work was supported by the Grant Scheme to support excellent young researchers under the conditions of the Slovak University of Technology in Bratislava.

EXPERIMENTÁLNY A TEORETICKÝ VÝSKUM LYOFILIZÁCIE

Simona Krošláková, Pavol Rajniak

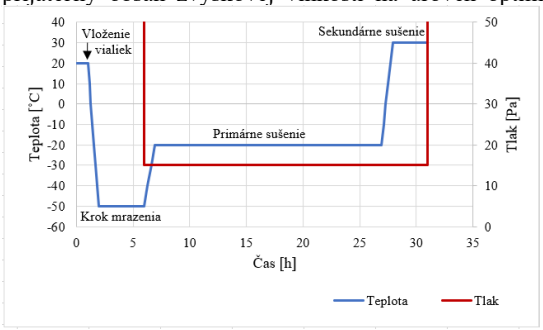
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, ÚCHEI
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

pavol.rajniak@stuba.sk, xkroslakova@stuba.sk

Úvod

Lyofilizácia (freeze-drying) je viacstupňový proces a patrí medzi časovo aj energeticky náročné metódy sušenia. Napriek tomu sa stala lyofilizácia kľúčovou jednotkovou operáciou pri výrobe aseptických práškových liekov. Vo farmaceutickom priemysle sa sušenie vymrazovaním používa na stabilizáciu veľkej skupiny liečiv, ktoré sa musia podávať intravenózne, ako sú napríklad antibiotiká, vakcíny a nové biofarmaceutiká, ako aj na predĺženie doby použiteľnosti a na uľahčenie prepravy materiálu.

Cyklus sušenia mrazom je znázornený na obrázku č. 1 a zahŕňa tri hlavné kroky. Prvým krokom je krok mrazenia, ktorý počas lyofilizácie má značný význam, pretože ovplyvňuje nasledujúce kroky sušenia. V tomto kroku sa teplota zníži na požadovanú hodnotu a udržiava sa konštantná teplota, až kým nedôjde k úplnému stuhnutiu a zmrazeniu produktu. Druhým krokom je primárne sušenie, tzv. sublimačná fáza. V tejto časti cyklu sušenia vymrazovaním sa roztok odstraňuje sublimáciou. Aby sa dosiahlo primárne sušenie, je nutné produkt úplne zamraziť, znížiť tlak v okolí produktu a dodať latentné teplo sublimácie. Posledným krokom lyofilizácie je sekundárne sušenie, označované ako desorpčná fáza. Cieľom sekundárneho sušenia je dosiahnuť prijateľný obsah zvyškovej vlhkosti na úroveň optimálnu pre stabilitu a dlhodobé skladovanie.



Obr. 1 Teplotný a tlakový profil počas lyofilizácie

Aplikácia lyofilizácie si vyžaduje dobrú znalosť procesu a pri návrhu kladie vysoké nároky na správne podmienky sušenia. Rýchlosť sušenia je rôzna na rôznych miestach v lyofilizátore. Hlavným dôvodom je prestup tepla cez steny lyofilizátora, rozdielna konštrukcia ohrievacích políc v danom lyofilizátore, ale aj hustota balenia sklenených vialiek na ohrievacích policiach.

Sušenie mrazom sa neustále vyvíja a každým rokom rastie popularita lyofilizovaných produktov.

Experimentálna časť

V prezentácii na ŠVK budem sumarizovať výsledky výskumu procesu lyofilizácie zameraného na nasledovné dve hlavné úlohy:

1. štúdium nehomogénnej lyofilizácie pomocou sublimačných testov [1,2]. Táto časť výskumu sa robí na FChPT. Pri sublimačných testoch sa experimentálne určuje rýchlosť sušenia v jednotlivých vialkách na rôznych miestach v lyofilizátore. Rýchlosť sušenia sa vyhodnocuje gravimetricky, vážením úbytku hmotnosti odsublimovanej vody v jednotlivých vialkách.
2. metodiku stabilizácie vzoriek ľudských tekutín (krv, moč) pri výskume mechanizmov a priebehu detských onkologických ochorení. Táto časť výskumu sa robí v spolupráci s Chemickým ústavom SAV. Prvotným cieľom je charakterizovať existujúce laboratórne lyofilizátory na ChÚ SAV, ako aj porovnať vhodnosť použitia rôznych vialiek a ampuliek na sušenie.

Výsledky a diskusia

1. Výsledky sublimačných testov na FChPT potvrdili značné rozdiely rýchlosti sušenia na rôznych miestach lyofilizátora. Rýchlosť sušenia je výrazne rýchlejšia vo vialkách na krajoch ohrevnej dosky v porovnaní s rýchlosťou sušenia vo vialkách v strede ohrevnej dosky. Experimentálne sme dokázali znížiť nehomogenitu zo zmenou hustoty usporiadania vialiek na ohrevnej doske.
2. Výsledky sublimačných testov s čistou vodou ako aj s roztokmi mlieka alebo soli, potvrdili nehomogénnosť rýchlosti sušenia aj v lyofilizátoroch na ChÚ SAV. Výsledky tiež ukázali nutnosť použitia ochrany proti úletu tuhej fázy produktu z vialiek a ampuliek.

Záver

Doterajšie výsledky potvrdili vhodnosť použitej metodiky kvantifikácie rýchlosti sušenia ako aj metódy zníženia nehomogenity. Najbližšími úlohami bude práca s reálnymi ľudskými tekutinami a návrh a optimalizácia metodiky odberu a stabilizácie odobratých vzoriek.

Literatúra

[1] Matejčíková A.; Rajniak P., "Impact of packing density on primary drying rate," *Acta Chimica Slovaca*, vol. 13, No. 2, **2020**, pp. 1–8, DOI: 10.2478/acs-2020-0021

[2] Rajniak P. et al., "Integrated use of mechanistic models and targeted experiments for development, scale-up and optimatization of lyophilization cycles: A single vial approach for primary drying," *Drying Technology*, **2020**, DOI: 10.1080/07373937.2020.1791901

ANALÝZA SPOTREBY ENERGIE V PROCESE HYBRIDNEJ MEMBRÁNOVO-KRYOGÉNNEJ SEPARÁCIE VZDUCHU

Nikola Poláková, Miroslav Variny

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9 81237 Bratislava

nika.polakova204@gmail.com

Úvod

Kyslík je plyn, ktorý je nevyhnutný v mnohých odvetviach priemyslu. Až 55 % kyslíka sa spotrebuje v metalurgickom priemysle a okolo 25 % jeho produkcie sa použije v chemickom priemysle [1]. Kyslík sa produkuje vo veľkých kapacitách najmä pomocou kryogénnej separácie, keďže je jednou z najvýhodnejších metód. Metódy na delenie vzduchu sa však neustále inovujú a optimalizujú aby boli energeticky a ekonomicky čo najvýhodnejšie, keďže v súčasnosti ceny energií rýchlo stúpajú. Jednou z inovatívnych metód je predradenie membrány pred kryogénnu separáciu. Predradením membrány sa očakáva zníženie energetickej náročnosti procesu [2].

Metodika práce a metódy skúmania

Navrhovaná hybridná jednotka na separáciu vzduchu je spojením membránovej separácie a kryogénnej separácie vzduchu, pričom dizajn kryogénnej sekcie, ako i spracovateľská kapacita výrobne (30 $t.h^{-1}$ vzduchu o vstupnej relatívnej vlhkosti 75 %) sú rovnaké ako v predchádzajúcej štúdii [3], venovanej jednoduchému kryogénnemu procesu. Membrána uvažovaná v tejto štúdii je vyrobená z materiálu fenolovej živice. Fenolové živice sú veľmi obľúbené a lacné polyméry, ktoré sa používajú v širokej škále aplikácií, od konštrukčných materiálov až po aplikácie špičkových technológií [4]. Uvažovaná permeabilita kyslíka bola 3,1119 $m_n^3.(m^2hbar)^{-1}$ a permeabilita dusíka bola 0,2922 $m_n^3.(m^2hbar)^{-1}$ [5]. Podielom týchto dvoch čísiel sme dostali selektivitu membrány rovnú 10,6. Pri zaradení membrány je potrebné inštalovať ventilátor, ktorý vháňa vzduch do membrány. Uvažované zvýšenie tlaku spôsobené ventilátorom bolo 5 kPa a zvýšenie teploty prechodom vzduchu cez ventilátor presiahlo 4 K. Príkon ventilátora ako aj každého kompresného stupňa sa vypočíta podľa rovnice (1)

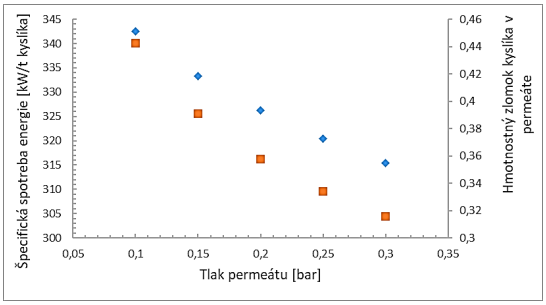
$$P_n = \frac{R \cdot T_0 \cdot \left(\frac{\dot{m}_G}{M_G} + \frac{\dot{m}_G \cdot \bar{Y}_0}{M_{H_2O}}\right) \cdot \frac{n}{n-1} \cdot \left(\beta^{\frac{n-1}{n}} - 1\right)}{\eta_c} \quad (1)$$

kde, R je mólová plynová konštanta (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), T_0 teplota vzduchu na vstupe (K), $\dot{m}_G$ hmotnostný tok suchého vzduchu ($kg.h^{-1}$), $\bar{Y}_0$ je rovnovážny relatívny hmotnostný zlomok vodnej pary ($kg.kg^{-1}$). M_G mólová hmotnosť suchého vzduchu ($kg.mol^{-1}$), M_{H_2O} je mólová hmotnosť vody ($kg.mol^{-1}$), β je tlakový pomer, n je polytropický koeficient (1,4), a η_c je celková účinnosť kompresie (78 %).

Výsledky a diskusia

Celkový príkon trojstupňového kompresora a ventilátora má byť rovný 1906,9 kW, čo bol príkon kompresnej sekcie v základnom prevedení, ako je uvedené v predchádzajúcej štúdii. Príkon ventilátora 45,15 kW bol získaný z rovnice (1). Celkový príkon kompresora teda dosahuje 1 861,75

kW alebo 620,58 kW na kompresný stupeň, ak sa predpokladá rovnomerné rozloženie spotreby energie na stupne. Jedným z výsledkom materiálovej bilancie membrány je hmotnostný zlomok kyslíka v permeáte. Bol analyzovaný vzťah medzi týmto zlomkom a tlakom permeátu. Výsledky sú znázornené na Obr. 1. V grafe je taktiež zobrazená krivka, ktorá predstavuje spotrebu elektrickej energie v kompresnej sekcii hybridnej jednotky na tonu kyslíka ako funkciu tlaku permeátu.



Obr. 1 Hmotnostný podiel kyslíka v permeáte (modrá) a spotreba elektrickej energie v kompresnej sekcii hybridnej jednotky (oranžová) ako funkcia tlaku permeátu

Je zrejmé, že so zvyšujúcim sa tlakom permeátu klesá spotreba energie, aj obsah kyslíka v permeáte. Na základe vyššie uvedeného je potrebné nájsť optimálny tlak permeátu, aby bola kompresia čo najhospodárnejšia z hľadiska spotreby energie, ale aj pre získanie vyššieho molárneho podielu kyslíka. Odhad špecifickej spotreby energie v jednoduchom kryogénnom procese v predchádzajúcej štúdii bol 325 kWh/t vyrobeného kyslíka [3]. Obr. 1 ukazuje, že požiadavka na kompresnú prácu je nižšia, ak sa dosiahne molárny zlomok kyslíka v permeáte 0,4 alebo viac, pričom sa zabezpečí tlak permeátu aspoň 0,15 bar.

Záver

V tejto štúdii boli skúmané vhodné prevádzkové podmienky membránovo podporovaného hybridného procesu výroby kyslíka, získaného ako modifikácia základnej kryogénnej separačnej jednotky vzduchu. Výsledky naznačujú, že zníženie spotreby energie v kompresnej časti jednotky je možné dosiahnuť v porovnaní so základnou kryogénnou jednotkou, ak je tlak permeátu vyšší ako 0,15 bar a hmotnostný zlomok kyslíka v permeáte presahuje 40 %. Dosiahnuteľné zníženie mernej spotreby energie je nad 20 kWh/t vyrobeného kyslíka, čo predstavuje relatívne zníženie o viac ako 6 % v porovnaní so situáciou v základnej kryogénnej jednotke. V súčasnosti už je rozpracované modelovanie prevádzky kryogénnej separačnej jednotky v programe AspenPlus, s cieľom porovnať získané výsledky z predošlých štúdií s výsledkami získanými pomocou sofistikovanejšieho softvéru.

Literatúra

[1] Tesch S., Morosuk T., Tsatsaronis G., Low-temperature Technologies, IntechOpen, 2019.
[2] Burdyny T., Struchtrup H., Energy, 35, 2010, 1884-1897.
[3] Poláková N., Variny M., Proceedings of 8th International Conference on Chemical Technology ICCT, 8, 2021, 27-31.
[4] Kopf P.W., Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1996, 603.
[5] Berdowska S., Skorek-Osikowska A., Archives of Thermodynamics, 2012, 33, 65-76.

INITIAL PHASE OF ENERGY MANAGEMENT ASSESSMENT IN A SMALL ENTERPISE

Martin Čižmár, Miroslav Variny

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

cizmar.times@gmail.com

Lindström s.r.o. is a small enterprise focused on renting and laundry of workwear for various businesses and industries, and large mats for public and private building entrances and interiors. The service includes renting of either workwear (WW) or mats and periodic replacement of dirty laundry. The enterprise manages the logistics and transportation of the replacement [1]. In the laundry industry, the main component of total expenditure is the cost of energy and water supplies. The general trend is to reduce these costs by efficient management of available resources, which can be achieved by process optimization. The goal of our measurement was to obtain energy management indicators, which will be used to propose energy efficiency measures.

Lindström operates eight laundry washing modules, with half of them specialized in washing mats and the other half in washing workwear. Mat-Specific Modules (MM) consist of two large capacity washing machines and a large capacity dryer. The drying program is much shorter than the washing program; therefore, one drying machine is enough to maintain a quasi-continuous drying operation while the washing machines are operated cyclically.

A batch of seven dirty mats is first loaded into one of the washing machines, washed, and then unloaded onto a large capacity tray, from which it is loaded into the dryer and dried. Once dry, it is unloaded and stored. MMs number 1 and 2 are heated by medium pressure steam generated in a compact gas burner, which is a part of the module itself. MMs number 3 and 4 are also heated by medium-pressure steam generated in the nearby boiler room. In the first phase of energy management assessment, only MMs 3 and 4 were considered, with steam consumption being the focus of this initial phase. In order to assess energy management at the enterprise, a number of related energy indicators must be obtained.

For the preliminary measurement, piping of the washing machine was adjusted, namely the waste water pipes were redirected into 200 l cylindrical barrels. Also, the waste air pipe from the drying machine was disconnected. The measurement of the washing program was performed three times. The amount of steam consumed during the washing cycle was calculated by an indirect method, using a mass and enthalpy balance (MEB) equation system. The amount of drain water was measured volumetrically – the water level in each barrel was measured and, assuming the density of drain water to be that of pure water at the same temperature, the mass of drain water was calculated. The moisture in mats was measured by differential mass measurement – the mats were weighed before and after the washing program, and the amount of moisture was calculated as the difference of these two values. The reference state for steam and water is 0°C, 611Pa, liquid; therefore, specific enthalpies for water were obtained from [2]. Steam specific enthalpy is determined from the h-s diagram of water vapor [2]. In order to obtain the specific enthalpy of mats, the specific heat capacity of mats was obtained from [3].

The measurement of the drying program was performed once. The calculation was also carried out using the MEB equation system. The relative humidity of input and output air was measured using a digital psychrometer and the absolute humidity was determined using the Mollier diagram from [2]. The amount of air flow was obtained by measuring the air flow velocity profile in the

waste air pipe, the consecutive integration of this data and, assuming the air to be an ideal gas, a calculation of the density and mass flow of waste air.

First, the required measurement was carried out and output values were calculated. At first, only the mass balance of the system was evaluated. By introducing MEB, the theoretical amount of consumed steam was determined, which was 15 kilograms. Then, the result of this first evaluation was used as a basis for MEB evaluation. The amount of used steam calculated from the mass balance system was 220 kilograms. At first glance, this amount was unusually high. Since this amount of water could not have been delivered into the system via direct steam heating, it was assumed that one of the input amounts was incorrect. The only reasonable explanation was that washing water dosing was higher than prescribed by the washing program.

Next, the real amount of drain water was determined using the MEB system with the measured results and mass balance as a basis. A considerable discrepancy between the theoretical amount of feed water and actual amount of used feed water was discovered. This means that both the amount of consumed water and the amount of consumed steam in the process are nearly double compared to the values resulting from the washing program settings. This could be caused by incorrect regulation of the input pump, which is most likely based on the definition of the washing program itself. To mitigate this loss, consultation with the company responsible for the washing programs management is recommended to arrange a correction within the program itself.

Upon further economic evaluation, adapting correction measures and considering the best-case scenario, potential annual savings of 160 MWh in natural gas and 1700 m^3 of water on a single washing machine are anticipated. When applied to both MMs, achievable savings represent 12% of total water and gas expenditure of the enterprise. Considering the CO_2 emission factor of natural gas of 0.2 t/MWh, a decrease in CO_2 emissions of 130 tons can be reached consequently. Generally, when speaking of small and medium enterprises, similar water usage optimization measures prove to be promising with low investment and high savings potential, as shown by Petek et al. [4].The measurement of the drying program yielded the desired energy parameters, mainly the amount of used steam, which was 26 kilograms. No discrepancy was found within the drying program and as such these parameters can be used in further energy assessment and optimization measure proposition.

A significant amount of data relevant to general energy management at Lindström was obtained in the initial phase of the assessment. The preliminary measurement led to a refinement of further measurement techniques and served as a starting point for further research at Lindström. The next step is the measurement at additional modules, with boiler room efficiency analysis and finally the assessment of existing optimization measures. Thereby a complex energy management assessment of the small enterprise analyzed was obtained, serving as a basis for the subsequent optimization of energy and media consumption.

Acknowledgements
This research was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract Nr. APVV-19-0170 and APVV-18-0134. Data provision and consultations with the staff of Lindström are greatly acknowledged.

References

[1] https://lindstromgroup.com/sk/.

[2] BAFRNCOVÁ, S., ŠEFČÍKOVÁ, M., VAJDA, M., Chemické inžinierstvo – tabuľky a grafy, Bratislava, SCHK, 2018, 42

[3] https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-d_391.html

[4] PETEK, J.; GLAVIČ, P.; KOSTEVŠEK, A.; J. Cleaner Prod., Vol. 112, Iss. 4, pp. 2813-2821, 2016

STUDY OF DRUG DELIVERY TO TUMORS USING ADVANCED LIPOSOMAL FORMULATIONS

Bc. Adam Baláž

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

balaza@vscht.cz

Introduction

Curcumin (CC) is a natural bioactive compound with interesting properties that has demonstrated clinical benefits in cancer treatments. Among others, curcumin slows down or stops the process of carcinogenesis and exhibits a direct pro-apoptotic effect on cancer cells (colon, breast, cervical, prostate). It has however a few drawbacks, such as poor bioavailability, rapid metabolism and low solubility, which all together hinder it´s use in the clinical applications.[1] One of the solutions to overcome these limitations is to use advanced liposomal formulations to deliver the drug into the system and increase its stability and efficiency. To improve this strategy even more, immunoliposomes may be used. Immunoliposomes are liposomes whose surface was modified by an antibody which can recognize specific molecules on the cell surfaces. The antibody used in this work is IgG M75. It can specifically recognize the Carbonic Anhydrase IX (CA IX), which is a molecule overexpressed on the surface of different tumors such as colorectal carcinoma (HT-29 cell line). This research focuses on the preparation of curcumin liposomes, studying their stability, ability to retain curcumin and testing *in vitro* in presence of HT-29 cell line corresponding to the colorectal carcinoma in comparison to 5-fluorouracil (5FU), widely used as cytostatic against different types of cancer. Also, experiments with lung cells (MRC-5) were performed to provide a control group for the experiments, representing healthy cell tissue.

Experimental part & results

The curcumin-loaded liposomes were composed of a mixture of phospholipids and cholesterol. They were prepared by thin-film hydration followed by an extrusion method (100nm membrane), where the curcumin was added directly to the organic phase (1 mg CC /10 mg of phospholipidic mixture). To effectively target the cancer cells, the preparation of abovementioned immunoliposomes is necessary. By adding PEG-MAL to the composition of the liposomes, we have the maleimide functional group available. Maleimide reacts with thiol groups on the antibody and forms a non-toxic bond. Thus, immunoliposomes are prepared.

To explore the possibility of the targeting capability of the system and confirm the presence and functionality of the monoclonal antibody IgG M75 which was covalently bound to the surface of the liposomes, an immunoassay was carried out and evaluated by a fluorescent well-plate reader (Tecan Infinite M200).

The Figure 1 shows how is the fluorescence signal proportional to the concentration of liposomes, which confirms the presence of functioning antibody in the sample. Then, the viability assays were performed, but with liposomes without antibodies. The results that can be seen on the Figure 2, comparing both CC loaded liposomes and a solution of 5-fluorouracil. In the case of HT-29, 5-fluorouracil is obviously the more efficient drug in all the concentrations in comparison with curcumin.

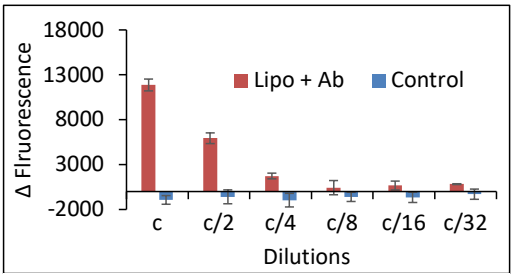


Figure 1:Results of the immunoassay proving the presence of antibodies on the liposomes

It is however also toxic for the non-cancer cells, in this case MRC-5, which is of course undesired and needs to be avoided. On the other hand, curcumin, which in the higher concentration shows almost the same efficiency on HT-29 cells, isn't toxic for healthy cells already at the concentration 6,25 µg/ml. By using the targeting liposomes, hence immunoliposomes in the future for identical experiments, curcumin is expected to be released only on the surface of the cancer cells, becoming locally saturated without affecting the healthy cells in the surroundings.

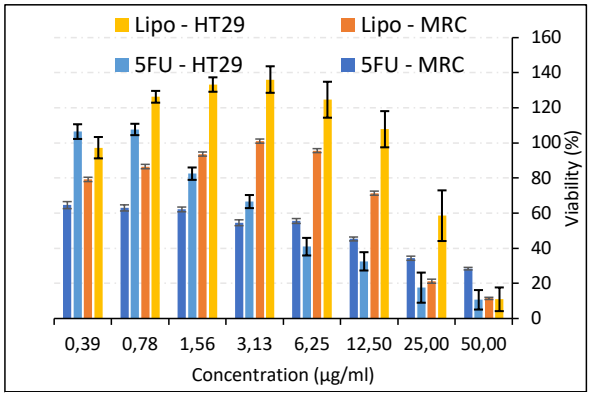


Figure 2: Viability experiment results with CC-liposomes and 5-fluorouracil

Conclusion

The preparation of liposomes and the loading of liposomes with curcumin was successful, reaching up to 0.87 mg of curcumin per 10 mg of liposomes, with their average size being 98 ± 25 nm. Liposomes have been successfully paired with thiolated antibody IgG M75, which was proved by the immunoassay results. Liposomes with curcumin inside them proved themselves efficient in the viability assays on the colorectal carcinoma HT-29 cells, while being less harmful to healthy tissue (MRC-5 cells) in the lower concentration ranges than 5-fluorouracil. In the future, similar viability tests on both cell types will be performed with immunoliposomes or in other words liposomes paired with the antibody, enabling the active targeting. They are likely to target the cancer cells directly while being completely or less harmful to the non-carcinogenic ones.

Literature

[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.

EKONOMICKÁ ANALÝZA NÁVRHU BIOTECHNOLOGICKEJ VÝROBY KYSELINY POLY-γ-GLUTÁMOVEJ

Alžbeta Koššuthová, Monika Antošová

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

xkossuthova@stuba.sk

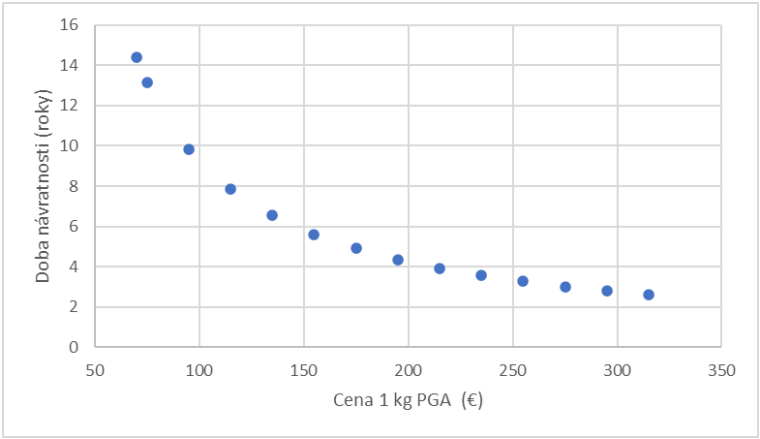
Úvod

Práca sa zaoberá ekonomickou analýzou návrhu biotechnologickej výroby kyseliny poly-γ-glutámovej (PGA). PGA je biodegradovateľný biopolymér, ktorý sa dá využiť v potravinárskom priemysle ako kryoprotektant, medicíne v kombinácii s kolagénom ako lepidlo na medicínske účely, kozmetickom priemysle, kde sa pridáva do produktov proti starnutiu kvôli svojim hydratačným účinkom a na čistenie odpadových vôd, pretože dokáže viazať viaceré ióny kovov. Práca je rozdelená na dve hlavné časti, prvá časť je venovaná návrhu procesov a zariadení na výrobu PGA a druhá časť sa zaoberá ekonomickou analýzou danej výroby.

Výsledky a diskusia

V prvej časti práce sme vypočítali spotrebu surovín a energií na výrobu PGA kultiváciou buniek *Bacillus subtilis* NX-2. Na danú výrobu je potrebných päť bioreaktorov s nominálnym objemom 45 m^3, v ktorých sa uskutoční 339 vsádzok. Následne sme navrhli všetky potrebné separačné zariadenia ako napríklad diskovú odstredivku, ultrafiltračnú jednotku, vákuový bubnový filter a sprejovú sušiareň. Pri návrhu sme vychádzali z dostupnej literatúry [1, 2, 4]. Navrhovaná ročná kapacita výroby bola 417,85 ton PGA s čistotou 99,88 % a vlhkosťou 2,8 %. Pre zariadenia na separáciu sa navrhli aj ich charakteristiky. Disková odstredivka by mala Σ faktor 94068 m^2, 125 diskov, vonkajší priemer 25 cm, vnútorný priemer 6 cm a otáčala by sa s frekvenciou 97,25 ot/min a pracovala by 15,4 hodiny. Ultrafiltrácia by bežala po dobu 8 hodín a potrebná plocha filtra je 34,97 m^2 pri objemovom toku permeátu 2,4 m^3/h o hustote toku 0,09 $m^3/m^2/h$. Na filtráciu zrazeniny po zrážaní etanolom a filtráciu práškového uhlia po adsorpcii sme navrhli vákuový bubnový filter s plochou filtra 1,4 m^2. Filtrácia zrazeniny by trvala 5,8 hodín a filtrácia po adsorpcii 2,6 hodiny. Sprejová sušiareň pracuje kontinuálne a pri hmotnostnom prietoku vlhkého vzduchu zo sušiarne 57197 kg/hod a zdržnom čase 35 sekúnd by mala sušiareň objem 556 m^3, výšku 14,15 m a priemer 7,07 m.

Vzhľadom na to, že nepoznáme cenu PGA, urobili sme pre daný návrh výroby ekonomickú analýzu, ktorou sa zaoberá druhá časť práce. Analýza je robená pre predpokladanú dobu životnosti projektu 10 rokov. Vypočítali sme fixný investičný kapitál pomocou FOB cien dostupných v literatúre [3], indexačnou metódou použitím CEPCI indexov a metódou FCI. Hodnota fixného investičného kapitálu je 26,1 milióna €. Obežný kapitál sme odhadli na 10% z celkového a bol by 2,9 milióna €. Celkový investičný kapitál by bol 29 miliónov €. Odpisy sme počítali rovnomerne po dobu 10 rokov a ročne by sa odpísalo 1,8 milióna €. Následne sme pre zvolenú jednotkovú cenu PGA z intervalu 70 – 315 €/kg vypočítali čistý zisk, návratnosť, cash flow a dobu návratnosti. Závislosť doby návratnosti od ceny 1 kg PGA je na Obr. 1. Je vidieť, že optimálna doba návratnosti je medzi 6 až 8 rokmi, kde sa cena PGA pohybuje v rozmedzí 135 až 115 €/kg. Pri nižšej cene doba návratnosti prudko narastá, zatiaľ čo cena pomaly klesá. Pri dobe návratnosti kratšej ako 6 rokov naopak prudko stúpa cena produktu a doba, za ktorú sa investícia vráti, klesá len pomaly. Keďže nami navrhnutá výroba produkuje PGA s vysokou čistotou, cena 115-135€ za kilogram produktu je primeraná.



Obr. 1 Závislosť doby návratnosti od ceny 1 kg PGA.

Záver

Cieľom práce bolo navrhnúť biotechnologickú výrobu PGA a urobiť ekonomickú analýzu daného návrhu pre dobu 10 rokov. Navrhol sa potrebný počet a rozmer reaktorov, separačné kroky a zariadenia potrebné na danú separáciu a ich charakteristiky. Ročne by sa vyrobilo 417,85 ton PGA. Z ekonomickej analýzy vyplýva, že optimálna cena produktu je medzi 115 až 135€ za kilogram a investícia by sa vrátila po 6 až 8 rokoch.

Literatúra

[1] KUMAR, R. - PAL, P. 2015. *Fermentative production of poly (γ-glutamic acid) from renewable carbon source and downstream purification through a continuous membrane-integrated hybrid process*. In: *Bioresour. Technol*. 2015, roč. 177, s. 141–148. doi: 10.1016/j.biortech.2014.11.078.

[2] WANG, F. *et al.* 2017. *A new and efficient method for purification of poly-γ-glutamic acid from high-viscosity fermentation broth*. In: *Trop. J. Pharm. Res*. 2017, roč. 16 č. 6, s. 1267–1275. doi: 10.4314/tjpr.v16i6.9.

[3] WOODS, D. R. 2007 *Rules of Thumb in Engineering Practice*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. 479 s. doi: 10.1002/9783527611119.

[4] ZHANG, D. *et al.* 2012. *Economical production of poly(γ-glutamic acid) using untreated cane molasses and monosodium glutamate waste liquor by Bacillus subtilis NX-2*. In: *Bioresour. Technol*. 2012, roč. 114, s. 583–588. doi: 10.1016/j.biortech.2012.02.114.

MATEMATICKÉ MODELOVANIE DVOJMEMBRÁNOVEJ DIAFILTRÁCIE

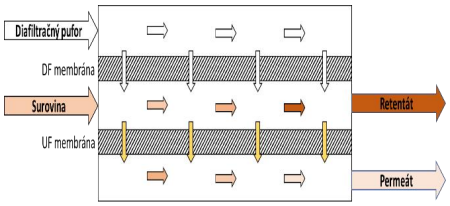
Patrik Mišún, Tomáš Kurák

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

tomas.kurak@stuba.sk, xmisun@stuba.sk

Úvod

Separačné a purifikačné procesy v biochemickom inžinierstve sú neoddeliteľnou súčasťou pri produkcii biomolekúl. V posledných desaťročiach došlo k výraznému vedeckému pokroku v samotnej bio-produkcii, pričom úzkym miestom sa stali práve diskontinuálne separačné a purifikačné procesy. Neustále sa zvyšujúci dopyt po týchto látkach je „katalyzátorom" kontinualizácie separačných procesov. Diafiltrácia (DF) – odsolenie produktu, predstavuje proces schopný prevádzky v oboch režimoch. Pri vsádzkovom režime roztok cirkuluje v slučke, pričom k samotnej diafiltrácii dochádza na membráne s tangenciálnym tokom permeátu (TFF) a v porovnaní s kontinuálnym, je potrebné vynaložiť vyššiu námahu a náklady na samotnú prevádzku, údržbu, čistenie zariadení a pod. Navyše, viacnásobný prechodom bioproduktov môže dôjsť k ich znehodnoteniu Nepretržitú DF je možné dosiahnuť narieďovaním suroviny diafiltračným pufrom (pufrom) pred vstupom do ultrafiltračného zariadenia. V jednom takomto stupni sa dosiahne iba nízka hodnota odsolenia, preto sa často v praxi stretávame s viacerými stupňami, ktoré sú zapojené do série. V tejto práci sa zaoberáme dvojmembránovým modulom, kde je možné simultánne prevádzkovať DF aj UF (ultrafiltráciu – zakoncentrovanie produktu). Na obrázku č. 1 možno vidieť zjednodušenú schému takéhoto modulu. Pri samotnej DF surovina s obsahom solí vstupuje do modulu a prechodom pufra cez DF membránu dochádza k narieďovaniu suroviny a časť solí odchádza v rozpúšťadle zo suroviny do peremátu cez UF membránu. Cieľový produkt cez membrány neprechádza a preto je možné dosiahnuť jeho zakoncentrovanie vo vystupujúcom retentáte.



Obr. 1 Schéma dvojmembránového modulu

Pre ešte vyššie úspory na nákladoch má dnes takmer každé zariadenie svoje „matematické dvojča", ktoré môže slúžiť na optimalizáciu už jestvujúcich zariadení, alebo pri návrhu nových. Cieľom práce bolo overiť vhodnosť použitia matematického modelu membránového modulu porovnaním experimentálnych údajov s údajmi získanými programom zostrojenom na základe materiálovej bilancie modulu. Experimentálne namerané údaje boli taktiež porovnané s teoretickými redukciami soli, ktoré je možné dosiahnúť pomocou vsádzkovej ako aj klasickou kontinuálnou diafiltráciou vo viacerých stupňoch.

Tab. 1 Experimentálne podmienky

Číslo experimentu	QF (mL/min)	B/F (-)	CF (-)
1	10	0,5	1
2	30	0,5	1
3	50	0,5	1
4	10	1,75	1
5	30	1,75	1
6	50	1,75	1
7	10	3	1
8	30	3	1
9	50	3	1

Experimentálna časť

Pre potreby porovnania experimentu s modelom bolo uskutočnených 27 experimentov s 3 nezávislými procesnými veličinami, ktorými sú: V_F (prietok suroviny), *B/F* (pomer prietokov

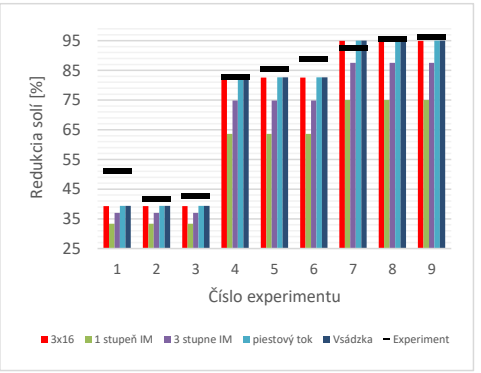
pufra a suroviny, *CF* (pomer prietokov suroviny a retentátu). Sledovanou premennou je redukcia solí, ktorá predstavuje percentuálny podiel odstránených solí zo suroviny. Ako modelová soľ bol použitý chlorid sodný (NaCl). Experimentálny plán bol vytvorený metódou plánovaných experimentov.

Jednoduchý matematický model dvojmembránového modulu bol zostrojený v prostredí softvéru Matlab. Experimentálne údaje boli porovnávané s výsledkami viacerých matematických modelov prebraných z literatúry [1],[2]. Všetky matematické modely sme porovnali s experimentami, kde *CF=1,* pretože väčšina z nich bola odvodená práve pre takéto podmienky. Porovnávali sme nasledovné modely:

- 3 sériovo zapojené bloky, rozdelené na 16 paralelných menších blokov a každý z nich pozostávajúci z N=100 výpočtových bodov *(3x16)*
- 1 stupeň s predpokladom ideálneho miešania v celom objeme membránového modulu *(1 stupeň IM)*
- 3 stupne s predpokladom ideálneho miešania v každom stupni, každý pozostávajúci z N=1 výpočtových bodov *(3 stupne IM)*
- membránový modul s piestovým tokom [1] *(piestový tok)*
- Vsádzková UF *(vsádzka)*

Výsledky a diskusia

Porovnanie výsledkov možno vidieť na obrázku č. 2. Z doterajších znalostí o membránovom module vieme, že je rozdelený na 3 bloky v sérii, pričom každý z blokov je rozdelený na 16 paralelných častí. Otázkou však naďalej ostáva, v akom usporiadaní sú voči sebe toky suroviny a pufra. Model „3x16“, ktorý ako jediný zohľadňuje vnútornú štruktúru modulu, predpokladal, že surovina preteká cez 3 bloky sériovo a pufor je rozdelený do každého z 3 blokov rovnomerne. Z grafu je možné vidieť, že tento model je v pomerne dobrej zhode s nameranými údajmi, najmä v oblasti vyšších hodnôt B/F a prakticky sa zhoduje s modelom zohľadňujúcim piestový tok pozdĺž modulu. To naznačuje, že pri vyšších hodnotách B/F sa režim toku môže blížiť k piestovému toku. Pri nižšom B/F možno pozorovať vyššie odchýlky experimentálnych a vypočítaných redukcií solí, najmä pri nízkych prietokoch. Dôvodom mohla byť vysoká chyba merania pri malých prietokoch, nakoľko modul je určený pre vyššie prietoky, resp. pre vyššie B/F, pretože požadovaný stupeň odsolenia je možné dosiahnuť práve pri takýchto podmienkach. Modely „1 stupeň IM“ a „3 stupne IM“ sa v celom rozmedzí experimentov nezhodujú s meranými výsledkami, takže sa nedá predpokladať že dochádza k premiešavaniu v celom objeme modulu. V ďalšom štúdiu sa chceme zaoberať zdokonalením matematického modelu, konkrétne zohľadnením toku pufra v jednotlivých stupňoch 2-membránového modulu.



Obr. 2 Porovnanie experimentálnych a vypočítaných údajov

Literatúra

[1] R. Tan and M. Franzreb, “Continuous ultrafiltration/diafiltration using a 3D-printed two membrane single pass module,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 117, no. 3, pp. 654–661, Mar. 2020, doi: 10.1002/bit.27233.

[2] M. G. Jabra, A. M. Lipinski, and A. L. Zydney, “Single Pass Tangential Flow Filtration (SPTFF) of monoclonal antibodies: Experimental studies and theoretical analysis,” *J. Membr. Sci.*, vol. 637, p. 119606, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2021.119606.

Mikrobiologicko-výživové aspekty a hodnotenie rizika v potravinárstve

OSLIE MLIEKO AKO ZDROJ KYSLOMLIEČNYCH BAKTÉRIÍ

Petra Labačková, Mária Greifová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.

petra.labackova@gmail.com

Úvod

Oslie mlieko so svojim jedinečným zložením obsahuje vysoké hladiny srvátkových bielkovín, laktózy a minerálov a nízky obsah tuku. Chemické zloženie a výživové vlastnosti oslieho mlieka sú široko preskúmané, avšak mikrobiota v tomto druhu mlieka je oveľa menej charakterizovaná. Niektoré štúdie sa zamerali na detekciu patogénov, ktoré značia mikrobiálne riziká spojené s konzumáciou, na hodnotenie hygienickej kvality, ale aj na kyslomliečne baktérie, ktoré predstavujú prospešnú mikroflóru oslieho mlieka na potenciálne použitie v mliekarenskej technológii. Cieľom danej rešeršnej práce je kriticky zhrnúť súčasný výskum charakterizujúci mikrobiologickú rozmanitosť oslieho mlieka, technologické a bezpečnostné aspekty kyslomliečnych baktérií izolovaných zo surového oslieho mlieka, aby sa určil ich potenciál použitia ako štartovacích/doplnkových kultúr pri fermentácii potravín a nakoniec ponúknuť pohľad na jeho jedinečnú funkčnosť.

Diskusia

Mikrobiálne údaje o surovom oslom mlieku v literatúre ukazujú pomerne nízke hodnoty celkového počtu MO, priemerne 2,40 - 5,87 log KTJ/ml. Dôvodom nižšieho počtu MO môže byť výborná prirodzená anatomická poloha vemena, menšia veľkosť vemena, čo obmedzuje expozíciu strukov bakteriálnej kontaminácii, ako aj prítomnosť antimikrobiálnych zložiek (laktoferín, lyzozým, imunoglobulíny, laktoperoxidáza) [1].

Rod *Lactobacillus* je v súčasnosti najväčší rod v skupine LAB, zahŕňa viac ako 261 rôznych druhov, ktoré vykazujú relatívne vysoký stupeň rozmanitosti. Táto heterogénna skupina LAB zahŕňa gram-pozitívne, nespórotvorné, fakultatívne alebo striktne anaeróbne, paličkovité bunky. Optimálny rast sa dosiahne pri mikroaerofilných alebo anaeróbnych podmienkach, hoci väčšina kmeňov je aerotolerantná. Rastová teplota sa pohybuje v rozmedzí od 2 do 53 °C, pričom optimálna rastová teplota je 30 - 40 °C, pH v rozsahu 3 – 8, no rastu vyhovujúce pH je zvyčajne medzi 5,5 - 6,2 a najlepšie rastú v slabokyslých médiách [2].

Zo vzorky sušeného oslieho mlieka sa izoloval nový bakteriálny kmeň, LCJ02^{T}, s potenciálnym názvom *Asinibacterium lactis*. Predstavuje nový rod a druh v čeľadi *Chitinophagaceae*, kmeň *Bacteroidetes*. Táto baktéria je gram-negatívna, oxidázo a katalázo-negatívna, aeróbna a chemoheterotrofná, nepohyblivá, nespórotvorná, má tvar paličky a vytvára žlto sfarbené kolónie. Rast nastáva pri teplotách 20 - 30 °C (optimum 25 °C), avšak pri teplotách 10 °C a 37 °C nedochádza k rastu kolónií. Vyhovujúce pH je v rozmedzí hodnôt 5,5 - 6,0 (optimum 5,5) a pri koncentrácii NaCl do 1 % (optimum neprítomnosť NaCl) [3].

Medzi množstvom probiotických výrobkov, ktoré sú v súčasnosti na trhu, nachádzame aj niektoré laktobacily, preto sa testujú ich určité vlastnosti odporúčané ako žiadúce pre probiotický mikroorganizmus, vrátane tolerancie pH, žlčových kyselín, schopnosť auto-agregácie a ko-agregácie, hydrofóbnosť buniek a hydrolytická činnosť žlčových solí. Prvoradou požiadavkou na probiotickú baktériu je jej transport na aktívne miesto, kde sa očakáva jej prospešné pôsobenie, preto sú vybrané baktérie prospievajúce funkciám GIT, musia však prežiť prechod hydrolýzou v ústnej dutine a kyslé prostredie žalúdka [2].

Potenciálne mikrobiálne riziká súvisia s konzumáciou surového oslieho mlieka. V literatúre sa uvádza výskyt *Bacillus cereus* (1,2 x 10^3 KTJ/ml) a *Staphylococcus* spp. (1,6 x 10^3 KTJ/ml), ojedinele aj *Salmonella* spp. (<10 KTJ/ml), *Escherichia coli* O157 (<10 KTJ/ml), *Listeria monocytogenes* (<10 KTJ/ml) a *Campylobacter* spp. (<10 KTJ/ml). Na základe dostupných údajov sa však zdá, že oslie mlieko neprechováva potravinové patogény vďaka svojim antimikrobiálnym vlastnostiam, interaktivite antimikrobiálnych látok laktoferínu a lyzozýmu, a na čistote oslieho mlieka sa tiež podieľajú imunoglobulíny, laktoperoxidáza a voľné mastné kyseliny [4].

Oslie mlieko, v dôsledku nízkej mikrobiologickej záťaže a vysokému obsahu lyzozýmu, možno valorizovať ako základnú prísadu na terapeutické a probiotické potravinové výrobky. Oslie mlieko má schopnosť vytvárať slabé zrazeniny za kyslých podmienok, a preto sa využíva najmä na výrobu jogurtov. Vyrábajú sa tiež fermentované nápoje na báze oslieho mlieka pomocou probiotických bakteriálnych kmeňov *Lb. rhamnosus* AT 194, CLT 2/2 a *Lb. casei* LC 88, pričom fermentovaný nápoj s použitou kultúrou *Lb. casei* sa vyvinul akceptovateľnejšie s vyváženou arómou [1].

Záver

Kontinuálny vývoj nových funkčných potravín je reakciou vedy a priemyslu na zvýšené povedomie spotrebiteľov o zdraví a úlohe potravín pri zlepšovaní kvality života. Táto štúdia preukázala, že oslie mlieko je vhodným zdrojom pre izoláciu kyslomliečnych baktérií s potenciálnymi aplikáciami v potravinárskom priemysle, ako napríklad výroba nových probiotických alebo funkčných fermentovaných mliečnych nápojov alebo na biologickú konzerváciu potravín. Protektívne kultúry sa považujú za mikroorganizmy, ktoré prostredníctvom ochranných faktorov prispievajú k mikrobiálnej stabilite potravín, a tým znižujú riziko rastu a prežitia patogénov a zamedzujú znehodnocovaniu potravín. Výsledky štúdie dokazujú, že pôvodné LAB kmene sú charakteristické zaujímavými technologickými a probiotickými vlastnosťami, vďaka čomu by mohli byť potenciálne využívané v potravinárstve v oblasti biologickej bezpečnosti/bio-konzervácie, v mliekarenskej technológii (fermentované mliečne výrobky) a jedinečné kmene LAB aplikované ako štartovacie kultúry pre iné druhy mlieka.

Literatúra

[1] Chiavari, C., Coloretti, F., Nanni, M., Sorrentino, E., Grzia, L.: Le Lait, **2005**, 85(6), 481-490.
[2] Zheng, J., Wittouck, S., Salvetti, E., Franz, C. M. A. P., Harris, H. M. B., Mattarelli, P., O´Toole, P. W., Pot, B., Vandamme, P., Walter, J., Watanbe, K., Wuyst, S., Felis, G. E., Gänzle, M. G., Lebber, S.: International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, **2020**, 70(4), 2782-2858.
[3] Lee, D. G., Park, J. M., Kang, H., Hong, S. Y., Lee, K. R., Chang, H. B., Trujillo, M. E.: Internatiol Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, **2013**, 63(9), 3180 - 3185.
[4] Conte, F., Panebianco, A.: International Journal of Food Science, **2019**, 1-11.

MIKROBIÁLNA KONTAMINÁCIA RÔZNYCH DRUHOV MÚK NA SLOVENSKOM TRHU

Koreneková J., Krahulcová M., Bírošová Ľ.

Oddelenie výživy a hodnotenia potravín, Ústav potravinárstva a výživy, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

juliakorenekova@gmail.com

Úvod

Múka sa zaraďuje medzi potravinové matrice s nízkou aktivitou vody, čo zapríčiňuje inhibíciu rastu väčšiny mikroorganizmov [1]. Napriek tomu môže byť kontaminovaná patogénmi, z ktorých niektoré sú schopné udržať si životaschopnosť dostatočne dlho na to, aby spôsobili ochorenie [2]. Múka je považovaná za surovú a minimálne spracovanú komoditu, od ktorej sa očakáva, že bude podrobená tepelnému opracovaniu zabezpečujúcemu elimináciu potenciálne prítomných patogénnych baktérií [2; 3; 4]. V posledných rokoch figurovala múka ako zdroj viacerých epidémií prenášaných potravinami [3]. V roku 2016 bola v USA zaznamenaná epidémia zapríčinená patogénnym kmeňom *Escherichia coli* O157:H7, pochádzajúca z konzumácie cesta pripraveného kontaminovanou pšeničnou múkou. V roku 2018 sa objavilo cesto určené na prípravu sušienok kontaminované baktériami *Salmonella* spp., ktorá po vyšetrení prípadov pochádzala opäť z kontaminovanej pšeničnej múky [1]. Zdravotné riziko predstavuje najmä konzumácia výrobkov obsahujúcich surovú alebo nedostatočne tepelne opracovanú múku [4].

Zmeny životného štýlu spolu s rastúcim výskytom celiakie spôsobili zvýšený dopyt po bezlepkových produktoch [5]. Súčasný trh poskytuje množstvo alternatívnych typov múk, ktorými je možné nahradiť tradičné pšeničné múky. Niektoré z týchto múk je možné konzumovať aj bez tepelného opracovania, napríklad pridaním do smoothie nápojov, jogurtov, kokteilov a pod. [6]. Výskyt baktérií úzko súvisí s výskytom antimikrobiálnej rezistencie. Problém šírenia a výskytu rezistencie voči antibiotikám nepozná hranice a potravinový reťazec môže predstavovať transportný medzičlánok rezistentných baktérií a génov rezistencie smerujúcich ku človeku [7]. Na základe uvedených skutočností bol cieľom práce monitoring a identifikácia rezistentných koliformných baktérií a enterokokov zo vzoriek pšeničných a alternatívnych múk dostupných na Slovenskom trhu.

Experimentálna časť

Vzorky múk sme náhodne odobrali z niekoľkých predajní v Bratislave, v Senici, z prevádzky mlynu v Šahách, ako aj priamo z domácností. Kvantifikáciu celkového počtu aeróbnych baktérií sme uskutočnili na neselektívnom GTK agare. Počet koliformných baktérií (KFB) sme stanovili na selektívnom Chromocult Coliform agare a enterokokov (ENK) na selektívnom Slanetz-Bartley agare. Koncentrácie jednotlivých antibiotík sme použili v súlade s európskymi (EUCAST) normami. Aplikovali sme antibiotiká ampicilín, gentamicín, chloramfenikol, ciprofloxacín a tetracyklín v prípade detekcie rezistentných KFB a antibiotiká ampicilín, gentamicín, ciprofloxacín a vankomycín v prípade rezistentných ENK. Pri tetracyklíne sme použili koncentráciu stanovenú americkými normami (CLSI), nakoľko sa v prípade koliformných baktérií v európskych normách neuvádza. Vybrané rezistentné kmene sme identifikovali pomocou MALDI-TOF hmotnostného spektrometra.

Výsledky a diskusia

Celkovo sme vyšetrili 14 vzoriek pšeničných a 29 vzoriek alternatívnych múk, v ktorých sme detegovali počty aeróbnych baktérií a fekálnych indikátorov. Celkový počet aeróbnych baktérií sme stanovili v rozmedzí od 2,26-5,16 KTJ/g. Celkové koliformné baktérie sme v prípade alternatívnych múk nezachytili v 17 vzorkách, pričom vo zvyšných vzorkách sa ich počet pohyboval v intervale od 2,26-5,26 log KTJ/g. Najpočetnejší rast sme zaznamenali v prípade tekvicovej múky pôvodom z Talianska. Najčastejšie sme rast rezistentných KFB pozorovali na agarových platniach s prídavkom ampicilínu (49 %) a gentamicínu (14 %). V jednej vzorke sme zaznamenali rezistenciu voči chloramfenikolu a tetracyklínu. Izolovali sme 32 rezistetných koliformných baktérií, z ktorých sme identifikovali rody *Klebsiella* spp. (12), *Enterobacter* spp. (8), *Cronobacter* spp. (5), *Kosakonia* spp. (4), *Escherichia* spp. (2) a *Siccibacter* spp. (1). V prípade enterokokov sme zaznamenali výrazne nižší výskyt, kde v 37 vzorkách neboli zachytené žiadne enterokoky a vo zvyšných vzorkách sa ich počet pohyboval v intervale od 2,43-4,68 KTJ/g. V žiadnej zo vzoriek pšeničnej múky nebola pozorovaná prítomnosť enterokokov. Masívny výskyt sme v prípade enterokokov zachytili v cvrčkovej múke ako jednej z alternatívnych múk. V šiestich vzorkách alternatívnych múk sme detegovali rezistenciu voči ampicilínu a v troch vzorkách rezistenciu voči vankomycínu. Celkovo sme úspešne identifikovali 10 enterokokov, menovite *Enterococcus casseliflavus* (7), *Enterococcus gallinarium* (2) a *Enterococcus faecium* (1).

Záver

Na základe doposiaľ získaných výsledkov možno konštatovať, že surová múka môže obsahovať viaceré druhy mikroorganizmov, z ktorých niektoré zaraďujeme medzi potenciálne patogénne kmene. Pomocou hmotnostnej spektrometrie sa nám vo vzorkách múk podarilo identifikovať kmene rodu *Klebsiella* spp. *Escherichia* spp. či *Enterococcus* spp.. Z tohto dôvodu je potrebné upovedomiť konzumentov o správnej manipulácii s múkou a dôležitosti jej tepelného opracovania pri ďalšom spracovaní. Zároveň sme v múčnych potravinových matriciach detegovali rezistentné baktérie, čo nasvedčuje, že potravinový reťazec zohráva dôležitú úlohu pri šírení sa rezistencii v prostredí. Jednotlivé fenotypy rezistencie budeme u získaných rezistentných kmeňov v ďalšej časti bližšie charakterizovať.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu Vedeckej grantovej agentúry (VEGA) 1/0464/21.

Literatúra

[1] Magallanes López, A. M.; Simsek, S. Cereal Chem. **2020**, 98 (1), 17–30.

[2] Feng, Y.; Archila-Godínez, J. C. J. Food Prot. **2021**, 84 (4), 628-638.

[3] Myoda, S. P.; Gilbreth, S.; Akins-Leventhal, D.; Davidson, S. K.; Samadpour M. J. Food Prot. **2019**, 82 (6), 1022-1027.

[4] Davis, C. Food Source Information. **2018**. Available at: https://fsi.colostate.edu/flour-draft/

[5] Losio, M.-N.; Dalziny, E.; Pavoni, E.; Merigo, D.; Finazzi, G.; Daminelli, P. Food Control **2017**, 73, 316–322.

[6] Múky.sk **2021**. Available at: https://www.muky.sk/Bananova-muka-zo-zrelych-ovocnych-bananov-sladka-1-kg-d941.htm

[7] Singh, O. V. Foodborne Pathogens and Antimicrobial Resistance, **2017**. ISBN 9781119139164.

SLEDOVANIE RASTU *MUCOR CIRCINELLOIDES* NA SYROVOM SYNTETICKOM MÉDIU V ZÁVISLOSTI OD INKUBAČNEJ TEPLOTY

Boháčiková A., Koňuchová M.

Oddelenie výživy a hodnotenia potravín, Ústav potravinárstva a výživy, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

agatabohacikova@gmail.com

Úvod

Syr predstavuje skupinu potravinárskych výrobkov na báze mlieka, ktoré sa vďaka svojej významnej nutričnej hodnote a širokej škále chutí vyrábajú na celom svete. Výroba a zrenie syrov sa vyznačuje biologickými a biochemickými dynamickými procesmi, ktoré; ak po sebe nasledujú v správnom slede a sú vyvážené, tak sa vyrobia produkty s charakteristickými a žiaducimi senzorickými vlastnosťami. Ak sú však nevyvážené, vedú k nepríjemnej aróme a defektom chuti [1]. Syr je vhodným rastovým substrátom nielen pre baktérie, ale aj pre rast mnohých druhov vláknitých húb. Dlhšia doba trvanlivosti niektorých syrov umožňuje vláknitým hubám tieto výrobky kontaminovať, pomaly kaziť, pokrývať povrch syra mycéliom a tým spôsobiť nežiaduce organoleptické zmeny. Prípadne mikromycéty môžu produkovať aj toxické sekundárne metabolity – mykotoxíny, ktoré môžu spôsobiť závažné zdravotné problémy [2; 3].

Rod *Mucor* zahŕňa druhy, ktoré sa nachádzajú v životnom prostredí, v pôde, vzduchu, a prachu a bežne sa s nimi stretávame ako s kontaminantmi potravín. Spôsobujú nežiaduce zmeny chute, konzistencie a farby potravinárskych produktov [4].

Mucor circinelloides sa v spojení so znehodnocovaním mliečnych výrobkov spája najmä so znehodnocovaním jogurtov [5; 6] a syrov [7].

Experimentálna časť

Na zabezpečenie mikrobiologickej kvality syrov je potrebne poznať teplotné rozpätie vyhovujúce pre rast *M. circinelloides*. Z tohto dôvodu sme sa zamerali na sledovanie dynamiky radiálneho rastu izolátu *M. circinelloides* L1 v celom teplotnom rozmedzí. Následne sme pomocou prediktívneho primárneho Baranyiho modelu [8] vyhodnotili získané dáta.

Základnú kultúru sme si pripravili paralelným preočkovaním kultúry na šikmý Sabouraudov agar (Biolife, Miláno, Taliansko). Kultúru sme inkubovali pri 30 °C počas 5 – 7 dní. Následne sme do skúmavky naliali fyziologický roztok s 0,1 % prídavkom Tween 80 (Merck KgaG, Darmstadt, Nemecko) a nariedili sme kultúru tak, aby suspenzia mala ≈ 10^3 KTJ/ml. 2 µl nariedenej suspenzie sme asepticky inokulovali na povrch stuhnutého syrového syntetického média bez pridania NaCl (modifikované zloženie podľa Kagkli a kol. [9] a Schrama a kol. [10]) v troch paralelných vzorkách. Inokulované Petriho misky sme inkubovali v termostate v reverznej polohe pri potravinársky významných teplotách 6, 8, 12, 15, 18, 21, 25, 30, 33 a 37 °C za aeróbnych podmienok. V pravidelných časových intervaloch sme zaznamenávali nárast priemeru kolónie *M. circinelloides* s cieľom zachytiť jednotlivé rastové fázy.

Výsledky a diskusia

Schopnosť rastu *M. circinelloides* sme zaznamenali v celom rozsahu sledovaných teplôt (6 – 37 °C). Rast sme zaznamenali už pri 6 °C, avšak pri tejto teplote bol rast výrazne spomalený ($Gr_{6°C}$ = 0,084 mm.h^{-1}) a trvanie lag fázy presiahlo šesť dní ($\lambda_{6°C}$ = 152,98 h). So zvyšujúcou sa teplotou sa rastová kinetika zvyšovala a dĺžka lag fázy sa skracovala, až po teplotu 30° C, kedy rastová rýchlosť dosiahla najvyššiu hodnotu ($Gr_{30°C}$ = 0,303 mm.h^{-1}) spomedzi sledovaných pokusov. Na základe týchto zistení predpokladáme, že uvedená teplota patrí do oblasti optimálnej rastovej teploty *M. circinelloides*. Ďalším zvýšením teploty na 33 a 37 °C sa rast výrazne spomalil, v poradí o 15 a 77 %. Nepriaznivý vplyv teploty sa okrem nízkej rastovej aktivity podpísal aj na celkovom konečnom priemere kolónií, tie, pri teplote 37 °C dosahovali menej ako 20 mm.

Záver

Prítomnosť druhu *M. circinelloides* v mliečnych výrobkoch sa považuje za negatívnu, pretože jeho pomnoženie a metabolická aktivita často vedie k nežiadúcim senzorickým zmenám, a teda k zníženiu kvality finálnych výrobkov. Získané výsledky o účinku teploty na rastovú aktivitu *M. circinelloides* L1 poukázali na to, že izolát bol schopný rásť aj pri chladiarenských teplotách, a teda môže negatívne ovplyvniť kvalitu mliečnych výrobkov a to aj napriek regulovanému chladeniu. Rastové parametre v celom spektre teplôt sú pre potravinársku prax dôležité, pretože umožnia presnejšie predikovať kinetiku rastu tejto hygienicky a technologicky relevantnej mikromycéty.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore agentúry na podporu výskumu a vývoja – na základe zmluvy č. APVV-19-0031 a Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR a SAV na základe zmluvy č. VEGA 1/0532/18.

Literatúra

[1] Fox, P. F.; Guinee, T. P.; Cogan, T. M.; McSweeney, P. L. H. Cheese. **2017**, 5–21. ISBN 978-0-12-417012-4.

[2] Muñoz-Tebar, N.; González-Navarro, E. J.; López-Díaz, T. M.; Santos, J. A.; Elguea-Culebras, G. O. de; García-Martínez, M. M.; Molina, A.; Carmona, M.; Berruga, M. I. Foods. **2021**, 10 (7). 1576.

[3] Martin, N. H.; Snyder, A.; Wiedmann, M. Food Science. **2020**, 4, 780-784.

[4] Morin-Sardin, S.; Rigalma, K.; Coroller, L.; Jean-Luc, J.; Coton, E. Physiological and molecular studies of Mucor adaptation to cheese matrices. **2015**.

[5] Snyder, A. B.; Churey, J. J.; Worobo, R. W. Int. J. Food Microbiol. **2016**, 228, 14–21.

[6] Pitt, J. I.; Hocking, A. D. Fungi and Food Spoilage. **2009**, 383–421. ISBN 978-0-387-92207-2.

[7] Kure, C. F.; Skaar, I. Current Opinion in Food Science. **2019**, 29, 14–19.

[8] Baranyi, J.; Roberts, T. A. Int. J. Food Microbiol. **1994**, 23 (3-4), 277–294.

[9] Kagkli, D.-M.; Tâche, R.; Cogan, T. M.; Hill, C.; Casaregola, S.; Bonnarme, P. Appl. Microbiol. Biotechnol. **2006**. 73 (2), 434–442.

[10] Schrama, D.; Helliwell, N.; Neto, L.; Faleiro, M. L. Lett. Appl. Microbiol. **2013**, 56(6), 421–427.

MONITORING OF INFLUENCE OF SUGAR SUBSTITUTION BY JERUSALEM ARTICHOKE ON NUTRITIONAL AND SENSORY PROPERTIES OF COOKIES

Matúš Šátek[1,2*], Eva Ivanišová[1], Ján Mareček[1], Daniela Kunecová[3], Zuzana Hlaváčová[3]

[1]Faculty of Biotechnology and Food sciences, Institute of Food Sciences, Slovak University of Agriculture, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovakia
[2]Research center AgroBioTech, SUA in Nitra
[3]Faculty of Engineering, Institute of Electrical Engineering, Automation, Informatics and Physics, SUA in NItra

matus.satek@gmail.com

Introduction

Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) is one of the lesser known crops in the food industry the usable part is the edible tuber. At present, however, it is possible to observe a highered interest in this crop in the food industry, especially in the production of functional foods (Yang et al., 2015). Products (flour and inulin powder) from Jerusalem artichoke can replace sugar, fat and cereal flour in baked products (Lee et al., 2017). The positive effect of the addition of JEF on the nutritional properties of the product is due to the presence of inulin and related substances, increasing the content of minerals (especially potassium, magnesium and phosphorus) and increasing the content of substances with antioxidant activity (Lee et al., 2017; Ozgoren et al. , 2019). By replacing cereal flour with JEF, it is also possible to reduce the glycemic index of the product (Radovanovic et al., 2014).

Matherials and methods

The aim of this work was to prepare and evaluate cookies with sugar substituted with flour (JEF), made from Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus*, L.), grown in Šurany region in 2019. Cookies were made from JEF flour, wheat flour, powdered sugar, lard and salt. We have prepared 4 samples – control sample (without JEF), and 3 samples with changed recipe with 33%, 66% and 100% substitution of sugar. We were analysing these parameters in the JEF and in the samples: dry matter, crude protein, content of fiber, crude ash, content of fat, content of polyphenols, content of flavonoids and phenolic acids, antioxidative activity and caloric value. Samples were also evaluated by sensory analysis.

Results and discussion

We have found out that the JEF is a interesting product, because of its high content of fiber (4.82%), crude protein (11.72%) and crude ash (6.19%). Group of biologically active substances is dominated by the content of fenolic acids (1.27 mg CAE.g^{-1}). We have measured following parameters in 4 cookie samples: dry matter from 94.61% to 82.67%, crude protein from 8.60% to 11.67%, crude fiber from 2.64% to 3.4%, crude ash from 0.94% to 2.47%, fat from 19.11% to 18.71%, polyphenols from 0.31 mgGAE.g^{-1} to 0.45 mgGAE.g^{-1}, antioxidative activity from 1.74 mg TEAC.g^{-1} to 2.60 mg TEAC.g^{-1} and caloric value from 21.56 kJ.g^{-1} to 21.14 kJ.g^{-1}. The overall content of JEF in unbaked dough was 0% (control), 8.30%, 16.22%, and 22.81%. Parameters are written in order control – sample with 100% sugar substitute. Sensory analysis has shown, that cookies with higher sugar content were positively accepted by an average consumer, while cookies without sugar were not positively accepted, panelists

concluded that they were bitter and crumbly. Cookies with 33% and 66% sugar substitute were accepted positively because of their nutty flavour. We can say that JEF is a good material for cookie production because it can add biologically important substances with antioxidative activity to the cookies, it can lower their caloric value and also add fiber to the diet of consumers, because it is known, that many people have low intake of fiber.

The water content of baked product mainly affects its storability, where the increased water content promotes the growth of microorganisms, as well as shelf life (Rubel et al., 2015). With the increasing share of Jerusalem artichoke, it was possible to observe an increase in the content of crude protein, ashes, total polyphenols and antioxidant activity. The addition of Jerusalem artichoke can be used to enrich the product with essential amino acids, as Johansson et al., (2015) reports that tubers of Jerusalem artichoke are rich mainly in sulfuric amino-acids, but according to Diaz et al., (2019) non-gluten proteins can cause technological problems with dough formation. Lee et al., (2017) state that the content of ashes in JEF is higher compared to cereal flours, while at the same time Jerusalem artichoke can enrich the product with potassium (approximately 7 times higher content than conventional flours).

Conclusion

Jerusalem artichoke flour can be a good substitute of sugar in pastry products, not so much for an average consumer but mainly for people suffering from some type of health or dietetary issues (for example *Diabetes mellitus*). Jerusalem artichoke flour can also be used to add nutty flavour to products, that do not contain nuts, which can be useful for people suffering from food allergies. Other factors should also be researched when preparing a pastry product recipe containing jerusalem artichoke flour, because jerusalem artichoke flour changes not only chemical and dietetary parameters, but also rheological and structural parameters of dough and finished product.

Acknowledgement: This publication was supported by the Operational program Integrated Infrastructure within the project: Demand-driven research for the sustainable and inovative food, Drive4SIFood 313011V336, cofinanced by the Euruopean Regional Development Fund.

References

[1] Díaz, A.; Bomben, R.; Dini, C.; Viña, S. Z.; García, M. A.; Ponzi, M.; Comelli, N. LWT. **2019**, 108, 361-369.
[2] Johansson, E.; Prade, T.; Angelidaki, I.; Svensson, S-E.; Newson, W. R.; Gunnarsson, I. B.; Hovmalm, H. P. Int J Mol Sci. **2015**, 16, 8997-9016.
[3] Lee, Y.; Lee, O.; Yoon, W. Int. Food Oper. Process. Simul. Workshop FoodOPS 2017 Held Int. Multidiscip. Model. Simul. Multiconference I3M 2017. **2017**.
[4] Ozgoren, E.; Isik, F.; Yapar, A. J. Food Meas. Charact. **2019**, 13, 2812-2821.
[5] Radovanovic, A. M.; Milovanovic, O. Y.; Kipic, M. Z.; Ninkovic, M. B.; Cupara, S. M. J. Food Nutr. Res. **2014**, 2, 895-898.
[6] Rubel, I. A.; Pérez, E. E.; Manrique, G. D.; Genovese, D. B. Food Struct. **2015**. 3, 21-29.
[7] Yang, L.; He, Q. S.; Corscadden, K.; Udenigwe, CH. C. Biotechnol. Rep., **2015**, 5, 77-88.

CHARAKTERIZÁCIA ZÁSTUPCOV RODU *STAPHYLOCOCCUS* IZOLOVANÝCH Z POTRAVÍN A PROSTREDIA

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 (ŠVPS, 2020; Valík a Prachar, 2009; Görner a Valík, 2004).

Materiál a metódy:

V práci bola sledovaná dynamika rastu 46 izolátov rodu *Staphylococcus*, 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 predtemperovaného 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 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 46 izolátov sú prehľadne zhrnuté spolu so základnými štatistickými ukazovateľmi v tab. 1.

Priemerný počiatočný počet buniek v inokulu (*N*inok) sa pohyboval v rozmedzí 1,301 až 3,924 log KTJ/ml, pričom tieto počty boli dosahované s chybou 19 %. Priemerná hodnota lag fázy (*lag*) bola 16,265 ±40,744 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* = 0,073 ±0,055 log KTJ/ml.h (*vk* = 74,9 %), čomu odpovedá priemerný čas zdvojenia t_d = 5,851 ±2,830 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} = 8,310 ±0,624 log KTJ/ml (*vk* = 7,5 %).

Pri porovnaní rastových údajov 46 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 8,955 % nižšia 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 2,817 %.

Nami zistená hodnota priemernej dĺžky lag fázy bola o 1,965 h dlhšia ako hodnota uvedená Bajúsovou a kol. (2006). Rovnako je dlhšia aj v prípade porovnania s priemernou dĺžkou lag fázy uvedenou Horváthovou (2011), kde rozdiel v porovnaní s našou hodnotou bol 1,865 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	0,073	16,265	2,97732	8,310	2,731	5,851
sd	0,055	40,744	0,511	0,624	0,505	2,830
min	0,021	0,0	1,323	3,431	1,301	1,014
max	0,310	251,686	3,677	9,408	3,924	15,035
vk	74,9	250,5	18,7	7,5	18,5	48,4

Záver:

Hoci zástupcov rodu *Staphylococcus* 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 a ten sa do potravín prenáša priamym kontaktom 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* = 0,073 ±0,055 log KTJ/ml.h (*vk* = 74,9 %), pričom najpomalšie rástol izolát K96 (*Gr* = 0,023 log KTJ/ml.h) a najrýchlejšie izolát K86 (*Gr* = 0,276 log KTJ/ml.h), čo môžeme pripisovať širokej variabilite izolátov rodu *Staphylococcus*. U 12 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]

ZVÝŠENIE BEZPEČNOSTI POTRAVÍN STUDENOU PLAZMOU – DEGRADÁCIA AFLATOXÍNU B1

Bolebruchová M., Hrušková L. a Kaliňáková B.

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

bolebruchova.michaela@gmail.com

Plazmové technológie majú nespochybniteľný potenciál v poľnohospodárskom a potravinárskom priemysle pri zvýšení klíčivosti rastlinných semien a výťažnosti fytomasy, chove hospodárskych zvierat, inaktivácii pôvodcov bakteriálnych infekcií a intoxikácií, či dekontaminácii fungálnych toxínov. [1]

Kontaminácia potravín mykotoxínmi závisí od prítomnosti húb a podmienok zberu a skladovania. Väčšina mykotoxínov je termostabilná, takže môžu zotrvávať aj počas spracovania potravín a tepelnej úpravy. Prítomnosť mykotoxínov v potrave môže vyvolať škodlivé účinky u ľudí aj zvierat – od akútnej intoxikácie až po chronické ochorenie. [2] Skupinu aflatoxínov tvoria zlúčeniny, ktoré majú podobnú chemickú štruktúru – všetky majú v štruktúre difuránový kruh, ktorý je spájaný s toxicitou, a kumarín, ktorý je spájaný s karcinogenitou. Aflatoxín B1 je najtoxickejší a najrozšírenejší aflatoxín a je zaradený do skupiny I karcinogénov podľa Medzinárodnej agentúry pre výskum rakoviny (IARC). [3] Predpokladá sa, že toxicita a karcinogenita AFB1 priamo súvisia s jeho bioaktiváciou, čo vedie k vzniku vysoko reaktívneho 8,9-epoxidu AFB1 (AFBO). K tejto bioaktivácii dochádza primárne epoxidáciou terminálneho furánového kruhu AFB1 závislou od mikrozomálneho cytochtómu P450 a je zodpovedná za väzbu na DNA, RNA a ďalšie proteínové zložky. Výsledkom tohto procesu je poškodenie a nekróza hepatocytov a iných metabolicky aktívnych buniek. [4]

V súčasnosti sa uplatňujú prísne predpisy na dodržiavanie nízkeho obsahu AFB1 (a iných mykotoxínov) v potravinách. Povolené limity AFB1 v potravinách sa pohybujú v rozsahu 0 – 40 ppb, v krmivách určených pre zvieratá je limit oveľa vyšší, až 300 ppb. Potraviny, ktoré prekračujú limity pre ľudskú spotrebu sa používajú na menej výnosné účely (krmivo pre zvieratá) alebo sú pri úplnom prekročení limitov vyradené úplne, čo pre poľnohospodársky priemysel znamená vysoké straty. [5]

Zmeny v kvantite a kvalitatívnych vlastnostiach plazmou ošetrených aflatoxínov oproti kontrolným neošetreným boli sledované ELISA a ATR-FTIR metódou. Genotoxická aktivita plazmou ošetreného aflatoxínu B1 bola sledovaná Amesovým testom. [6]

Nízkoteplotnou plazmou sa dekontaminovalo viac ako 95% aflatoxínv. Plazmou ošetrený AFB1 neindukoval zvýšenie počtu his^+ revertantov *Salmonella typhimurium* TA98 (detekcia mutácií vedúcich k posunu čítacieho rámca) v porovnaní s kontrolným plazmou neošetreným AFB1 v Amesovom teste bez metabolickej aktivácie. V prítomnosti plazmou ošetrených AFB1 sa prejavili cytotoxické, nie však genotoxické účinky. Po predinkubácii plazmou ošetrených AFB1 v dávke 50 ng s humánnou S9 frakciou a mixom kofaktorov pre oxidačný metabolizmus sa pozoroval mierny nárast his^+ revertantov. Získané výsledky je však potrebné doplniť o ďalšie štúdie potvrdzujúce použiteľnosť tejto metód pri produkcii zdravých a bezpečných potravín.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry pre podporu a výskumu a vývoja, APVV-16-0216.

Literatúra

[1] Šimončicová, J; Kryštofová, S.; Medvecká, V.; Ďurišová, K.; Kaliňáková, B. Appl. Microbiol. Biotechnol. **2019**, 103, 5117 – 5129.
[2] Do, T. H.; Tran, C. S.; Le, D. C.; Nguyen, T. H.; Le, T. P.; Le, T. H., Le, D. T.; Thai-Nguyen, H. Food Control. **2020**, 112, 107108.
[3] Wu, Y.; Cheng, J.; Sun, D. Trends Food Sci. Technol. **2021**, 109, 647-661.
[4] McKean, C.; Tang, L.; Billam, M.; Wang, Z.; Theodorakis, W. C.; Kendall, J. R.; Wang, J. Food Chem. Toxicol. **2006**, 44, 868-876.
[5] Rushing, R. B.; Selim, I. M. Food Chem. Toxicol. **2019**, 124, 81-100.
[6] Mortelmans, K.; Zeiger, E. Mutat. Res. **2000**, 455, 29-60.

Obnoviteľné zdroje a materiály a ich využitie

DELIGNIFIKÁCIA JEDNOROČNÝCH RASTLÍN POUŽITÍM ZELENÝCH ROZPÚŠŤADIEL

Ing. Veronika Jančíková, doc. Ing. Michal Jablonský, PhD.

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

Nahradenie bežne používaných rozpúšťadiel zelenými rozpúšťadlami je veľmi široká oblasť výskumu a vývoja. Na predbežné spracovanie lignocelulózových materiálov bolo vyvinutých niekoľko metód, aby sa získal vysoký výťažok požadovaného materiálu. Sľubnou technológiou sa ukázali hlbokoeutektické rozpúšťadlá (DES), ktoré sa rýchlo rozvíjajú a používajú sa ako alternatívne systémy rozpúšťadiel na spracovanie lignocelulózových materiálov. Izolácia vlákien z jednoročných rastlín sa v súčasnosti stáva rozhodujúcou témou, vzhľadom na dostupnosť drevnej biomasy[1]. Existuje veľa možných kombinácií na vytvorenie DES s potenciálom uplatniť sa pri spracovaní biomasy. Je veľmi potrebný vývoj rýchlych a efektívnych skríningových metód na nájdenie kombinácií schopných rozpustiť hlavné zložky biomasy, najmä celulózu, hemicelulózy a lignín[2]. Vďaka svojim vlastnostiam sa DES používajú pri frakcionácii biomasy a ich účinnosť sa rozsiahle študovala počas posledných rokov. Pri skríningu rôznych DES na báze cholín chloridu sa zistilo, že systém kyselina mliečna a cholín chlorid je schopný extrahovať najvyššie množstvo lignínu[3].

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bolo na základe literárnej rešerše vybrať najvhodnejšie zelené rozpúšťadlá a využiť ich v procese delignifikácie jednoročných rastlín, a následne vyhodnotiť tento proces z hľadiska odstraňovania lignínu z rastlinnej biomasy. Na základe literárnej rešerše a výsledkov z rôznych štúdií, ktoré preukázali zvýšenú účinnosť pri extrakcii lignínu z rastlinnej biomasy oproti ostatným použitým DES, sme systém DES na báze cholín chloridu a kyseliny mliečnej v molárnom pomere 1:2 využili v procese delignifikácie konopných vlákien. Aplikácia DES prebiehala pri 100, 120 a 140ºC. Pri každej teplote sa čas delignifikácie určil na 2 a 4 hodiny. Účinnosť odstraňovania lignínu z biomasy sa sledovala prostredníctvom zmeny obsahu hlavných zložiek v pôvodnej surovine a v surovine po jednotlivých delignifikačných procesoch.

Výsledky a diskusia

Pred jednotlivými delignifikačnými procesmi sa stanovili hodnoty parametrov na pôvodných surovinách, na vzorke vlákien jednoročných rastlín (konopa siata).

Tab.1 Priemerné hodnoty parametrov stanovované na pôvodnej surovine

Vzorka	**Sušina(%)**	**Holocelulóza(%)**	**Klasonov lignin (%)**
Konopa siata	94,30±0,2	87,02±1,9	6,43±1,2

Ďalším krokom experimentu bolo sledovanie zmien hodnôt jednotlivých parametrov po aplikácii DES.

Tab.2 Kappa číslo, výťažok a obsah holocelulózy konopy siatej po delignifikácii

Vzorka	**Teplota a čas delignifikácie**	**Kappa číslo**	**Holocelulóza (%)**	**Výťažok (%)**
Konopa siata	100 ºC, 2 h	22,00±0,3	90,60±0,2	84,55
	100 ºC, 4h	21,50±0,5	90,78±0,2	84,28
Konopa siata	120 ºC, 2 h	16,27±0,5	90,32±0,9	90,62
	120 ºC, 4h	17,24±0,7	92,45±0,9	83,16
Konopa siata	140 ºC, 2 h	13,70±0,6	94,55±0,1	75,88
	140 ºC, 4h	14,52±0,8	94,87±0,1	72,50

Záver

Aplikáciou DES sa dosiahlo relatívne vysoké odstránenie lignínu a Kappa číslo po delignifikácii sa pohybovalo na úrovni 22-13,7, pričom výťažok buničiny bol v rozsahu 90,62-72,5%. Z výsledkov vyplýva, že systém kyselina mliečna/cholín chlorid bol schopný extrahovať vysoké množstvo lignínu. DES (kyselina mliečna/cholín chlorid) bolo účinným delignifikačným činidlom, pretože sa už po 2 hodinách a pri 140ºC dosiahlo relatívne nízke Kappa číslo 13,7 a výťažok 75,88%.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Slovenskou vedeckou grantovou agentúrou VEGA na základe zmluvy č. 1/0403/19.

Literatúra

[1] Jablonský, M.; Škulcová, A.; Kamenská, L.;Vrška, M.; Šima, J. Deep Eutectic Solvents: Fractionation of Wheat Straw. BioResources. **2015,** 10(4), 8039–8047.
[2] Sosa, F. H.; Dias, R. M.; da Costa Lopes, A. M.; Coutinho, J. A.; da Costa, M. C. Fast and efficient method to evaluate the potential of eutectic solvents to dissolve lignocellulosic components. Sustainability. **2020,** 12(8), 3358.
[3] Fernandes, C.; Melro, E.; Magalhães, S.; Alves, L.; Craveiro, R.; Filipe, A.; Medronho, B. New deep eutectic solvent assisted extraction of highly pure lignin from maritime pine sawdust (Pinus pinaster Ait.). International Journal of Biological Macromolecules. **2021,** 177, 294-305.

EXTRAKCIA BREZOVEJ KÔRY POMOCOU CHOLÍN CHLORIDU A KYSELINY MLIEČNEJ

Bc. Katarína Voleková, doc. Ing. Michal Jablonský, PhD.

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

kata.volekova@gmail.com

Úvod

Brezová kôra okrem celulózy, hemicelulózy a lignínu obsahuje aj určité množstvo bioaktívnych látok, ktoré je možné extrahovať, a ktoré pridávajú kôre na jej hodnote v rôznych priemyselných odvetviach [1]. Mnohé fytochemické výskumy rôznych druhov betúl ukázali, že obsahujú hlavne fenoly, flavonoidy, triesloviny, glykozidy a deriváty terpénov [2]. Fenoly sú aromatické zlúčeniny zaujímavé najmä pre svoje antioxidačné, protizápalové, protirakovinové či neuroochranné vlastnosti, a taktiež dokážu vychytávať voľné radikály [3]. Betulín je pentacyklický triterpén, ktorý sa nachádza v mnohých rastlinách, najmä v rôznych druhoch brezy. Výsledkom mnohých štúdií bolo zistenie, že betulín vykazuje rôzne biologické vlastnosti (antitumorové, antibakteriálne, antimikrobiálne či protizápalové) [4]. Kyselina betulínová je pentacyklická triterpénová kyselina, ktorá má mnoho vlastností prospešných pre ľudské telo, ako sú antibakteriálne, protizápalové, protidepresívne a antimikrobiálne vlastnosti [5].

Experimentálna časť

Rozpúšťadlo sa pripravilo zmiešaním cholín chloridu a kyseliny mliečnej v molárnom pomere 1:1, pri teplote 60°C počas 30 minút, pričom obsah vody v rozpúšťadle bol 5,4. Na extrakciu sme použili pomletú brezovú kôru (2 mm) a pomer rozpúšťadla k substrátu bol 1:10 (na 3 gramy kôry sme použili 30 ml rozpúšťadla). Na zabezpečenie konštantného miešania vzoriek sme použili skúmavkový rotátor, ktorý bol umiestnený v sušiarni pri teplote 60°C. Interval vyťahovania vzoriek bol 15 minút (čas extrakcie 30 až 180 min.). Extrakt sa prefiltroval cez fritu s pórovitosťou S2. Získaný extrakt sme do ďalšieho použitia uchovávali v uzatvorenej skúmavke na tmavom a chladnom mieste. Zvyšok kôry sme po filtrácii premyli s pol litrom čistej vody, aby sme zabezpečili dostatočné odstránenie extraktívnych látok.

Identifikáciu extraktívnych zlúčenín sme realizovali pomocou HPLC metódy na zariadení Agilent Technologies HPLC System. Mobilná fáza pozostávala z acetonitrilu a vody (85:15 v/v). Analýzu sme uskutočnili pri prietoku 1 ml/min. Teplotu kolóny sme udržiavali na 25 ° C a injekčný objem bol 20 µl. DAD (z ang. Diode-Array Detector) pracoval v rozsahu vlnových dĺžok 190 – 400 nm a detekčná vlnová dĺžka bola stanovená na 210 nm. Doba chodu bola stanovená na 20 min.

Celkový obsah polyfenolov v extraktoch sme stanoveli Folinovým-Ciocalteuovým testom. Do skúmavky sme pipetou preniesli 0,5 ml činidla a 0,5 ml extraktu. Po 3 minútach sme do skúmavky pridali 1,5 ml 20% roztoku uhličitanu sodného a destilovanej vody. Po miešaní sme nechali zmes inkubovať v uzavretej tmavej banke pri teplote miestnosti počas 120 minút a potom sme zaznamenali absorbanciu roztoku pri 765 nm. Celkový obsah polyfenolov v extraktoch sme stanovili pomocou kalibračnej krivky vyjadrenej ako ekvivalent kyseliny gálovej (GAE) v mg na 1 g suchej kôry.

Výsledky a diskusia

Na základe získaných výťažkov pohybujúcich sa v intervale 10,01 – 14,96% môžeme vidieť, že najmenší výťažok sme získali pri extrakcii trvajúcej 60 minút a najväčší bol pri extrakcii trvajúcej 180 minút. Taktiež sme zistili obsah vybraných dvoch triterpenoidov na množstvo suchej kôry, pričom obsah betulínu bol 0,4911 – 1,2169 mg/g suchej kôry a obsah kyseliny betulínovej pri 60°C bol v rozsahu 0,1063 – 0,2244 mg/g suchej kôry. Extrakcia brezovej kôry pomocou daného rozpúšťadla vedie k tvorbe farebných extraktov a rozsah farebnosti extraktov bol od ružovej po tmavočervenú. Obsah polyfenolov v extraktoch sme vyjadrili ako ekvivalent kyseliny gálovej a určili sme ho vo vzťahu k suchej kôre ako aj k extraktu. V závislosti od času extrakcie sa celkový obsah polyfenolov pohyboval od 17,6 – 47,0 mg GAE/g suchej kôry a od 174,2 – 298,4 mg GAE/100 g extraktu.

Záver

Cieľom tejto práce bola extrakcia brezovej kôry použitím prírodného rozpúšťadla. Našou úlohou bolo sledovať vplyv času na množstvo vyextrahovaných látok pri konštantnej teplote 60°C. Na extrakciu sme použili rozpúšťadlo v zložení cholín chlorid a kyselina mliečna v molárnom pomere 1:1. Na základe získaných výťažkov extraktívnych látok sme určili účinnosť extrakcie. Tá sa pohybovala v rozmedzí 10,01 – 14,96%. Taktiež sme určili obsah betulínu (0,4911 – 1,2169 mg betulínu/g suchej kôry), kyseliny betulínovej (0,1063 – 0,2244 mg kyseliny betulínovej /g suchej kôry a polyfenolov v získaných extraktoch (18,6 – 47,0 mg GAE/g suchej kôry). V posledných rokoch narastá záujem o výskum a využitie hlbokoeutektických rozpúšťadiel pri získavaní látok, nakoľko predstavujú vhodnú alternatívu oproti konvenčným organickým rozpúšťadlám z ekonomického aj environmentálneho hľadiska [6]. Táto výhoda sa odráža najmä pri ich jednoduchej príprave, ľahkej dostupnosti jednotlivých zložiek, nízkym nákladom či ľahkému skladovaniu [7-9].

Poďakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: „Strategický výskum v oblasti SMART monitoringu, liečby a preventívnej ochrany pred koronavírusom (SARS-CoV-2)", Kód ITMS2014+: NFP313011ASS8, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“

Literatúra:

[1] Blondeau, D., St-Pierre, A., Bourdeau, N., Bley, J., Lajeunesse, A., Desgagné-Penix, I. MicrobiologyOpen. **2019**, 9(5).
[2] Demirci, B., Paper, D. H., Demirci, F., Can Başer, K. H., Franz, G. Evidence-based Complementary and alternative medicine. **2004**, 1(3), 301-303.
[3] Lu, W., Liu, S. Biomass Conversion and Biorefinery. **2020**, 1-14.
[4] Jonnalagadda, S. C., Suman, P., Morgan, D. C., Seay, J. N. Studies in Natural Products Chemistry. **2017**, 53, 45-84.
[5] Ferreira R., Garcia H., Sousa A., Freire S., Silvestre A., Kunz W., Rebelo L., Pereira, C. RSC Advances. **2013**, 3(44), 21285 - 21288.
[6] Jablonský, M., Kreps, F., Ház, A., Šima, J., Jablonský, J. BioResources. **2021**, 16(3), 4667-4670.
[7] Lanjekar, K. J., Rathod, V. K. Process Biochemistry. **2020**, 102, 22-32.
[8] Jablonský, M., Šima, J. Crystals. **2020**, 10(9), 800.
[9] Jablonský, M., Šima, J. Deep eutectic solvents in biomass valorization. Spektrum STU: Bratislava, Slovakia, **2019**, s.176.

PRÍPRAVA LIGNÍNU PRE ENERGETICKÉ ZHODNOTENIE BIOMASY

Dominika Rudinská, Ing. Richard Nadányi

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

xrudinska@stuba.sk

ÚVOD

Lignín je jedna z troch hlavných zložiek dreva a zároveň je to druhý najrozšírenejší biopolymér na Zemi. Lignín ako taký je komplexná, heterogénna štruktúra čiastočne rozvetveného polyméru a je syntetizovaný z troch hlavných fenylpropánových jednotiek, nazývaných monolignoly. Štruktúra lignínu ho predurčuje na použitie v priemysle ako zdroj energie alebo ako náhrada fosílnych surovín pri výrobe rôznych chemikálii, ako napr. BTX frakcia (benzén, toluén, xylén) alebo rôzne fenoly. Výhoda lignínu oproti použitiu ropy je fakt, že sa jedná o obnoviteľný zdroj energie[1].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Prvým krokom experimentálnej časti práce bolo zrážanie lignínu z látky pochádzajúcej z okyslenia čierneho lúhu pomocou oxidu uhličitého, tiež známej ako *alkali lignín*. Alkali lignín bol okyslený na vopred určené pH, podľa plánovaného experimentu. Druhým meneným faktorom bola teplota a sledovanými parametrami boli výťažok lignínu, počet OH skupín, počet CH_3O skupín a molekulová hmotnosť. Plánovaný experiment je štatistická funkcia slúžiaca na sledovanie vplyvu zmeny rôznych faktorov na výsledné parametre.

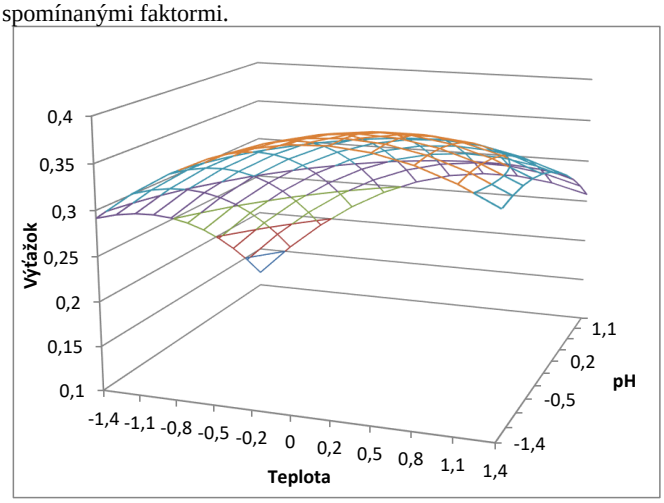
Po úplnom vyzrážaní bol lignín prefiltrovaný pomocou Büchnerovho lievika. Následne bol premývaný pomocou horúcej vody aby bola odstránená zvyšková kyselina zo štruktúry lignínu, ktorá spôsobuje degradáciu materiálu. Nesprávne premytie má za následok hydrolýzu (zuhoľnatenie) lignínu, čo vedie ku zmenu vlastností a štruktúry lignínu a jeho ďalšiu nepoužiteľnosť v experimentoch. Prefiltrovaný lignín bol následne vysušený pomocou lyofilizátora.

Po dosiahnutí konštantnej hmotnosti bola vykonaná UV-VIS spektroskopia a elementárna analýza zameraná na detekciu prvkov C, H, N, S. Príprava vzorky na UV-VIS analýzu prebiehala nasledovne: vzorku bolo nutné rozpustiť v dioxáne a 0,2 M roztoku NaOH. Roztok bol následne zriedený pufrovacím roztokom s pH = 6. Tento postup poskytol konštantnú koncentráciu lignínu. UV-VIS spektrá boli zaznamenané na spektrometri v absorpčnej oblasti 200 nm – 450 nm. Cieľom merania bolo preskúmať štruktúru lignínu z pohľadu zastúpenia OH skupín. Elementárna analýza bola uskutočnená s cieľom doplniť informácie k UV-VIS analýze z pohľadu zastúpenia prvkov (C, H, N, S)[2,3].

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe literárnej rešerše a našej predchádzajúcej práce bol plánovaný experiment uskutočnený v rozmedzí pH 2 – 4,5 a v rozmedzí teplôt 25 °C – 80 °C. Výťažky plánovaného experimentu sa pohybovali v rozmedzí 20 % – 45 %. Na Obr. 1 môžeme pozorovať graf závislosti

výťažku purifikácie lignínu od pH a teploty. V grafe môžeme vidieť, že existuje závislosť medzi spomínanými faktormi.



Obr. 1 Graf závislosti výťažku od pH a teploty počas purifikácie.

Získané spektrá z UV-VIS spektroskopie boli následne porovnávané s výsledkami z NIR, ktorou boli stanovované OH skupiny, CH_3O skupiny a molekulová hmotnosť. Vďaka výsledkom z merania by sme boli schopný sledovať ako dochádza k zmene počtu jednotlivých prvkov v závislosti od zmeny faktorov plánovaného experimentu. V sledovaných OH skupinách sa nachádza prvok (H), ktorý je možné priamo detegovať pomocou elementárnej analýzy, vďaka čomu môžeme nájsť koreláciu medzi počtom OH skupín a zastúpením vodíka, prípadne ostatných prvkov. Získané informácie prinášajú poznatky o štruktúre ako aj o účinnosti procesov pri rôznych teplotách a pH.

ZÁVER

Lignín má vysoký potenciál ako surovina, ktorá už v niektorých prípadoch nahrádza fosílne zdroje. V budúcnosti by lignín mohol mať dôležitú úlohu v chemickom priemysle pri prechode z fosílnych zdrojov surovín na obnoviteľné zdroje. Z našej práce vyplýva, že existuje závislosť medzi teplotou a pH pri izolácii lignínu a jeho výslednými vlastnosťami. Veľmi dôležitou vlastnosťou lignínu je zastúpenie hydroxylových skupín. Z pohľadu organickej chémie sa jedná o dobre odstupujúce substitučné skupiny, takže vyšší obsah OH skupín by mohol viesť k jednoduchšej modifikácii. Substitúciou OH skupín by sme mali byť schopný upraviť vlastnosti lignínu tak, aby bol jednoduchšie aplikovateľný do rôznych polymérnych matríc, zvýšiť jeho hydrofobicitu, prípadne docieliť povrchové vlastnosti znižujúce trenie pri výrobe energeticky využívaných kompozitov, ako napr. peliet.

LITERATÚRA

(1) Zakzeski, J.; Bruijnincx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (6), 3552–3599. https://doi.org/10.1021/cr900354u.

(2) Jablonský, M.; Kočiš, J.; Ház, A.; Šima, J. Characterization and Comparison by UV Spectroscopy of Precipitated Lignins and Commercial Lignosulfonates. *Cellul. Chem. Technol.* **2015**, *49* (3–4), 267–274.

(3) Gärtner, A.; Gellerstedt, G.; Tamminen, T. Determination of Phenolic Hydroxyl Groups in Residual Lignin Using a Modified UV-Method. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1999**, *14* (2), 163–170. https://doi.org/10.3183/npprj-1999-14-02-p163-170.

ENERGETICKÁ HODNOTA ODPADOV Z BIOMASY

Lucia Mencáková, Anton Lisý, 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

xmencakoval@stuba.sk

Úvod

Približne tretina celosvetovej produkcie potravín (cca 1,3 miliardy ton) je nevyužitá, v dôsledku čoho vzniká veľké množstvo odpadu [1]. Tento trend nehovorí len o plytvaní jedla, ale taktiež sa jedná o stratu energie, pôdy alebo vody. Jedným z najpopulárnejších nápojov na celosvetovej úrovni je práve káva, ktorej spotreba za obdobie 2020/2021 sa približuje 166,63 miliónom 60 kg vriec kávy [2]. Väčšina kávového zvyšku (tzv. gruntu) nenájde po konzumácii kávového nápoja ďalšie uplatnenie a stáva sa z neho nadbytočný odpad, ktorý by mohol mať využiteľný potenciál pri ukladaní a získavaní energie. V práci sme sa zamerali aj na možnosť využitia iných vybraných potravinových odpadov z domácnosti, ako sú šupky, semiačka, výlisky, zrná ovocia a poľnohospodárskych plodín alebo zvyšok po vylúhovaní čaju, ktoré taktiež predstavujú značnú časť odpadu. Výskum bol zameraný na energetické zhodnotenie nevyužívaného bioodpadu.

Experimentálna časť

Vzorky pozostávali z použitých potravinových zvyškov – šupky rakytníka, jablka a citrusov; semiačka rakytníka a slnečnice; výlisky hrozna a slnečnice; zrná repky olejky; zvyšok mletej kávy a sypaného čaju po vylúhovaní. Tie boli tuhého skupenstva, pričom boli vysušené v sušiarni pri teplote 105 °C alebo v lyofilizátore, v závislosti od povahy vzorky, do konštantnej hmotnosti. Získali sme približne 15 g každej vzorky. Ďalej boli mechanicky spracované na rovnakú veľkosť frakcie ≥ 2 mm pomocou mletia na zariadení POLYMIX PX-MFC 90 D pri frekvencii otáčok 5 000. Týmto postupom sa zabezpečilo dosiahnutie potrebnej homogenity vzoriek.

Na meranie tepla zo spaľovania, potrebného na určenie výhrevnosti rastlinných vzoriek, sme použili kalorimetrickú bombu FTT. Proces spaľovania sa uskutočňoval v atmosfére kyslíka v nádobe s konštantným objemom, odolávajúcej vysokým hodnotám tlaku a ktorá je umiestnená v miešanom vodnom kúpeli a taktiež je ponorená do vonkajšieho vodného kúpeľa. Spaľovacie teplo, ktoré sa uvoľnilo pri spálení vzorky so špecifickou hmotnosťou, sa vypočítalo na základe detegovania zmeny teploty, pričom sa zohľadnili aj tepelné straty. Kalorimetrické meranie sme uskutočňovali trikrát pre každú vzorku s návažkom 20 – 30 mg.

Percentuálne zastúpenie dusíka, uhlíka, vodíka a síry sme stanovili elementárnou analýzou na prístroji Elementar Vario MACROcube. Kalibrácia prístroja sa štandardne vykonala pomocou sulfonilamidu a použili sme modul CHNS s teplotou spaľovacej trubice 1 150 °C a redukčnej trubice 850 °C, tlakom 0,125 MP, v atmosfére vysokočistého hélia a v kyslíkovej spaľovacej atmosfére. Návažky vzoriek sa pohybovali okolo 20 mg a pre každú sa spravili tri analýzy.

Výsledky a diskusia

Získané výsledky z kalorimetrického merania vzoriek sa pohybovali v intervale 15 – 30 kJ/g. Z hľadiska energetickej využiteľnosti sú tieto hodnoty značne menšie než spaľovacie teplo dôležitej

nerastnej suroviny a ekonomickej komodity, ropy (42 – 47 kJ/g), ale možno ich prirovnať ku energetickým surovinám ako je drevo (16,2 kJ/g), rašelina (17,0 kJ/g), metanol (23,0 kJ/g), drevné uhlie (29,6 kJ/g) alebo etanol (29,7 kJ/g). Taktiež získané hodnoty sú porovnateľné s hodnotou pre lignín (22,2 – 28,5 kJ/g), ktorý má vysoký potenciál využívania ako alternatívneho zdroja energie [3, 4]. Pre energetický potenciál vzorky má špeciálne zastúpenie obsah vodíka a uhlíka, ktoré boli v rozsahu 6,08 – 8,79 % a 38,92 – 60,56 % v uvedenom poradí. Pre relevantnosť získaných údajov a zistenie vhodnosti rastlinných vzoriek ako možných energetických surovín je dôležitý aj obsah kyslíka a popola, avšak, stanovenie kyslíka na dostupných zariadeniach s požadovanou presnosťou nie je možné. Z toho dôvodu sa kládol väčší dôraz na pomer C/H.

Nadobudnuté výsledky prinášajú informácie o možnostiach ďalšieho zhodnocovania potravinárskej suroviny za predpokladu, že už nemá žiadne iné nutričné alebo krmne využitie. Zo získaných dát je možné vytvoriť rovnicu na predikciu nami nameraných hodnôt tak, aby v prípade rýchleho zhodnotenia možností aplikácie suroviny nebolo potrebné zložité stanovovanie jednotlivých parametrov [5, 6].

Tab. č. 1: Získané hodnoty spalných tepiel H_i a percentuálne zastúpenie N, C, H, S vo vzorkách.

Vzorka	**H_i (kJ/g)**	**N (%)**	**C (%)**	**H (%)**	**S (%)**
Rakytníkové šupky	22,11	2,62	52,15	7,10	0,18
Rakytníkové šupky a semiačka	21,82	5,02	49,81	6,85	0,21
Hroznové výlisky	17,92	2,05	45,85	6,20	0,09
Jablčné šupky	18,98	0,62	46,84	6,29	0,01
Slnečnicové semiačka	18,08	4,17	44,14	6,08	0,20
Slnečnicové výlisky	21,33	3,87	49,48	6,84	0,19
Repka olejka	27,27	3,59	60,56	8,79	0,32
Zvyšok kávy	22,79	2,45	55,02	7,17	0,36
Vylúhovaný čaj	20,07	1,50	50,94	6,40	0,08
Citrus	16,63	1,25	38,92	6,63	0,11

Záver

Cieľom práce bol výber vhodných a dostupných vzoriek, ich homogenizácia, stanovenie spalného tepla, výhrevnosti a energetickej hodnoty odpadov z biomasy, ktoré predstavujú potenciálne obnoviteľné energetické suroviny s priemyselným využitím. Ich využívanie by nebolo prínosným len z hľadiska energie, ale aj ekologického pohľadu na šetrenie zdrojov a ich opätovného využívania. Ďalším cieľom bolo vytvorenie rovnice predikcie meraných parametrov pre príbuzné lignocelulózové/potravinárske materiály.

Literatúra

[1] https://www.unep.org/thinkeatsave/get-informed/worldwide-food-waste (cit. 22.10. 2021).

[2] https://www.statista.com/statistics/292595/global-coffee-consumption/ (cit. 29.10. 2021).

[3] https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html(cit. 22.10.2021).

[4] Demirbas, A. Energy Sources, Part A, **2017**, 39, 592–598.

[5] Maksimuk, Y.; Antonava, Z.; Krouk, V.; Korsakova, A.; Kursevich, V. Fuel, **2020**, 263, 116727.

[6] Friedl, A.; Padouvas, E.; Rotter, H.; Varmuza, K. Anal. Chimica Acta, **2005**, 544, 191–198.

EXTRAKCIA BIOLOGICKY ÚČINNÝCH LÁTOK Z DREVENEJ KÔRY

Marek Kalanin, Anton Lisý

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva celulózy a papiera, Radlinského 2101/9, 812 37 Bratislava

xkalaninm@stuba.sk

Úvod

Drevená kôra sa v drevospracujúcom priemysle považuje za odpadovú surovinu, ktorá sa spaľuje a energeticky zhodnocuje. Avšak drevená kôra má pomerne vysoké zastúpenie extraktívnych látok, ktoré majú vysoký potenciál vo farmácii, potravinárstve a iných odvetviach priemyslu.

Našim primárnym zámerom je extrakcia betulínu, triterpenoidu zastúpeného v kôre stromov rodu breza (*Betula*). Zastúpenie betulínu vo vrchnej časti brezovej kôry môže dosahovať hodnoty až 30% hmotnostných na suchej suroviny.[1] Betulín má veľké využitie v kozmetike ale slúži aj ako prekurzor na výrobu kyseliny betulínovej, u ktorej boli dokázané proti nádorové a protizápalové účinky.[2] Dlhotrvajúce výskumy skúmajúce látky s účinkami proti HIV vírusu z prírodných zdrojov ukázali, že kyselina betulínová a betulín, dve prírodne sa vyskytujúce lupánové triterpény, ukázali sľubnú aktivitu proti HIV vírusom s vyhovujúcou štruktúrou.[3]

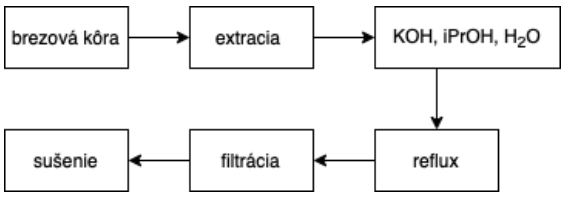
Experimentálna časť

Vstupujúcou surovinou bola celková brezová kôra. Celkovú brezovú kôru sme si zvolili ako vstupujúcu surovinu z dôvodu simulovania podmienok v priemysle. Ako rozpúšťadlo sme si zvolili etylacetát (EtOAc)[2] a následne sme extrakciu uskutočňovali dvoma spôsobmi. Jedným bola extrakcia pomocou soxhletovej aparatúry a druhým spôsobom bolo využitie metódy zrýchlenej rozpúšťadlovej extrakcie (ASE), na ktorú sme využili prístroj Thermo Scientific™ Dionex ASE 350.

Soxhletovú extrakciu sme uskutočňovali pomocou 99,7% EtOAc. Ako druhé rozpúšťadlo sme si zvolili zmes vody a EtOAc v pomere 1:4. Obidva sme extrahovali 6 hodín.

Pomocou metódy ASE sme extrahovali pomocou EtOAc pri teplotách 50ºC, 80ºC a 110ºC.

Zo získaných extraktov sme izolovali betulín pridaním hydroxidu draselného, izopropylalkoholu a vody. Následne sme túto zmes refluxovali na vodnom kúpeli 2 hodiny a nechali ochladiť na laboratórnu teplotu. Izolovaný produkt sme odfiltrovali cez Büchnerov lievik a nechali vysušiť pri teplote 60 ºC.[2]



Obrázok 1: Schéma postupu experimentu

Výsledky a diskusia

Metódou soxhletovej extrakcie sme uskutočnili dva experimenty pri použití 97% EtOAc, pri ktorých sme získali výťažok v 0,64% a 1,70%. Pri prvom experimente sme na reflux použili ohrevné hniezdo, ktorého vysoká teplota spôsobila termickú degradáciu produktu a následne straty. V ďalších pokusoch sme zamenili spôsob ohrevu pri refluxovaní za vodný kúpeľ. Pri použití zmesi EtOAc a vody ako rozpúšťadla sa ukázala extrakcia ako najúčinnejšia, keďže náš výťažok činil 2,41% hmotnostných vzhľadom na vstupujúcu suchú surovinu.

Využitím metódy ASE, pri ktorej sme extrahovali pri teplotách 50 ºC, 80 ºC a 110 ºC sme získali výťažky 0,54% (50 ºC), 0,72% (80 ºC) a 0,62% (110 ºC) hmotnostných vzhľadom na suchú vstupujúcu surovinu.

Záver

Podľa našich výsledkov môžeme konštatovať, že najvhodnejšia metóda z našich pokusov sa ukázala soxhletova extrakcia, pri ktorej sme využili ako rozpúšťadlo zmes vody a EtOAc v pomere 1:4. Vzhľadom ale na časovú náročnosť soxhletovej extrakcie je motiváciou do ďalšieho výskumu zopakovať pokusy pomocou metódy ASE so zmesou EtOAc a vody v rôznych pomeroch.

Literatúra

(1) Fridén, M. E.; Jumaah, F.; Gustavsson, C.; Enmark, M.; Fornstedt, T.; Turner, C.; Sjöberg, P. J. R.; Samuelsson, J. Evaluation and Analysis of Environmentally Sustainable Methodologies for Extraction of Betulin from Birch Bark with a Focus on Industrial Feasibility. *Green Chemistry* **2016**, *18* (2), 516–523. https://doi.org/10.1039/c5gc00519a.

(2) Grazhdannikov, A. E.; Kornaukhova, L. M.; Rodionov, V. I.; Pankrushina, N. A.; Shults, E. E.; Fabiano-Tixier, A. S.; Popov, S. A.; Chemat, F. Selecting a Green Strategy on Extraction of Birch Bark and Isolation of Pure Betulin Using Monoterpenes. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2018**, *6* (5), 6281–6288. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00086.

(3) Zhao, Y.; Chen, C. H.; Morris-Natschke, S. L.; Lee, K. H. Design, Synthesis, and Structure Activity Relationship Analysis of New Betulinic Acid Derivatives as Potent HIV Inhibitors. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2021**, *215*. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2021.113287.

ANALYSIS AND CHEMICAL MODIFICATION OF LIGNIN STRUCTURE

Anton Lisý, Richard Nadányi, Zuzana Dyrčíková

Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Institute of Natural and Synthetic Polymers, Department of Wood, Pulp and Paper, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

anton.lisy@stuba.sk

Introduction

Lignin is the second most abundant renewable natural polymer on earth. The global yearly increase in the mass of lignin mass is estimated to be 6.10^{14} tons. Naturally, not all lignin will be available for industrial use. However, the main application of lignin is burning with aim of producing heat and energy. The main problem with the industrial application of lignin is heterogeneity[1].

The structure of lignin is composed of three monolignols, derivates of cinnamyl alcohol, which are connected through seven different bonds, including alkyl and ether, in the form of spatial web-like structure. Different ratios between the monolignol content and the bond content are observed in lignins from different sources. These ratios depend on many factors, including plant species, conditions during growth, age of the plant, and others[1].

Industrial separation of lignin from ligno-cellulosic biomass also adds another factor to the heterogeneity of lignin. Based on different delignification approaches, properties like molar mass, polydispersity, purity, and solubility are influenced. Current applications of lignin in industry are mostly limited by this factor.

Under controlled conditions of precipitation and purification, mild depolymerization can be achieved. This depolymerization can be supplemented with other processes, such as depolymerization with carbon dioxide under supercritical conditions. This mild depolymerization may be beneficial in terms of subsequent chemical modification of the lignin structure. These modifications can be aimed at carboxylic, methoxy, aromatic or hydroxyl groups. This structure modification coupled with depolymerization may improve the overall application of lignin and, in effect, increase its value[1,2].

Experiment

In our experiment, two different lignins were used. The first lignin was obtained by precipitating black liquor, produced by the soda pulping process from annual plants. Precipitation was realized with addition of sulphuric acid until the desired pH was reached. The second lignin was obtained by press filtering a mildly acidic black liquor, with subsequent purification, due to the high content of impurities. This purification was realized by acidification of this lignin with sulfuric acid at increased temperatures.

In the next step, prepared samples were subjected to analysis of yield, ash content, elemental analysis, IR spectroscopy, and thermogravimetry. The second lignin was selected, and series of chemical modifications were realized, including acetylation, maleation, and metakrylation.

The acetylation of the samples was realized by adding 10 g of lignin sample to a 20 ml mixture of acetic anhydride and pyridine, in 1:1 volumetric ratio, for the duration of specific time (1, 3, 6, 12, or 24 h) while the specific temperature was maintained (60 °C, 90 °C or 110 °C). The product was washed with ethanol, toluene, and chloroform and dried by lyophilization.

The maleation of the samples was carried out by melting 30 grams of maleinanhydride at 100 °C and subsequent addition of 30 grams of lignin with 0,3 grams of triphenyl antimony, for a duration of three, five or seven hours, while constant agitation and a temperature of 100 °C was maintained. The product was washed with acetone and dried at 60 °C for 48 hours.

Methacrylation was performed by dissolving 10 grams of lignin in 150 ml of DMF at 80 °C. After dissolution, prepared HEMA-Im and triethylamine catalyst were added. The mixture was agitated at 80 °C for 5 hours. After this time, the product was precipitated by waterless ethyl ether and separated by filtration. Subsequent drying by lyophilization was applied to obtain a totally dry product.

Modified lignin samples were analysed by FT-IR and UV-Vis spectrometry. The Thermo Nicolet NEXUS 470 FT-IR spectrometer was used in range of wavenumbers from 4000 to 400 cm^{-1} to analyze prepared KBr – Lignin tablets. UV-Vis spectra were obtained as difference between pH ~ 6 buffer solution and 0,2 M NaOH solution, where lignin concentration was approximately 0,04 g/L. This allows calculation of non-conjugated and conjugated phenolic structures with calculation of the total amount of phenolic hydroxyl groups[3].

Results and Discussion

The precipitation of lignin was performed as planed experiment. Due to problems appearing during filtration, the whole experiment was repeated, and the quality of black liquor appeared to be the source of error. This is the reason why a secondary source of lignin was used after its quality and purity was obtained. The results were not discarded as they may clarify some problems with lignin precipitation.

The results of the modification point toward successful modification. The yield of modified lignin after drying was always higher than the original amount, but different weight increments between modifications were observed. On the basis of UV-vis analysis, a reduction in the content of hydroxyl groups can be observed. FT-IR analysis points also towards reduction of the hydroxylic group content and change in the content of other groups content, however, due to interference of the said structures, proving or calculating this change is impossible.

Conclusion

The actual precipitation of lignin was unsuccessful because of the low quality of black liquor. A second source of lignin was obtained, and lignin was purified and used for modifications. The results of modified lignin analysis point to successful method of analysis, and the successful chemical structure modification. Further experiments and analysis are required and will allow a better understanding of the modification of the lignin structure and possible applications in the future.

References

(1) Klett, A. S. Purification , Fractionation , and Characterization of Lignin from Kraft Black Liquor for Use as a Renewable Biomaterial, Clemson University, 2017.

(2) Gosselink, R. J. A.; Teunissen, W.; van Dam, J. E. G.; de Jong, E.; Gellerstedt, G.; Scott, E. L.; Sanders, J. P. M. Lignin Depolymerisation in Supercritical Carbon Dioxide/Acetone/Water Fluid for the Production of Aromatic Chemicals. *Bioresour. Technol.* **2012**, *106*, 173–177. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.121.

(3) Jablonský, M.; Kočiš, J.; Ház, A.; Šima, J. Characterization and Comparison by UV Spectroscopy of Precipitated Lignins and Commercial Lignosulfonates. *Cellul. Chem. Technol.* **2015**, *49* (3–4), 267–274.

ŠTÚDIUM BIOLOGICKÉHO ÚČINKU LÁTOK ZÍSKANÝCH EXTRAKCIOU SMREKOVEJ KÔRY

Dominika Smatanová, Richard Nadányi

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

dominika.smatanova1999@gmail.com

Úvod

Rastlinné sekundárne metabolity, fytochemikálie, delíme na niekoľko skupín, medzi ktoré patria fenolové a polyfenolové zlúčeniny, alkaloidy, terpenoidy a fytosteroly. Sú to prirodzene sa vyskytujúce látky, ktoré poskytujú rastlinám farbu, arómu a chuť, chránia ich pred chorobami a poškodením. Práve pre ich vplyv na ľudské zdravie sa o tieto látky prejavuje veľký záujem [1], [2], [3]. V tejto práci sme sa venovali teoretickému skúmaniu biologických účinkov takýchto látok získaných zo smrekovej kôry. V experimentálnej časti sme stanovili látky zo smrekovej kôry pomocou extrakčných techník.

Experimentálna časť

Látky zo smrekovej kôry sme extrahovali Soxhletovou extrakciou s použitím izopropanolu a n-butanolu v objemoch 300 mL. Extrakcia prebiehala po dobu 6 hodín, dĺžka jedného cyklu trvala priemerne 10 minút. Extrakty sme zakoncentrovali.

Ako ďalšiu metódu na extrakciu látok zo smrekovej kôry sme použili metódu ASE v 33 ml celách pri teplotách 40°C, 80°C a 120°C, pričom čas výhrevu bol 5 minút, statický čas 5 minút, počet cyklov bol 3, čistenie 120 s a premývací objem 50 %.

Identifikácia sa uskutočnila pomocou GC/MS (*Agilent Technologies 7890A*). Separácia látok sa uskutočnila na kapilárnej kolóne HP-5MS. Koniec kapilárnej kolóny bol spojený s hmotnostným spektrometrom *MS Agilent Technologies model 5975C* s elektrónovým ionizátorom (70eV) a kvadrupólovým analyzátorom. Zlúčeniny boli identifikované na základe zhody s knižnicou hmotnostných spektier NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

Výsledky a diskusia

Vo výsledkoch sme porovnali výťažky zvolených metód extrakcie a výťažky jednotlivých rozpúšťadiel vo zvolených metódach. Tie sú uvedené v tabuľke číslach 1 a 2.

Tabuľka č. 1: Výťažky pre Soxhletovu extrakciu za použitia jednotlivých rozpúšťadiel

Rozpúšťadlo	Polarita	Výťažok (%)
izopropanol	**polárne**	**9,32**
n-butanol	**polárne**	**3,25**

Pri porovnaní môžeme pozorovať vyššie výťažky pri Soxhletovej extrakcii. Pri metóde ASE môžeme sledovať, ako sa s rastúcou teplotou extrakcie zvyšoval jej výťažok. Na základe výsledkov môžeme hodnotiť, že izopropanol je účinnejším rozpúšťadlom ako n-butanol.

Tabuľka č. 2: Tabuľka č. 1: Výťažky pre ASE za použitia jednotlivých rozpúšťadiel

Rozpúšťadlo	Polarita	Teplota (°C)	Výťažok (%)	Smerodajná odchýlka
izopropanol	polárne	40	2,68	0,14
		80	2,82	0,06
		120	3,81	0,26
n-butanol	polárne	40	1,52	0,17
		80	2,12	0,22
		120	2,98	0,03

Taktiež sme na teoretickej rovine skúmali biologické účinky terpénov a terpenoidov. Majú antioxidačné, chemopreventívne, protirakovinové, antimikrobiálne, antifungálne, antiparazitické, antivirálne, antialergické, antispazmodické, antihyperglykemické, protivredové, antimaláriové, protizápalové, imunomodulárne, neuroprotektívne a potenciálne hepato a gastroptotektívne vlastnosti. Ich trasndermálne dráhy môžu predstavovať vhodnejšiu alternatívnu cestu pre podávanie a vedenie liekov [3], [4], [5], [6], [7].

Záver

V tejto práci sme sa venovali biologickému účinku látok získaných zo smrekovej kôry. Na ich izolovanie sme použili Soxhletovu extrakciu a metódu ASE a polárne rozpúšťadla izopropanol a n-butanol.Stanovenie látok sme uskutočnili pomocou GC/MS. Ďalej sme sa venovali teoretickému štúdiu látok, ktoré je možné takýmto postupom získať. Tieto prírodné látky majú so svojimi širokospektrálnymi účinkami veľký potenciál pri riešení medicínskych problémov, na ktoré liečba chýba alebo jestvujúca liečba je nepostačujúca.

Literatúra

[1] Stalmach, A., Polyphenols in Human Health and Disease, **2013**, Vol. 1, 561–576
[2] Bayir, A. G.; Kiziltan, H. S.; Kocyigit, A., Diet. Interv. Gastrointest. Dis. Foods, Nutr. Diet. Suppl., **2019**, 3–18
[3] Koche, D.; Shirsat, R.; Kawale, M. Hislopia J. **2016**, *9* (1), 2016
[4] Gonzalez-Burgos, E.; Gomez-Serranillos, M., P., Curr. Med. Chem. **2012**, 19 (31), 5319–5341
[5] Kiyama, R., European Journal of Pharmacology., **2017**, 405–415
[6] Paduch, R.; Kandefer-Szerszeń, M.; Trytek, M.; Fiedurek, J., Arch. Immunol. Ther. Exp. (Warsz), **2007**, *55* (5), 315–327
[7] Song, J. X.; Sze, S. C. W.; Ng, T. B.; Lee, C. K. F.; Leung, G. P. H.; Shaw, P. C.; Tong, Y.; Zhang, Y. B., Journal of Ethnopharmacology, **2012**, 698–711

VPLYV LIGNÍNU NA PRIEBEH SIEŤOVANIA A VLASTNOSTI KAUČUKOVÝCH ZMESÍ NA BÁZE NBR

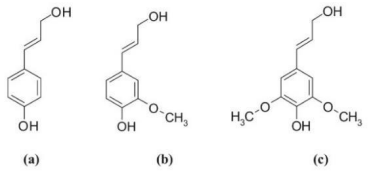
Michaela Džuganová, Ján Kruželák, Klaudia Hložeková

Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xdzuganova@stuba.sk

Úvod

Vývoj polymérnych materiálov z obnoviteľných zdrojov surovín prebiehajúci už od polovice 19. storočia bol výrazne spomalený vzostupom petrochemického priemyslu. V súčasnosti ekonomické a enviromentálne problémy vyvolávajú obavy zo závislosti na fosílnych zdrojoch, čo dláždi cestu pre návrat použitia obnoviteľných surovín. Elastoméry patria medzi materiály, ktoré najviac ovplyvnili technologický rozvoj. Spolu s vulkanizačnými systémami je použitie stužujúcich plnív hlavným prostriedkom pre zlepšenie vlastností elastomérnych matríc. Najpoužívanejším stužujúcim plnivom sú sadze, avšak ich výroba je zaťažená značnou uhlíkovou stopou. Vo výskume nahradenia sadzí ako plniva do gumárenskej zmesi inou, prírodnou a hlavne obnoviteľnou alternatívou zaujal pozornosť lignín. Lignín je po celulóze druhým najrozšírenejším obnoviteľným prírodným polymérom na zemi. Je to prevažne konštrukčný materiál, ktorý vzniká biosyntézou v rastlinách z troch fenylpropánových jednotiek (obrázok 1). Počas procesu lignifikácie sú tieto jednotky vzájomne spájané radikálovou reakciou za vzniku trojrozmernej siete, v ktorej približne 50% väzieb tvorí β-O-4 éterová väzba. [1][2][3]



Obrázok 1: prekurzory lignínu (a) p-kumaryl alkohol (4-hydroxyfenyl) (b) koniferyl alkohol (guaiacyl) (c) sinapyl alkohol (syringyl)

Po celom svete drevo-spracujúci chemický priemysel produkuje približne 50 miliónov ton lignínu ročne ako vedľajší produkt, ktorý je považovaný za odpadový materiál a z neho až 98% je okamžite spálené pre poskytovanie tepla a energie pre produkciu celulózy. Takýto lignín ale ponúka veľké množstvo výhod. Vysoký obsah uhlíka, mechanické vlastnosti na základe prítomnosti aromatických jadier, dobrá stabilita, dobré viskoelastické a reologické charakteristiky a možnosť chemickej úpravy z neho robia výborného kandidáta na použitie ako stužujúce plnivo pre výrobu polymérnych kompozitov.[4][5]

Experimentálna časť

Cieľom práce bolo pripraviť kaučukové zmesi na báze butadién-akrylonitrilového kaučuku (NBR) s prídavkom 0-60 dsk lignínu (s krokom 10 dsk) a s využitím (i) sírneho vulkanizačného systému (ii) organického peroxidu a (iii) kombináciou organického peroxidu a kovulkanizačného činidla.

Na prípravu kaučukových zmesi sa použilo hnetacie zariadenie Brabender, v ktorom boli zmesi miešané v dvoch stupňoch pri teplote 90°C. V prvom stupni sa pridali ku kaučukovej matrici plnivo, prípadne aktivátory vulkanizácie a v druhom stupni vulkanizačný systém. Po prvom aj druhom stupni miešania bol použitý dvojvalec na tvarovanie zmesi do formy pásov. Následne boli merané vulkanizačné krivky pomocou oscilačného reometra MDR 2000, z ktorých sa určil optimálny čas vulkanizácie. Zmesi sa vulkanizovali v laboratórnom dolnotlakovom hydraulickom lise FONTIJNE pri teplote 170°C.

Po príprave vulkanizátov sa stanovovali nasledovné charakteristiky :

1. Sieťová hustota vulkanizátov
2. Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov

Zmes obsahujúca sírny vulkanizačný systém bola neskôr termooxidačne starnutá pri 70 a 100°C po dobu 168 hodín. Následne bola opäť stanovovaná sieťová hustota a FMV starnutých vulkanizátov.

Záver

Výsledky získané z predkladanej práce možno zosumarizovať nasledovne :

- Zo stanovenia sieťovej hustoty vyplýva, že sírny vulkanizačný systém sa javí ako vhodná voľba pre použitie v skúmanej zmesi. Naopak zmesi s peroxidovým vulkanizačným systémom poskytli neuspokojivé výsledky, čo môže hovoriť o konkurenčnej reakcii vulkanizačného systému nielen s kaučukom, ale aj s plnivom.
- Zvyšujúca sa koncentrácia plniva v skúmanej zmesi vulkanizovanej sírnym systémom priaznivo vplývala na hodnoty fyzikálno-mechanických vlastností vulkanizátov.
- Hodnoty fyzikálno-mechanických vlastností termooxidačne starnutých vulkanizátov naznačujú antioxidačný účinok lignínu v zmesi, čo bude ďalej skúmané pomocou diferenciálnej skenovacej kalorimetrie.

Z doposiaľ získaných výsledkov je možné konštatovať perspektívnosť lignínu ako plniva v gumárenských zmesiach na báze NBR vulkanizovaných najmä sírnym vulkanizačným systémom. Predkladaná práca je avšak iba základom pre širší výskum, ktorý by sa mal zaoberať ako lepšou dispergáciou plniva v matrici, tak aj možnými spôsobmi modifikácie plniva alebo kaučukovej matrice s cieľom zlepšenia vlastností výsledného vulkanizátu.

Poďakovanie
Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja Slovenskej republiky, číslo projektu APVV-19-0091.

Literatúra

[1] Geffert, A. *Chemické technológie dreva*. **2013**.

[2] Roy, K.; Debnath, S. C.; Potiyaraj, P. "A Review on Recent Trends and Future Prospects of Lignin Based Green Rubber Composites," *J. Polym. Environ.*, vol. 28, no. 2, pp. 367–387, **2020**, doi: 10.1007/s10924-019-01626-5.

[3] Barana, D. *et al.*, "Influence of Lignin Features on Thermal Stability and Mechanical Properties of Natural Rubber Compounds," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 10, pp. 5258–5267, **2016**, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b00774.

[4] Müller, I.; Strehlow, P. "11 History of Rubber and Its Use," pp. 105–110, **2004**, doi: 10.1007/978-3-540-45223-2_11.

[5] Doherty, W. O. S.; Mousavioun, P.; Fellows, C. M. "Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers," *Ind. Crops Prod.*, vol. 33, no. 2, pp. 259–276, **2011**, doi:10.1016/j.indcrop.2010.10.022.

Organická technológia, katalýza a petrochémia

PRÍPRAVA CYKLOPENTYLMETYLÉTERU POUŽITÍM HETEROGÉNNYCH KATALYZÁTOROV

Zuzana Magyarová, Tomáš Soták, Milan Hronec

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

zuzana.magyarova@stuba.sk

Vďaka možnosti výroby z alkoholov získaných spracovaním biomasy predstavujú étery sľubnú alternatívu konvenčne používaných chemikálií. Syntéza asymetrických éterov katalyzovaná tuhými kyselinami priamo z alkoholov prináša mnohé úskalia, nakoľko želaný produkt sa získava v zmesi s dvoma symetrickými étermi. Preto je pri syntéze takýchto éterov, ako napríklad cyklopentylmetyléter (CPME), potrebné sústrediť optimalizáciu reakčných podmienok hlavne na selektivitu tvorby žiadaného produktu.

Študovaný proces je založený na reakcii cyklopentanolu a metanolu v plynnej fáze v prítomnosti zeolitových katalyzátorov. Testované boli viaceré zeolity so stredne veľkými (FER, MCM-22, ZSM-5) až veľkými pórmi (BEA, MOR, USY). Najlepšie výsledky boli dosiahnuté použitím komerčného ZSM-5 katalyzátora s pomermi Si/Al v rozsahu 15 až 40. V prítomnosti zeolitu ZSM-5 s pomerom Si/Al 40 bol výťažok CPME väčší ako 80 % pri selektivite 83 %. Znižovanie pomeru Si/Al viedlo k zvýšenej konverzii cyklopentanolu, pričom selektivita nebola ovplyvnená.

Taktiež sa sledoval vplyv teploty a WHSV na selektivitu tvorby CPME. Počiatočné zvyšovanie teploty na 100 °C viedlo k nárastu výťažku aj selektivity. Ďalšie zvyšovanie teploty sa prejavilo výraznejším zakoksovávaním katalyzátora, a teda zníženou selektivitou tvorby CPME. Zvyšovanie WHSV spôsobilo stabilný pokles konverzie cyklopentanolu, pričom výťažok a selektivita tvorby CPME spočiatku narastali a následne klesali.

Heterogénne katalyzovaná éterifikácia cyklopentanolu a metanolu sa javí byť sľubným procesom pre aplikácie vo veľkej škále vďaka miernym reakčným podmienkam, vysokým výťažkom a selektivite pri použití komerčných ZSM-5 zeolitov.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou grantu Agentúry na podpory výskumu a vývoja č. APVV-17-0302.

Literatúra

[1] Soták, T.; Magyarová, Z.; Shamzhy, M.; Kubů, M.; Gołąbek, K.; Čejka, J.; Hronec, M. Applied Catalysis A: General **2021**, 618, 118122.

[2] Watanabe, K.; Yamagiwa, N.; Torisawa, Y. Organic Process Research & Development **2007**, 11 (2), 251-258.

POROVNANIE PERSPEKTÍVNOSTI VÝROBY FOSÍLNYCH A NEFOSÍLNYCH LETECKÝCH PALÍV V RAFINÉRII SLOVNAFT

Kristína Csánová, Miroslav Dolnák, Dana Gašparovičová

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

csano.krisztina@gmail.com

V dnešnej dobe pochádza prevažná väčšina pohonných hmôt z fosílnych zdrojov, predovšetkým z ropy, ktorá patrí do skupiny neobnoviteľných zdrojov surovín. Ako aj ostatné rafinérie vo svete, aj rafinéria SLOVNAFT a. s. vyrába pohonné hmoty pre lietadlá na báze ropy. V súčasnosti sa v rafinérii vyrábajú dva typy leteckého paliva: pre osobné lietadlá a pre armádu SR. Oba typy palív sú vyrábané na jednotke KHK (Katalytický Hydrokrak) podľa prísnych noriem a predpisov.

Hlavnými nevýhodami pohonných hmôt z fosílnych surovín sú vyčerpateľné zásoby surovín na ich výrobu a vedľajšie produkty – skleníkové plyny (CO_2, CH_4), ktoré vznikajú pri ich spaľovaní. Uvoľnené skleníkové plyny môžu spôsobovať nežiadúce javy v prírode (globálne otepľovanie, kyslé dažde, stenčovanie ozónovej vrstvy, ...). Z dôvodu zníženia emisií skleníkových plynov sa hľadajú nové obnoviteľné suroviny a technológie na spracovanie nových surovín.

V súčasnej dobe je letecký priemysel ôsmym najväčším emitentom skleníkových plynov na svete, čo predstavuje 2 % z celkovej produkcie týchto plynov. V budúcom desaťročí je možné očakávať ešte vyššiu produkciu skleníkových plynov v leteckej doprave a zvýšený nárast poplatkov za ich emisie. Z uvedeného dôvodu, niektoré letecké spoločnosti ohlásili cieľ zníženia emisií skleníkových plynov o 50 % v porovnaní s rokom 2005. Tento cieľ plánujú dosiahnuť pridávaním udržateľných leteckých palív (SAF) do fosílnych leteckých palív.

Udržateľné letecké palivá predstavujú nižšie zaťaženie pre prírodu a ich výroba a využitie redukuje množstvo skleníkových plynov v atmosfére, keďže sú to letecké palivá na báze obnoviteľných surovín 1. generácie a 2. generácie a na báze „zeleného vodíka“ pochádzajúceho z elektrolýzy vody. Ďalšou výhodou SAF je ich možné pridávanie do fosílnych leteckých palív bez toho, aby bola potrebná zmena konštrukcie motorov lietadiel. Samotnú skupinu v rámci SAF tvoria tzv. syntetické letecké palivá (SLP) na báze „zeleného vodíka“ a zachyteného CO_2. Výroba SLP umožňuje redukciu obsahu CO_2 v atmosfére a má nulovú uhlíkovú stopu, nakoľko sa jedná o technológiu, ktorá využíva CO_2 emitovaný v technológiách výroby iných látok.

Na druhej strane, technológie na výrobu SAF a SLP majú v súčasnosti len niekoľkoročné tradície, nie sú ešte dokonale preskúmané, operujú s nižšími výťažkami a konverziami ako podobné technologické procesy na báze neobnoviteľných surovín. Z tohto dôvodu je ešte potrebný výskum týchto procesov a optimalizácia reakčných a prevádzkových podmienok. Cieľom optimalizácie musí byť predovšetkým zníženie nákladov pre jednotlivé technológie, aby cena výroby SAF a SLP bola porovnateľná s cenou výroby fosílnych leteckých palív.

Ako reakciu na zvýšenie množstva skleníkových plynov v atmosfére vydala Európska Únia smernicu s názvom RED III (Renewable Energy Directive III), ktorá určuje povinné kvóty prídavku SAF a SLP do pohonných hmôt pre lietadlá. V súčasnosti ICAO (medzinárodná organizácia aerolínií) tiež zvažuje povinné pridávanie biozložiek do leteckých palív a zároveň aj niektoré letecké spoločnosti, ktoré sú zákazníkmi SLOVNAFT a. s., ako Wizzair alebo Ryanair, vyhlasujú svoje dekarbonizačné plány o pridávaní SLP do palív pre lietadlá.

V reakcii na nové požiadavky legislatívy a zákazníkov hľadá SLOVNAFT a. s. nové cesty, ako by mohol realizovať spomenuté výzvy. Na základe ich skúseností z minulosti pri zavádzaní biozložiek do motorových palív prichádzajú do úvahy rôzne alternatívy: nákup biozložiek od tretích strán a ich následné miešanie buď v rafinérii SLOVNAFT a. s., alebo priamo na letiskách; vlastná výroba biozložiek v rafinérii (co-processing na existujúcej výrobnej jednotke, výstavba novej výrobnej jednotky, revamp existujúcej jednotky) alebo ponechanie blendovania biozložiek do dodávaného fosílneho leteckého paliva na logistické možnosti letísk.

Využitím troch možných odhadov predaja leteckých palív (optimistický, realistický a pesimistický odhad) v spoločnosti MOL Nyrt. a smernice Európskej Únie RED III boli pripravené výpočty potrebných množstiev biozložiek, z ktorých realistický odhad bol najviac pravdepodobný. V ďalšom kroku boli skúmané jednotlivé technológie výroby spomenutých udržateľných a syntetických leteckých palív. Do úvahy prichádzali predovšetkým technológie, ktoré majú vysokú úroveň TRL (Technology Readiness Level), technológie, ktoré už boli vyskúšané v praxi, resp. ktoré sú využívané na výrobu SAF v niektorých krajinách sveta.

Z našich poznatkov vyplýva, že existujú technológie výroby SAF, ktoré sú aplikovateľné aj v priemysle, avšak súčasné výrobné procesy na báze obnoviteľných surovín nie sú úplne preskúmané, výťažky a konverzie surovín sú nižšie ako v prípade technológií pre neobnoviteľné suroviny a výrobné náklady v prípade SAF sú oveľa vyššie ako v prípade fosílnych leteckých palív. Na druhej strane, výskum metód na výrobu SAF je nevyhnutný z hľadiska ekológie, ak chceme našu planétu zachovať aj pre našich potomkov.

Literatúra:

[1] Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources (Text with EEA relevance.)
Dostupné na internete:
https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32018L2001

[2] A look into the role of e-fuels in the transport system in Europe (2030-2050)
Dostupné na internete:
https://www.concawe.eu/publication/a-look-into-the-role-of-e-fuels-in-the-transport-system-in-europe-2030-2050-literature-review/

[3] Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated Systems
Dostupné na internete:
https://kamino.fra1.cdn.digitaloceanspaces.com/jig/app/uploads/2021/04/Bulletin-133.pdf

BAEYEROVA-VILLIGEROVA OXIDACE MYRTENALU A NÁSLEDNÁ HYDROLÝZA NA NOPINON

Sára Pálková*, Iva Paterová, Olga Gorlova

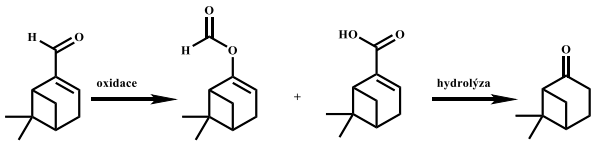
Vysoká škola chemicko technologická, Technická 5, Praha 6, 160 00

*palkovas@vscht.cz

Úvod

Hlavním cílem této práce byla optimalizace podmínek Baeyerovy-Villigerovy (BV) oxidace myrtenalu a následné hydrolýzy vznikajícího 6,6-dimethyl-bicyklo[3,1,1]-hept-2-en-2-ol formiátu na nopinon (**Obr. 1**). Výchozí látka myrtenal je bicyklická sloučenina s karbonylovou skupinou. Myrtenal patří do skupiny monoterpenů a má charakteristickou bylinkovou vůni. Nopinon je také bicyklická sloučenina, která se používá jako chirální složka pro syntézu ligandů, terpenů a farmaceuticky aktivních látek. Nopinon se běžně připravuje oxidací β-pinenu v přítomnosti $KMnO_4$.[1]

Baeyerova-Villigerova oxidace je reakce, při níž dochází k vzniku ester z acyklických ketonů nebo z aldehydu za použití peroxidu či peroxykyseliny jako oxidačního činidla, popřípadě vzniká lakton, pokud je výchozí látka cyklický keton.



Obr. 1: BV oxidace myrtenalu a následná hydrolýza vznikajícího formiátu na nopinon

Výhodou použití peroxidu vodíku jako oxidačního činidla je vznik vody jako jediného vedlejšího produktu. Reakce je tedy šetrnější k životnímu prostředí. Nevýhodou je však nutnost přítomnosti katalyzátoru v reakční směsi. V této práci byly jako katalyzátory pro BV oxidaci myrtenalu použity cínem modifikované směsné oxidy na bázi hydrotalcitů.

Experimentální část

BV oxidace se prováděla v kulaté baňce opatřené chladičem, která byla ponořena do olejové lázně temperované na požadovanou teplotu.

Hydrotalcity byly připraveny koprecipitační metodou při konstantním pH 10 a teplotě 75 °C a následně kalcinovány při 400 °C po dobu 5 h za vzniku směsných oxidů. Modifikace cínem byla provedena impregnační metodou za laboratorní teploty. K směsným oxidům s různým poměrem hořečnato-hlinitých iontů byl v daném hmotnostním poměru přidán cín ve formě soli $SnCl_2$*2 H_2O. Tato směs byla promíchávána a následně byl pevný podíl odfiltrován, promyt a vysušen. Takto připravené katalyzátory byly následně zkalcinovány.

Výsledky a diskuse

V rámci optimalizace podmínek Baeyerovy-Villigerovy oxidace myrtenalu byl pozorován vliv různých rozpouštědel, teploty, oxidačních činidel a způsobu jejich dávkování, typu použitých katalyzátorů a množství přítomného cínu na dosaženou konverzi a selektivitu k žádaným produktům, 6,6-dimethyl-bicyklo[3,1,1]-hept-2-en-2-ol formiátu a nopinonu.

Reakční směs byla rozpouštěna v řadě různých rozpouštědel. Z hlediska dosažené konverze byla jako nejvhodnější rozpouštědla zvolena acetonitril a benzonitril. Použití benzonitrilu však vedlo k nízké selektivitě k žádaným produktům,.

Při pozorování vlivu teploty na průběh reakce byly vybrány teploty 20, 40, 60 a 80 °C, reakční směs byla rozpuštěna v acetonitrilu a jako katalyzátor byl použit směsný oxid modifikovaný 5 % cínu s molárním poměrem Mg:Al 2:1 (5Sn-MO2im25), oxidačním činidlem byl peroxid vodíku. Při teplotě 20 °C reakce téměř neprobíhala, avšak s rostoucí teplotou se hodnoty konverze myrtenalu zvyšovaly.

Byly použity dva typy oxidačního činidla, peroxid vodíku a kyselina *meta*-chlorperoxybenzoová (*m*CPBA). V případě použití *m*CPBA bylo dosaženo vyšších hodnot konverze, ale selektivita k žádaným produktům oproti oxidaci H_2O_2 byla nižší. Byl pozorován významný vliv způsobu dávkování H_2O_2 do reakční směsi. Postupné přikapávání vedlo k téměř trojnásobnému zvýšení konverze myrtenalu oproti způsobu dávkování celého množství H_2O_2 na začátku reakce. Dle očekání, zvýšení množství přikapávaného H_2O_2 vedlo k rychlejšímu nárůstu konverze. Selektivita k žádaným produktům dosahovala v případě oxidace peroxidem vodíku 80 % a zůstávala konstantní po celou dobu reakce.

Nebyl pozorován vliv množství cínu impregnovaného na směsné oxidy, či poměru Mg/Al v připravených hydrotalcitech na průběh reakce.

Závěr

Směsné oxidy modifikované cínem byly testovány jako katalyzátory pro Baeyerovu-Villigerovu oxidaci myrtenalu a následnou hydrolýzu vznikajícího formiátu na nopinon. Mezi sledované reakční podmínky patřil vliv oxidačního činidla, typu rozpouštědla, katalyzátoru a teploty.

Při využití H_2O_2 jako oxidačního činidla měl významný vliv na průběh reakce především způsob dávkování do reakce a také jeho množství. Jako optimální způsob dávkování H_2O_2 bylo shledáno přikapávání 0,05 ml H_2O_2 po 10 minutách do reakční směsi, celkový objem činil 0,6 ml.

Kromě uvedeného oxidačního činidla, byly optimální reakční podmínky zvoleny následovně: acetonitril jako rozpouštědlo, směsný oxid s poměrem Mg:Al roven 2:1 a obsahem cínu 5% jako katalyzátor a teplota 80 °C.

Za uvedených reakčních podmínek bylo dosaženo > 99% konverze výchozího myrtenalu po 5 hodinách reakce a téměř 90% selektivity k žádanému nopinonu.

Literatura

(1) Stolle, A. Synthesis of Nopinone from β-Pinene – A Journey Revisiting Methods for Oxidative Cleavage of C=C Bonds in Terpenoid Chemistry. *European J. Org. Chem.* **2013**, *2013* (12), 2265–2278. https://doi.org/10.1002/ejoc.201201596.

PYROLÝZA POLYPROPYLÉNOVÉHO PLASTOVÉHO ODPADU ZA PRÍTOMNOSTI KATALYZÁTORA KLINOPTIOLITU

Tomáš Ondrovič, Elena Hájeková, *Jozef Mikulec, Andráš Peller, Božena Vasilkovová, Michal Horňáček, Marcela Hadvinová, Miroslava Mališová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,Bratislava, SR
**** VÚRUP, a. s., Bratislava, SR***
tomas.ondrovic@stuba.sk

Úvod

Problematika plastového odpadu je častou témou rôznych politických, hospodárskych a environmentálnych stretnutí. Pyrolýza odpadových plastov môže pomôcť vyriešiť tento problém výrobou nových surovín a/alebo palív. Použitie katalyzátora v pyrolýze môže znížiť energetické požiadavky a zlepšiť vlastnosti produktov, čo môže viesť k ekonomicky efektívnejšiemu procesu. Cieľom našej práce bolo zistiť, ako efektívny a selektívny je kyslinou modifikovaný a nemodifikovaný prírodný klinoptilolit počas pyrolýzy odpadného polypropylénu separovaného od komunálneho odpadu v poloprietočnom pyrolýznom reaktore. V štúdii bol použitý prírodný klinoptilolit z Nižného Hrabovca na Slovensku. Porovnávali sa dve rôzne veľkosti častíc od 0,4 do 0,7 mm a častice menšie ako 0,4 mm. Hmotnostný pomer katalyzátora : suroviny bol nastavený na 1:7. Skúmal sa vplyv typu katalyzátora na teplotu rozkladu, produkciu plynov a kvapalín, ako aj vplyv na zloženie plynu a kvapaliny.

Experimentálna časť

Reaktor:	poloprietočný vsádzkový reaktor o objeme 1,5 l
Inert:	CO_2
Tlak:	atmosférický
Surovina:	polypropylénové tégliky od jogurtov
Chladenie:	-9 °C

Výsledky a diskusia

Po pridaní katalyzátora do procesu sme zaznamenali pokles počiatočnej teploty pyrolýzy pri ktorej sa vytvorila prvá kvapka kvapalného produktu. Bez katalyzátora bola počiatočná teplota 382 °C, s nemodifikovaným klinoptilolitom táto teplota klesla na 372 °C a s modifikovaným klinoptolitom táto teplota klesla až na 364 °C.

Množstvo kvapalných a plynných produktov sa po pridaní katalyzátora výrazne nemenilo a produkcia kvapaliny ostávala pri hodnote 88 hmotn.%. Zatiaľ čo plynných produktov bolo približne 8 hmotn.%. Odpadový plast obsahoval aj anorganické plnivá ktoré tvorili necelé 4 hmotn.%.

Pridanie katalyzátora malo vplyv na zloženie kvapalných a plynných produktov. V kvapaline sa pridaním katalyzátora zvýšil podiel ľahkých uhľovodíkov a podiel ťažších sa nížil. Pri použití upraveného klinoptiolitu s časticami do 0,4 mm je štiepenie tak intenzívne že v kvapaline nezaznamenávame uhľovodíky ktoré by eluovali neskôr ako n-C18, zatiaľ čo pri nekatalytickom rozklade, zaznamenávame uhľovodíky eluujúce po n-C30.

V zložení plynu pozorujeme, že tvorba propylénu je po pridaní katalyzátorov nižšia oproti termickému štiepeniu, kedy produkcia klesla z 60 obj.% na 40 obj.% v prípade upraveného klinoptiolitu so zrnom 0,4 až 0,71 mm a 30 obj.% v prípade neupraveného klinoptiolitu so zrnom do 0,4 mm. Naopak nárast pozorujeme pri tvorbe vodíka, etylénu a izobuténu.

Záver

Experimenty potvrdili že pridaním katalyzátora sa znižuje počiatočná teplota pyrolýzy. Rovnako sa ukázalo že katalyzátor urýchlil rozklad uhľovodíkov, za vzniku väčšieho množstva ľahších uhľovodíkov.

Poďakovanie

Túto prácu podporila Agentúra na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-18-0348.

PRÍPRAVA ETYLTETRAHYDROFURFURYLÉTERU V PRÍTOMNOSTI ZEOLITOVÝCH KATALYZÁTOROV

Renáta Urbanová, Zuzana Magyarová, Tomáš Soták

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

renata.urbanova17@gmail.com

Úvod

Étery sú dôležitou surovinou, rozpúšťadlom a medziproduktom používaným v organickej syntéze. Využívajú sa ako oxygenáty palív, prísady do motorovej nafty, vo farmaceutických výrobkoch, v agrochemikáliách a v mnohých ďalších aplikáciách. Všeobecne možno étery pripraviť Williamsonovou syntézou, avšak tento spôsob prípravy je z dôvodu použitia hydridov ako silnej zásady nebezpečný, finančne náročný a neekologický. Preto sa v súčasnosti výskum prípravy nesymetrických éterov venuje štúdiu rôznych typov kyslých heterogénnych katalyzátorov[1]. Náš výskum je aktuálne zameraný na štúdium vhodných typov katalyzátorov, v ktorých prítomnosti vzniká etyltetrahydrofurfuryléter (ETFE) s najvyššou možnou selektivitou. Etanol (EtOH) a tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) ako východiskové látky sú dostupné, lacné, relatívne bezpečné suroviny a možno ich vyrobiť ekologickou cestou z obnoviteľných zdrojov. ETFE predstavuje potenciálne aditívum do nafty, keďže na základe výskumov spaľovania zmesi nafty a ETFE bolo pozorované významné zníženie emisií tuhých častíc a dymu[2]. Cieľom práce bola katalytická príprava ETFE v prítomnosti zeolitových katalyzátorov.

Experimentálna časť

Proces prebiehal v prietokovom reaktore s pevným lôžkom katalyzátora. Do reaktora sa dávkovala reakčná zmes zložená z EtOH a THFA v pomere 5:1. Proces éterifikácie prebiehal po dobu 6 hodín pri rôznych reakčných podmienkach. Sledoval sa vplyv teploty, zaťaženia katalyzátora a pomeru Si/Al. Vzniknuté reakčné produkty sa analyzovali plynovou chromatografiou.

Výsledky a diskusia

V procese štúdia prípravy ETFE v prietokovom reaktore s pevne ukotveným katalytickým lôžkom sa zaznamenali výrazné vplyvy reakčných podmienok ako aj typov zeolitových katalyzátorov. V prítomnosti HZSM-5 katalyzátora sa najlepšie výsledky dosahovali pri teplote 140 °C a zaťažení 0,25 $g \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$. Vplyv pomeru Si/Al v prípade HZSM-5 katalyzátora s pomerom Si/Al v rozsahu 15 až 75 sa ukázal taktiež ako výrazný. Z danej série študovaných katalyzátorov sa najlepší výsledok dosiahol použitím katalyzátora s pomerom Si/Al = 25. Pri optimalizovaných reakčných podmienkach sa sledoval vplyv pomeru Si/Al aj použitím katalyzátora H-USY. Testovali sa Si/Al pomery v rozsahu 2,6 až 40. Najvyšší výťažok ETFE sa získal v prítomnosti katalyzátora H-USY s Si/Al pomerom 15.

Záver

V tejto práci sa testoval vplyv rôznych reakčných teplôt, zaťažení katalyzátora a pomeru Si/Al pri príprave ETFE použitím zeolitových katalyzátorov. Z výsledkov experimentov vyplynulo, že najvyšší výťažok ETFE (17,8 %) pri 41,3 %-nej konverzii THFA sa dosiahol v prítomnosti katalyzátora HZSM-5 s Si/Al pomerom 25 pri teplote reakcie 140 °C a zaťažení katalyzátora 0,25 $g \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV-17-0302.

Literatúra

[1] Soták, T.; Magyarová, Z.; Shamzhy, M.; Kubů, M.; Gołąbek, K.; Čejka, J.; Hronec, M. Appl. Catal., A. **2021**, 618, 118122.

[2] Cao, Q.; Guan, J.; Peng, G.; Hou, T.; Zhou, J.; Mu, X. Catal. Commun. **2015**, 58, 76–79.

TRANSFORMÁCIA PROPÉNU NA PRIEMYSELNE VÝZNAMNÉ OXYGENÁTY

Dagmara Lejková, Blažej Horváth

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37

dagmaralejkova@gmail.com

Úvod

V dnešnej dobe je väčšina priemyselných reakcií katalyzovaných, preto je nutné hľadať nové možnosti a zloženia katalyzátorov, ktoré urýchlia chemické procesy a zvýšia výťažky požadovaného produktu tak, aby vznikalo čo najmenšie množstvo vedľajších produktov.

Cieľom tejto práce bolo štúdium katalyzátorov pre selektívnu oxidáciu propylénu s hlavným dôrazom na propylénoxid v plynnej fáze. Ako oxidačné činidlá sme použili vzduch a oxid dusný.

V experimentálnej časti sme sa zaoberali prípravou, testovaním a charakterizáciou jednotlivých katalyzátorov na báze železa, vanádu, molybdénu.

Na analýzu reakčných produktov sme použili plynovú chromatografiu a jednotlivé katalyzátory boli analyzované UV-VIS spektroskopiou.

Propén (propylén) je nenasýtená organická zlúčenina. Pri laboratórnych podmienkach bezfarebný, silne horľavý plyn bez zápachu. Vzniká ako vedľajší produkt pri získavaní etylénu pyrolýzou a krakovacími procesmi. Medzi produkty oxidácie propylénu patria propylénoxid, acetón a akroleín. Ich možno spracovať na ďalšie významné chemikálie ako sú polypropylén, či rôzne alylové zlúčeniny. Propylén možno použiť ako palivo alebo ako surovina na prípravu prísad do benzínov.

Propylénoxid je pri laboratórnych podmienkach bezfarebná, číra, prchavá, horľavá kvapalina s jemným zápachom. Je to veľmi reaktívna zlúčenina vďaka prítomnosti oxiránového kruhu. V súčasnosti sa vyrába rôznymi spôsobmi. Jeden z najpoužívanejších je adícia olefínu so zmesou chlóru a vody. Ďalším spôsobom ako možno vyrobiť propylénoxid je oxidácia molekulou kyslíka. Propylénoxid je dôležitý medziprodukt reakcie a jeho význam v posledných rokoch rapídne stúpa. Používa sa najmä na výrobu polyéterpolov (68%), propylénglykolov (22%), propylénglykoléterov (4%), zvyšok (6%). Polyéterpoly, ktoré sa vyrábajú polymerizáciou propylénoxidu a viacsýtnych alkoholov sa používajú na výrobu polyuretánov.

Experimentálna časť

Katalýza je urýchlenie, prípadne spomalenie chemickej reakcii za pomoci katalyzátora. Nosič je katalyticky aktívny a zväčšuje aktívny povrch. Koloidný SiO_2 je vhodná zložka pri výrobe katalyzátorov ako nosič pre katalyticky účinné látky, keďže má konzistentný povrch, veľkosť častíc a vysokú čistotu. Má výbornú vysokoteplotnú väzobnú schopnosť, čím zvyšuje mechanickú stabilitu katalyzátorov. Takisto neovplyvňuje ich selektivitu vďaka svojej chemickej inertnosti. V rámci tejto práce sme pripravili 4 rôzne katalyzátory s SiO_2 ako nosičom s rôznym obsahom vanádu, prípadne železa. Pripravovali sme ich zvyčajne pomiešaním, odparením v guľatej banke v ohrevnom hniezde, podrvením, sušením a kalcinovaním v prúde vzduchu pri 700 °C. Reakčné

produkty boli analyzované pomocou prístroja GC-MS, plynovým chromatografom CHROMPACK CP 9001 s TCD a FID detektormi.

Diskusia a záver

Pri vzorke DAG4 sme mohli pozorovať 2 druhy tetraédrického železa (pseudotetraédricky koordinovaného).
Pre vzorky DAG2 a DAG1 sme mohli pozorovať obdobné píky, jeden sa nachádzal v tetraédrickej oblasti a druhý sa nachádzal v oktaédrickej oblasti. Rozdiel bol len kvôli koncentráciám (1% a 5%).
Pri vzorke DAG3 sme mohli pozorovať tetraédrický vanád a oktaédrický vanád. Pridávaním vody po kvapkách sa zvýšil podiel tetraédrického vanádu.

Poďakovanie
Práca vznikla s podporou grantu APVV-17-0302.

Literatúra

[1] LABUDA, J. a kol. Analytická Chémia, STU, 2014.
[2] Orzesek H., Schulz R P., Dingerdissen U., Maier W. F.: Selective Oxidation of propene with Air to Propylene Oxide, a Case Study of Autoxidation Versus Catalytic Oxidation with AMM- Catalysts, Chemical Engineering & Technology, 691-700, 1999.
[3] Held A., Kowalska-Kuś J., Nowińska K., Góra- Marek K.: Potassium- modified silica-supported vanadium oxide catalysts applied for propene epoxidation, *Journal of Catalysis, 21-35, 2017.*
[4] Horváth B., Hronec M., Vávra I., Šustek M., Križanová Z., Dérer J., Dobročka E.: Direct gas- phase epoxidation of propylene over nanostructured molybdenum oxide film catalysts, Catalysis Communications vol. 34, 16-21, 2013.

HYDROGENACE 2-FENYLAKRYLOVÉ KYSELINY

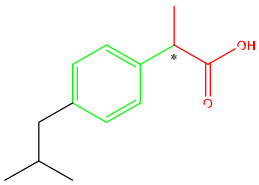
Bc. Jakub Bachmaier, Ing. Maria Kotova, Ph.D.

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

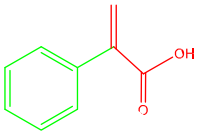
bachmaij@vscht.cz

Úvod

Ibuprofen, paracetamol a aspirin patří mezi nejčastěji používaná volně prodejná analgetika. Ibuprofen neboli (*RS*)-2-(4-(2-methylpropyl)fenyl)propanová kyselina (Obr. 1) je účinnou složkou léků, mezi které patří například Ibalgin®, Advil®, Nurofen®. Spadá do skupiny nenarkotických analgetik a z hlediska chemické struktury se jedná o derivát 2-arylpropanové kyseliny. Běžně se používá jako antiflogistikum při léčení revmatoidní artritidy a pro dobré antipyretické účinky je vhodný i na tlumení horeček. Nejčastější nežádoucí účinky spojené s jeho užíváním jsou gastrointestinální ulcerace a krvácení.



Obrázek 1. Ibuprofen



Obrázek 2. 2-Fenylakrylová kyselina

Všechny 2-arylpropanové kyseliny mají chirální centrum a jsou důležitou skupinou nesteroidních protizánětlivých léčiv, která se distribuují buď jako racemická směs nebo jako čisté (*R*)- nebo (*S*)-enantiomery.[1] Ibuprofen je komerčně dostupný jako racemická směs. Studie však ukázaly, že protizánětlivá aktivita (*S*)-enantiomeru je stokrát vyšší než (*R*)-ibuprofenu.[2]

Modelovou látkou pro tuto práci byla zvolena kyselina 2-fenylakrylová (Obr. 2). Hydrogenací kyseliny 2-fenylakrylové lze připravit kyselinu 2-fenylpropanovou, která má strukturu velmi podobnou ibuprofenu, a liší se pouze nepřítomností alkylového substituentu na benzenovém jádře. Cílem práce byla hydrogenace 2-fenylakrylové kyseliny na kyselinu 2-fenylpropanovou a studium vlivu reakčních podmínek (teplota, tlak, rozpouštědlo, katalyzátor) na selektivitu k žádané látce a rychlost reakce. Na základě získaných výsledků by měly být nalezeny optimální podmínky pro hydrogenaci kyseliny 2-(4-isobutylphenyl)prop-2-enové na (*RS*)-ibuprofen nebo na jeho aktivnější (*S*)-enantiomer.

Experimentální část

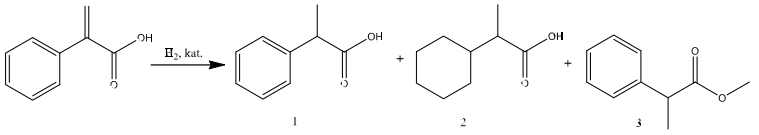
Hydrogenace kyseliny 2-fenylakrylové byla provedena jak za použití průmyslových kovových katalyzátorů (Ru/C Johnson Mathey 605, Pd/C), tak i za použití chirálních rutheniových katalyzátorů ((*R*)- a (*S*)-RuCl[(*p*-cymen)(BINAP)]Cl, (BINAP = 2,2'-bis(difenylfosfino)-1,1'-binaftyl), (*R*)-[(RuCl(SEGPHOS))$_2$(μ-Cl)$_3$][NH_2Me_2]) (SEGPHOS = 4,4'-bi-1,3-benzodioxol-5,5'-diylbis (difenylfosfan)). Reakce byly prováděny v nerezovém autoklávu o objemu 25 ml. Do autoklávu bylo

předloženo 0,2 g kyseliny 2-fenylakrylové, 5 hm.% katalyzátoru a 15 ml rozpouštědla. Autokláv byl uzavřen, třikrát promyt vodíkem natlakováním na 5 MPa a vypuštěním plynné fáze. Po posledním promytí byl autokláv zahříván topným pláštěm na 100 °C a natlakován na 5 MPa. Po dosažení požadované teploty bylo spuštěno míchání. Ve vhodných intervalech byly odebírány vzorky reakční směsi. Jednotlivé vzorky, byly analyzovány na plynovém chromatografu s kapilární kolonou typu ZB-35 nebo s chirální kolonou typu CHIRALDEX B-TA.

Výsledky a diskuze

Kyselina 2-fenylakrylové byla za použití kovových nosičových katalyzátorů hydrogenována na racemickou směs žádaného produktu. Při hydrogenaci výchozí kyseliny byly v reakční směsi detekovány, kromě žádané (*RS*)-2-fenylpropanové kyseliny (**1**), také kyselina (*RS*)-2-cyklohexanpropanová (**2**) a methylester kyseliny (*RS*)-2-fenylpropanové (**3**). Produkt **3** vznikal pouze při použití methanolu jak rozpouštědla v důsledku následné esterifikace produktu **2** a také při použití Pd/C jako katalyzátoru.

Byl zkoumán vliv teploty (25-100 °C), tlaku (2-8 MPa), množství katalyzátoru (1-10 hm.%) a rozpouštědel (methyl *terc*-butylether, methanol, hexan, dichlormethan) na rychlost reakce a selektivitu k žádanému produtku. Podle předpokladu reakční rychlost s teplotou, tlakem a větším množstvím katalyzátoru rostla. Selektivita byla na zvolených parametrech výrazně závislá. S rostoucí teplotou a tlakem rostla relativní koncentrace produktu **2**, který vznikal následnou hydrogenací benzenového jádra žádaného produktu. Relativní koncentrace produktu **2** po 1 hodině přesahovala 50 % při vedění reakce za teploty 100 °C, tlaku 8 MPa a 10 hm. % katalyzátoru.



Obrázek 3. Hydrogenace 2-fenylakrylové kyseliny

Enantioselektivní hydrogenace kyseliny 2-fenylakrylové na kyselinu (*RS*)-2-fenylpropanovou za použití chirálních rutheniových katalyzátorů byly prováděny při teplotě 50 °C a tlaku 2 MPa v methanolu. Množství použitého katalyzátoru činilo 5 hm.%. Bylo zjištěno, že selektivita a reakční rychlost jsou výrazně ovlivněné ligandy přítomnými ve struktuře katalyzátoru. Použité katalyzátory byly porovnány mezi sebou z hlediska parametru ee (enantiomerní přebytek).

Závěr

Byla úspěšně provedena hydrogenace kyseliny 2-fenylakrylové na kyselinu (*RS*)-2-fenylpropanovou. Ze všech použitých reakčních podmínek se jako nejlepší ukázaly: Ru/C JM 605 jako katalyzátor, teplota 25 °C, tlak 2 MPa, množství katalyzátoru 1 hm.% a dichlormethan jako rozpouštědlo. Bylo dosaženo 100% konverze se selektivitou 95 % už do 30. minuty reakce. Při použití chirálních rutheniových katalyzátorů byl produkt získán s 50-70% ee v závislostí na struktuře použitého katalyzátorů a již po 10 minutách bylo dosaženo 100% konverze výchozích látek za zvolených podmínek.

Literatura

1. Nerurkar, S. G.; Dighe, S. V.; Williams, R. L., Bioequivalence of Racemic Drugs. *The Journal of Clinical Pharmacology* **1992,** *32* (10), 935-943.
2. Adams, S. S.; Bresloff, P.; Mason, C. G., Pharmacological differences between the optical isomers of ibuprofen: evidence for metabolic inversion of the (—)-isomer. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **2011,** *28* (3), 256-257

VYUŽITIE KÁVOVÉHO ODPADU NA PRODUKCIU BIODIESLA

Matúš Sater, Miroslava Mališová, Michal Horňáček

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika

V posledných rokoch sa ukázalo, že produkcia a spotreba kávy vo svete značne rastie, dokonca, káva je druhou najobchodovanejšou komoditou po rope. S tým je spojený aj rast v produkovaní kávového odpadu. Preto je potrebné nájsť rôzne alternatívne cesty ako tento odpad likvidovať alebo ho využívať, tak aby to bolo technicky realizovateľné a ekonomicky výhodné. Zloženie kávového odpadu (SCG) je veľmi komplexné, nájdeme v ňom širokú škálu chemických zlúčenín, čo naznačuje, že tento odpad by mohol byť použiteľný na rôzne aplikácie. Vďaka vysokému obsahu lignocelulózy je jednou z možných ciest využitia odpadu produkcia cukrov s ich následnou fermentáciou na bioethanol, ktorý môže byť použitý ako palivo alebo na akýkoľvek iný účel. Na druhej strane, SCG taktiež má obsah olejov v rozmedzí 10-20 hm. % ktoré môžu byť získané a následne použité na výrobu biodiesla. Lipidovú frakciu vyextrahovanú z kávového odpadu dokážeme premeniť na biodiesel transesterifikačnou reakciou. Takto získaný biodiesel, je biodegradovateľné palivo, ktoré môže byť použité v spaľovacích motoroch či už ako samostatné palivo, alebo ako prídavok do dieslového paliva buď s malou alebo aj so žiadnou úpravou. Najbežnejším procesom výroby biodiesla je transesterifikácia, reakcia medzi triglyceridmi a alkoholom s nízkou molekulovou hmotnosťou (etanol alebo metanol) v prítomnosti bázického katalyzátora (NaOH, hydrotalcity) alebo kyslého katalyzátora (H_2SO_4, zeolity) za vzniku esterov a glycerolu. Účinnosť výroby biodieslu závisí aj od rôznych faktorov ako výber katalyzátora, typ použitého alkoholu a oleja, molárny pomer alkohol:olej, reakčný čas a teplota a miešanie počas reakcie. Reakcia je veľmi citlivá na čistotu surovín, najmä na vodu a obsah voľných mastných kyselín, kde už 0,5 hm. % a 1 hm. % redukujú výťažok a kvalitu biodiesla. Preto je zvyčajne potrebná predúprava suroviny, aby sa vyhlo tvorbe mydla v prítomnosti alkalického katalyzátora. Ak je obsah voľných mastných kyselín vyšší ako 3 hm. %, najskôr sa použije kyslo katalyzovaná esterifikácia.

V tejto práci bolo prevedených niekoľko extrakcií SCG s rôznymi rozpúšťadlami (hexán, butanol, THF, ETBE, toluén) pre získanie kávového oleja vhodného na prípravu biodiesla. Každou extrakciou sa nám podarilo získať výťažok približne 10 hm. % oleja z pôvodnej suroviny. Tento olej sa ďalej použije na homogénne a heterogénne transesterifikácie. V rámci práce sa taktiež pripravila séria katalyzátorov, hydrotalcitov, ktoré budú použité pri následných heterogénnych transesterifikáciách. Okrem spôsobu

prípravy biodiesla metódou extrakcie a následnej transesterifikácie sa bude relizovať aj in-situ transesterifikácie, kde sa vynechá extrakčný krok. SCG sa zmieša s metanolom, organickým rozpúšťadlom a kyslým katalyzátorom v jednej banke a simultánne prebehne extrakcia lipidov aj priama in-situ transesterifikácia. Ďalšou možnosťou prípravy biodiesla je tzv. „reaktívna extrakcia“. V prvom kroku sa roztok kyseliny sírovej ako katalyzátora naimpregnuje na presne dané vysušené množstvo SCG. Po impregnácii sa upravené SCG nechá vysušiť a prenesie do patróny, ktorá sa vloží do Soxhletovho extraktora. Do varnej banky sa dá odmerané množstvo metanolu a nechá sa prebehnúť transesterifikačná reakcia. Množstvo vzniknutého FAME sa stanoví pomocou normovanej metódy na plynovom chromatografe. Následne sa porovnajú výsledky týchto rôznych druhov prípravy biodiesla.

Poďakovanie:

Tento výskum finančne podporila Agentúra na podporu výskumu a vývoja pod č. **APVV-20-0348**.

Literatúra:

[1] D. Peshev, D. Mitev, L. Peeva, G. Peev, Separation and Purification Technology **192** (2018) 271.
[2] N.S. Caetano, Inversa **2** (2011) 18.
[3] S. Morais, T.M. Mata, A.A. Martins, G.A. Pinto, C.A.V. Costa, Journal of Cleaner Production **18** (2010) 1251.

KATALYTICKÁ OXIDÁCIA PROPÉNU V PLYNNEJ FÁZE

Juraj Kuhn, Blažej Horváth

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
juraj.kuhn@gmail.com

Úvod

Propén má niekoľko využití v petrochemickom priemysle, kam patrí aj výroba propylénoxidu, ktorý je medziproduktom pre výrobu polyuretánov. Aj keď v súčastnosti sa už väčšina propylénoxidu nevyrába najviac enviromentálne zaťažujúcim chlórhydrínovým procesom, ďaľšie metódy výroby a to hlavne všeobecne konverzie peroxidmi majú vysoké energetické nároky. Preto by bola zaujímavá alternatívna výroba propylénoxidu a to zo strany šetrenia životného prostredia, ale aj ekonomického.

Kandidátom pre takúto výrobu je práve katalytická oxidácia propénu v plynnej fáze oxidačným činidlom vzdušným kyslíkom, alebo oxidom dusným. Oxid dusný poskytuje väčsie výťažky v porovnaní s vzduchom ako oxidačným činidlom, avšak je aj omnoho lacnejší. Úlohou tejto práce je príprava katalyzátorov a štúdium ich vplyvu na tvorbu produktov oxidácie.

Experimentálna časť

Študované katalyzátory boli pripravené nanesením rôznych kovov obyčajne vo forme organickej zlúčeniny na vopred pripravený nosič oxid kremičitý s promótorom chloridom draselným a následnou 5 hodinovou kalcináciou v rozmedzí teplôt 400 až 700°C. Vykalcinovaný katalyzátor sa drvil a sitoval za cieľom získania podielu s veľkosťou zŕn 0,3-0,7 mm. Na reakciu sa použili cca. 2 g katalyzátora, nasypaného do prietokového reaktora, ktorým prechádzala zmes propylénu a oxidovadla. Reakcia prebiehala pri teplote 320-420°C, pričom produkty oxidácie sa analyzovali plynovým chromatografom s kapilárnou kolónou a plameňovo ionizačným detektorom a sledoval sa vplyv teploty na podiel produktov reakcie, s cieľom nájdenia optimálnej teploty pre zvýšenie selektivity a výťažku reakcie.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou grantu APVV-17-0302.

POROVNANIE HOMOGÉNNEJ A HETEROGENNEJ TRANSESTERIFIKÁCIE OLEJA Z ĽANIČNÍKA SIATEHO (CAMELINA SATIVA)

M. Mališová, M. Horňáček, A. Peller, J. Mikulec*, E. Hájeková

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie, Radlinského 9 12 37 Bratislava
****VÚRUP, a.s., Vlčie Hrdlo, 820 03 Bratislava 23***

miroslava.malisova@stuba.sk

Bionafta patrí medzi alternatívne biopalivá, ktoré sú schopné čiastočne alebo plne nahradiť bežne používané motorové palivá. Bionafta je pripravená z obnoviteľných surovín, je biodegradovateľná a svojou prípravou, spracovaním a spaľovaním vylučuje menšie množstvo skleníkových plynov.

Ako zdroj na prípravu bionafty je možné použiť viacero surovín. Podľa toho aká surovina je použitá sa biopalivá delia na generácie biopalív. V prvej generácií biopalív sú ako zdroj použité predovšetkým potravinové plodiny a to rastliny potravinového pôvodu ako je olej z repky olejnej či slnečnice. Hlavnou nevýhodou tejto generácie je, že sa vyžívajú rastliny, ktorý by sa mohli využiť ako potraviny a tým sa uberá z potravinových zásob ľudstva. Druhá generácia, momentálne najviac študovaná, je generácia, kde sa ako suroviny používajú predovšetkým odpadné suroviny. Jedná sa hlavne o biomasu, ktorá zahŕňa odpad z lesa, lúk ako napríklad lignín či celulóza. Patria sem však aj rastliny, ktoré nie sú potravinového pôvodu a teda sa nepestujú na použitie ako potravina. V prípade tretej generácie sa jedná o riasy resp. mikroriasy, ktoré sa pestujú na kontaminovaných resp. slaných vodách a získava sa z nich olej, ten sa ďalej transformuje na bionaftu. Použitie rias je v budúcnosti cesta ale má tiež viacero nevýhod ako napríklad vysoký obsah dusíka či potreba pestovania týchto rias [1].

Ľaničník siaty (Camelina sativa) taktiež známy ako falošný ľan, ako surovina pre prípravu bionafty ponúka viacero výhod oproti bežne používaným rastlinným olejom ako je repka olejná či slnečnicový olej. V prvom rade je ľaničník siaty nepotravinová plodina, takže bionafta pripravená z tejto suroviny je zaradená medzi biopalivá druhej generácie. Rastlina ľaničníka dokáže kvitnúť až tri krát ročne ako zimná alebo letná plodina. Vďaka tomu, je možné získa zo semien veľké množstvo oleja. Je taktiež relatívne odolná voči suchu, nenáročná na minerály v pôde a vlhkosť. Vďaka tomu dokáže rásť v rôznych klimatických podmienkach ako aj na kontaminovaných a neúrodných pôdach, ktoré sa na pestovanie potravinových plodín využiť nedajú. Olej z ľaničníka siateho má však aj nevýhody. Jednou a to hlavnou je vysoký obsah nenasýtených mastných kyselín predovšetkým C18:3, čo spôsobuje vysoké jódové číslo, ktoré je jedným z kvalitatívnych parametrov bionafty. Vysoké jódové číslo hovorí o možnosti oxidácie a teda starnutiu bionafty a teda jej znehodnocovaným vplyvom času, v priebehu skladovania.

Príprava bionafty, ktorá pozostáva z monalkylesterov mastných kyselín sa robí predovšetkým pomocou transesterifikácie. Transesterifikačná reakcia je trojstupňová reakcia, kde dochádza ku reakcii hlavných zložiek oleja - triglyceridov s nadbytkom alkoholu za vzniku mnoalkylesterov mastných kyselín a glycerolu ako vedľajšieho produktu. Najčastejšie používaný alkohol je metanol, v tomto prípade hovoríme teda, že sa jedná o alkoholýzu a vznikajú metylestery mastných kyselín. Transesterifikácia môže prebiehať homogénne alebo heterogénne. V súčasnosti sa najčastejšej používa bázická homogénna transesterifikácia Podmienky homogénnej transesterifikácie sú miernejšie a to teplota okolo 50°C po dobu cca 1 hodiny s malým nadbytkom metanolu (6/1).

Nevýhodou však zostáva separácia katalyzátora a produktu. Keďže sa katalyzátor nachádza v rovnakej fáze ako reaktanty a produkty separácia je náročnejšia. Použitý katalyzátor (najčastejšie roztok NaOH, KOH alebo MeOH) je potrebné vymyť veľkým množstvom teplej vody. Tým vzniká veľké množstvo odpadnej vody, ktorú je potrebné čistiť. V prípade heterogénnej problém zo separáciou odpadá, keďže sa tuhý katalyzátor od produktov jednoducho oddeľuje a vymývanie nie je potrebné. Nevýhodu však ostáva dlhší reakčný čas heterogénnej transesterifikácie ako aj vyššia teplota a pomer metanolu ku oleju potrebný na dosiahne požadovaných výsledkov.

Na bázickú homogénnu transestrifikáciu sa najčastejšie používajú roztoky hydroxidu sodného alebo draselného. V súčasnosti sa však prechádza skôr na vopred pripravený metanolát sodný či draselný. Ten síce taktiež vzniká aj pri pridaní roztoku NaOH a KOH do metanolu ale pri ňom ako vedľajší produkt vzniká voda, ktorá pôsobí na reakciu nepriaznivo. V heterogénnej transestrifikácii sa najčastejšie používajú oxidy resp. zmesné oxidy kovov. Ako dobrý zdroj na prípravu zmesných oxidov sú takzvané hydrotalcity. Hydrotalciy patria do skupiny dvojitých hydroxidov. Majú vrstevnatú štruktúru, ktorá pozostáva zo striedania sa kladnej oktaédrickej vrstvy pozostávajúcej z katiónov kovov a z medzivrstvy, kde sa nachádzajú anióny a voda. Základné hydrotalcity pozostávajú z kovov horčíka a hliníka. Pomocou kalcinácie, a teda zahrievania na teplotu cca 450°C sa vrstevnatá kryštalická štruktúra mení na amorfnú štruktúru zmesných kovov. Tá je v katalýze aktívnejšia a má lepšie fyzikálno-chemické vlastnosti [2].

Na porovnanie homogénnej a heterogénnej transesteifikácie boli urobené 4 reakcie. Dve reakcie heterogénnej transesterifikácie prebiehali v nikel-chrómovom vsádzkovom reaktore s miešaním a reguláciou tlaku a teploty. Reakcie prebiehali pri teplote 140°C a tlaku 0,5-1,5 MPa s pomerom metanolu ku oleju 18/1 a množstvom katalyzátora 3 hmot.%. Ako surovina bola v prvom prípade použitý surový ľaničníkový olej a teda vylisovaný za studena bez rafinácie. Ako druhý bol použitý rafinovaný ľaničníkový olej. Ako katalyzátor boli v oboch prípadoch použitý zmesný oxid Ni/HT s prídavkom katiónu niklu do štruktúry. Homogénna transesterifikácia prebiehala pod refluxom v sklenenej aparatúre. Reakcia prebiehala po dobu jednej hodiny pri teplote varu metanolu (64,8°C) s pomerom metanolu ku oleju 6/1. Použité bol taktiež rafinovaný ako aj nerafinovaný olej. Ako katalyzátor bol použitý hydroxid draselný [3].

Na charakterizáciu heterogénneho katalyzátora bolo použitých viacero metód a to teplotne programovaná desorpcia amoniaku ako aj oxidu uhličitého. Taktiež SBET na zmeranie povrchov, objemu pórov a priemeru pórov. Z ďalších metód boli použité XRD, SEM, TG. Obsah metylesterov mastných kyselín v produkte bolo merané štandardizovanou metódou na GC s prídavkom vnútorného štandardu metylesteru kyseliny nonadekánovej.

Poďakovanie
Výskum bol financovaný Slovenskou grantovou agentúrou APVV-16- 0097 a firmou LANXESS Central Eastern Europe s.r.o.

Literatúra

[1] Mališová M. et al, Transesterification of Camelina sativa Oil Catalyzed by Mg/Al Mixed Oxides with Added Divalent Metals. ACS Omega, **2020** 5(49), 3204- 32050

[2] Mališová M. et al, Acta Chimica Slovaca, **2018**, Vol. 11, No. 2, pp. 147—166

[3] Mališová M. et al., Acta Chimica Slovaca, **2019**, Vol. 12, No. 1, pp. 119—126

Potravinárska a kozmetická chémia a technológia

MOŽNOSTI KOZMETICKÝCH VÝROBKOV PRI OCHRANE KOŽE PRED ŠKODLIVINAMI ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

Marek Rybárik, Jarmila Hojerová, 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.
xrybarikm@stuba.sk

Úvod

Znečistené ovzdušie je obrovským environmentálnym problémom. Podľa WHO (2021) znečistenie ovzdušia je „kontaminácia vonkajšieho a vnútorného prostredia chemickými, biologickými, alebo fyzikálnymi látkami, ktoré menia prirodzený charakter atmosféry“. Na dôsledky znečisteného ovzdušia ročne zomrie okolo 7 miliónov obyvateľov. Medzi najvýznamnejšie *chemické škodlivé látky* v ovzduší patrí zmes malých častíc, ktoré sú produkované výfukovými plynmi, spaľovaním fosílnych palív a mestských odpadov, ale aj chemické produkty mnohorakých činností človeka. K znečisteniu ovzdušia prispievajú aj rôzne fyzikálne žiarenia a biologické faktory. Je všeobecne známe, že mnohé z týchto škodlivín sa môžu dostať do tela človeka dýchaním/ inhaláciou cez nos a ústa. Menej známe je, že niektoré z nich sú schopné prenikať aj pokožkou a následne exponovať organizmus človeka z vnútra.

Experimentálna časť

Prvým cieľom práce bolo uskutočniť literárnu rešerš o zdravotne najrizikovejších chemických látkach a žiareniach exponujúcich človeka v súčasnom životnom prostredí a o úrovni spotrebiteľského povedomia v tejto oblasti. Druhým cieľom bolo zhodnotiť možnosti i hranice kozmetických látok a výrobkov pri zmiernení dopadov týchto škodlivín na kožu človeka.

Výsledky a diskusia

Veľké znečisťujúce **pevné častice** (angl. *particulate matter*, PM) >***2,5 µm*** sa usadzujú a nepoletujú. Pri vdýchnutí sa zachytia na chĺpkoch v nose. Zdravotne rizikovejšie sú pevné častice ≤ ***2,5 µm*** (PM2,5). Pre predstavu, aké sú malé uvediem, že do hrúbky priemerného ľudského vlasu (70 µm) by sa ich zmestilo až 28 (Hojerová, 2019). Vo vzduchu poletujú - neusadzujú sa. Keďže ich ľahko vdychujeme, pri zvýšenej koncentrácii môžu spôsobiť závažné respiračné a kardiovaskulárne problémy. Okrem toho, pretože sú schopné prenikať cez potné póry pokožky, rizikovou cestou vstupu do organizmu je aj koža. Primárne sú škodlivé pre samotnú pokožku. Dlhodobé vystavenie PM2,5 môže aktivovať aryl-uhľovodikové receptory (AhR), čo vedie k starnutiu pokožky, tvorbe vrások a zmenám pigmentácie. Poškodzujú DNA, spôsobujú bunkové mutácie a v konečnom dôsledku rakovinu (Fussell, 2020).

Prízemný ozón (O_3) je jednou z najreaktívnejších znečisťujúcich látok v ovzduší. Vzniká fotochemickými reakciami (foto-aktivácia, foto-kompozícia a reťazové reakcie voľných

radikálov), pričom reakcie gradujú prítomnosťou prekurzorových plynov (oxidy dusíka), prchavých organických zlúčenín, ultrafialového žiarenia a pod Krátkodobá expozícia O_3 vyvoláva oxidačný stres v ľudskej koži - vedie k aberantnej transkripčnej expresii génov zodpovedajúcich za predčasné starnutie pokožky (Fuks a kol., 2019).

Modré svetlo (angl. *blue light,* 450-495 nm) je prirodzenou zložkou viditeľného svetla, ktoré pozorujeme ako biele svetlo pri slnečnom žiarení. Modré svetlo produkujú aj displeje telefónov, tabletov, počítačov, televízorov a žiarivky. Štúdiou cirkadiánneho rytmu sa zistilo, že modré svetlo priamo ovplyvňuje úroveň „hodinových génov Per-1" a produkciu voľných radikálov. Bez dostatočnej ochrany kozmetickými výrobkami dôsledkom je desynchronizácie buniek kože, strata denného rytmu a následné starnutie kože (Dong, 2018). Iné výskumy preukázali vplyv modrého svetla na tvorbu reaktívnych foriem kyslíka (ROS) a vznik hyperpigmentácií (starecké škvrny), ktoré sú trvalejšia ako pigmentácie vyvolané UVA žiarením. Špecifická expozícia modrému svetlu môže mať aj pozitívne účinky na liečbu akné, pamäť, či bdelosť.

Výber aktívnej látky závisí od konkrétnej škodliviny a mechanizmu jej účinku na pokožku. Z dôvodu obmedzeného rozsahu textu uvediem len najvýznamnejšie. Extrakt z **Čajovníka čínskeho** (lat. *Camellia sinensis*) je bohatý na flavonoidy, ktoré neutralizujú až 80 % voľných radikálov, chránia bunkové membrány a pomáhajú pokožke brániť sa pred nečistotami. Extrakt z **Írskeho machu** (lat. *Chondrus crispus*) vďaka vysokým hladinám film vytvárajúceho karagénanu pokožku chráni pred suchosťou a podráždením spôsobeným znečistením, pomáha znižovať trans-epidermálnu stratu vody a udržiava pokožku prirodzene hydratovanú. Extrakt zo **Žeruchy siatej** (lat. *Lepidium sativum)* obsahuje sulforafán - silný antioxidačný fytonutrient, ktorý účinne inhibuje pigmentáciu dvoma kľúčovými krokmi. Neutralizuje ROS a inhibuje alfa-MSH, prírodný hormón, ktorý stimuluje pigmentáciu pokožky, zmierňuje výskyt tmavých škvŕn a zafarbenia a vyrovnáva ton pleti (Mistry, 2017).

Záver

Výsledkami spotrebiteľského prieskumu (on-line dotazník, 165 respondentov) som preukázal, že mladá populácia má málo informácií o vplyve týchto škodlivín na kožu človeka. Tejto téme, prípadne i výskumu ochranných látok by som sa rád venoval v ďalšom štúdiu na fakulte.

Literatúra

[1] Dong K. et al. „Blue light disrupts circadian rhythm at night causing direct effects on skin cells". *J. Investigat. Dermatol.,* **2018**, 138 (5), S237.
[2] Fuks K.B. et al. „Tropospheric ozone and skin aging: Results from two German cohort studies". *Environment Intern.,* **2019**, 124, 139-144.
[3] Fussell J.C. et al. „Oxidative contribution of air pollution to extrinsic skin ageing". *Free Radical Biol. Medicine,* **2020**, 151, 111-122.
[4] Hojerová J. „Zdravotné dopady znečisteného ovzdušia na kožu človeka a možnosti kozmetiky". In *Chémia, biológia a životné prostredie*. Bratislava: FCHPT, **2019,** 88-94.
[5] Mistry N. „Guidelines for formulating anti-pollution products". *Cosmetics,* **2017**, 4, 57.
[6] World Health Organization. *Air Pollution,* **2021**. Dostupné 010/2021 na: https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou **VEGA No. 2/0136/20** a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja **APVV-16-0088**.

ANALÝZA VYBRANÝCH LÁTOK V EXTRAKTOCH Z NECHTÍKA LEKÁRSKEHO

Katarína Medveďová, František Kreps

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

kmedvedova33@gmail.com

Úvod

Nechtík lekársky (*Calendula officinalis L.*) patrí vďaka svojmu pestrému zloženiu medzi bežne používané liečivé rastliny. Uvádza sa, že táto rastlina obsahuje množstvo významných fytochemikálií vrátane fenolových zlúčenín, sterolov, tokoferolov, terpenoidov, triterpenoidov, flavonoidov, chinónov a karotenoidov s rôznymi zdravotnými výhodami. Extrakty z nechtíka lekárskeho sa vyznačujú cytotoxickými, protizápalovými, hepatoprotektívnymi a antivirotickými účinkami [1 – 5].

V práci sme sa zamerali na stanovenie obsahu tokoferolov a fytosterolov. Tokoferoly v rastlinách hrajú úlohu v celom rade rôznych fyziologických javov vrátane rastu a vývoja rastliny, jej starnutia a predchádzania peroxidácii lipidov. Fytosteroly sú na druhej strane prekurzormi rastlinných hormónov, ktoré regulujú rast a vývoj rastlín [6, 7].

Experimentálna časť

Experiment sa zameriaval na stanovenie obsahu tokoferolov a fytosterolov v kvetoch nechtíka lekárskeho. Extrakt z nechtíka sme získali po 2 h macerácii potravinárskym etanolom 96 %. Zmes sme prefiltrovali a potom sme na vákuovej rotačnej odparke pri teplote do 40 °C postupne odparili rozpúšťadlo. Extrakt sme následne rozpustili v zmesi rozpúšťadiel: etanol, voda a hexán v pomere 2:1:2 a preniesli do rozdeľovacieho lievika, ktorým sme zmes rozdelili na polárnu (etanol a voda) a nepolárnu (hexán) fázu. Rozpúšťadlá z oboch fáz sme následne opäť odparili na odparke. Ďalej sme na analýzu tokoferolov použili rezíduum hexánového extraktu.

Pred analýzou fytosterolov sme vzorku zmydelnili a získaný nezmydelniteľný podiel silylovali. Zmydelnenie sme uskutočnili etanolovým roztokom hydroxidu draselného bez prístupu svetla v kontrolovaných podmienkach s kyselinou askorbovou. Nezmydelniteľnú časť sme vyextrahovali dietyléterom z roztoku mydla a rozpúšťadlo sme následne odparili. Silylácia bola uskutočnená priamo vo vialkách, prídavkom silylačného činidla (hexametyldisilazán, pyridín a trimetylsilyl v pomere 4:0,5:0,15) a následným temperovaním zmesi po dobu 40 min pri 60 °C, s občasným pretrepaním. Následne sme silylačnú zmes odparili a pridali rozpúšťadlo, na základe polarity vzorky (hexán- nepolárne, tetrahydrofurán- polárne). Objem vialky sme ďalej prefiltrovali pomocou injekčnej striekačky do čistej vialky a odparili rozpúšťadlo. Analýzu tokoferolov sme uskutočnili bez potreby zmydelnenia a silylácie.

Analýza tokoferolov bola uskutočnená vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou s UV detektorom (HPLC-UV). Obsah tokoferolov bol stanovený pri vlnovej dĺžke 292 nm, čo zodpovedá absorpčnému maximu α-tokoferolu. Pripravený extrakt bol rozpustený v n-hexáne a následne nastreknutý do kolóny. Na kvantitatívnu analýzu tokoferolov boli použité 4 štandardy (α-, β-, γ- a δ-tokoferol), z ktorých boli zostavené kalibračné krivky [8].

Pri analýze fytosterolov sa postupovalo podľa metodiky AOAC Official Method 2007.03, s použitím plynovej chromatografie s plameňovo-ionizačným detektorom (GC-FID) a taktiež

plynovej chromatografie s hmotnostným spektrometrom (GC-MS). Na kalibračné krivky boli použité štandardy stigmasterolu a β-sitosterolu.

Výsledky a diskusia

Cieľom nášho experimentu bolo stanoviť obsah tokoferolov a fytosterolov v extrakte z kvetov nechtíka lekárskeho. Obsah jednotlivých derivátov tokoferolov vyjadrený v mg/kg dw nepolárneho extraktu bol: 2268,2 mg/kg α-tokoferolu, 65,3 mg/kg β-tokoferolu, 322,8 mg/kg γ-tokoferolu a 94796,9 mg/kg δ-tokoferolu. Výsledky sa zhodujú so štúdiou Miguel et al. [3] a Pires et al. [9]. Obsah sitosterolu a stigmasterolu bol 12,6 mg/kg a 16,9 mg/kg dw nepolárneho extraktu nechtíka. Tieto výsledky sú v zhode s Niżyński et al. [10]. Výsledky práce poukazujú na to, že kvety nechtíka majú skutočne vysoký obsah skúmaných látok a sú zaujímavé pre ďalšie využitie.

Záver

Výsledky nášho experimentu potvrdzujú, že extrakty z kvetov nechtíka lekárskeho sú dobrým zdrojom tokoferolov a fytosterolov.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmlúv č. APVV-16-0088. Práca bola tiež podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV na základe zmluvy Vega 1/0012/19.

Literatúra

[1] Muley, B.; Khadabadi, S.; Banarase, N. Trop. J. Pharm. Res. **2009**, 8 (5), 455–465.
[2] Re, T. A.; Mooney, D.; Antignac, E.; Dufour, E.; Bark, I.; Srinivasan, V.; Nohynek, G. Food Chem. Toxicol. **2009**, 47 (6), 1246–1254.
[3] Miguel, M.; Barros, L.; Pereira, C.; Calhelha, R. C.; Garcia, P. A.; Castro, M. Á.; Santos-Buelga, C.; Ferreira, I. C. F. R. Food Funct. **2016**, 7 (5), 2223–2232.
[4] Andersen, F. A.; Bergfeld, W. F.; Belsito, D. V.; Hill, R. A.; Klaassen, C. D.; Liebler, D. C.; Marks, J. G.; Shank, R. C.; Slaga, T. J.; Snyder, P. W. Int. J. Toxicol. **2010**, 29 (6_suppl), 221S-243S.
[5] John, R.; Jan, N. Proc. Indian Natl. Sci. Acad. **2017**, 83 (0), 769–787.
[6] Soltani, Y.; Saffari, V. R.; Moud, A. A. M.; Mehrabani, M. Afr. J. Biotechnol. **2012**, 11 (56), 11931–11935.
[7] Valitova, J. N.; Sulkarnayeva, A. G.; Minibayeva, F. V. Biochemistry (Moscow) **2016**, 81 (8), 819–834.
[8] Burčová, Z.; Kreps, F.; Schmidt, Š.; Jablonský, M.; Ház, A.; Sládková, A.; Šurina, I. Acta Chim. Slovaca **2017**, 10 (1), 29–34.
[9] Pires, T. C. S. P.; Dias, M. I.; Barros, L.; Ferreira, I. C. F. R. Food Chem. **2017**, *220*, 337–343.
[10] Niżyński, B.; Alsoufi, A. S. M.; Pączkowski, C.; Długosz, M.; Szakiel, A. Phytochem. Lett. **2015**, *11*, 410–417.

NOVÉ HYDROXYLOVANÉ CHALKÓNY S INDOLOVÝM JADROM: SYNTÉZA, CHARAKTERISTIKA A BIOLOGICKÁ AKTIVITA

Marián Ksiažek[a], Zuzana Kudličková[a,b], Radka Michalková[c]

[a]Katedra chémie, biochémie a biofyziky, Univerzita veterinárskeho lekárstva a farmácie v Košiciach, Komenského 73, 041 81 Košice, Slovenská republika
[b]Laboratórium NMR spektroskopie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika
[b]Ústav farmakológie, Lekárska fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Trieda SNP 1, 040 11 Košice, Slovenská republika

marian.ksiazek@student.uvlf.sk

Úvod

Chalkóny sú prírodné látky vznikajúce ako medziprodukty v biosyntéze flavonoidov a izoflavonoidov, v rastlinách sa preto obvykle nehromadia [1]. Vo väčšom množstve je možné ich izolovať z rastlín čeľadí *Leguminosae*, *Asteraceae* a *Moraceae* [2]. Chalkóny obsahujú dva substituované aromatické systémy spojené trojuhlikatým α,β-nenasýteným karbonylovým môstikom. Vďaka jednoduchej štruktúre a pomerne nenáročnej syntéze bolo pripravených mnoho syntetických derivátov. Prírodne chalkóny ako aj ich syntetické deriváty vykazujú široké spektrum biologických aktivít: antimikrobiálnu, protizápalovú, antioxidačnú, protinádorovú, chemopreventívnu.. Mnohé hybridné chalkóny obsahujúce indolové jadro vykazujú antiproliferatívne pôsobenie [3,4].

Našim cieľom bolo pripraviť nové hybridné chalkóny s indolovým skeletom a hydroxylovaným benzénovým jadrom a preskúmať ich antiproliferatívny efekt. Hydroxylové skupiny sú v liečivách zastúpené pomerne často. V prírodných liečivách je to takmer 70%, v syntetických podstatne menej – len 23%, pričom táto nerovnomerná distribúcia sa týka len hydroxylových funkčných skupín [5].

Výsledky a diskusia

Claisen-Schmidtovou kondenzáciou 1-H, 1-metyl a 1-metoxyindol-3-karbaldehydov so 4-hydroxyacetofenónom kyslou katalýzou ($SOCl_2$ v EtOH), resp. so 2-hydroxyacetofenónom zásaditou katalýzou (piperidín) boli pripravené chalkóny **1a-c**, **2a-c** (Schéma). Tretia séria chalkónov bola pripravená kyslo katalyzovanou kondenzáciou 3-acetyl-1-metoxyindolu s hydroxybenzaldehydmi. Štruktúra pripravených zlúčenín bola potvrdená NMR, UV/VIS, IČ a hmotnostnou spektrometriou.

Následne bola antiproliferatívna aktivita syntetizovaných chalkónov testovaná na bunkových líniách karcinómu prsníka (MCF-7, MDA-MB-231), karcinómu hrubého čreva (HCT 116), karcinómu kŕčka maternice (HeLa) a leukémie (Jurkat) ako aj na kontrolných nenádorových bunkových líniách (MCF-10A a BJ-5ta).

Antiproliferatívna aktivita nových hydroxylovaných chalkónov sa líši v závislosti od polohy substituenta na benzénovom jadre, menej na jadre indolovom. Deriváty **2**, s hydroxy skupinou na benzénovom jadre boli všeobecne toxickejšie na nenádorových bunkových líniách než 2-hydroxy deriváty. Taktiež sme zistili sme, že nádorová bunková línia Jurkat bola na pôsobenie nových chalkónov citlivejšia než ostatné.

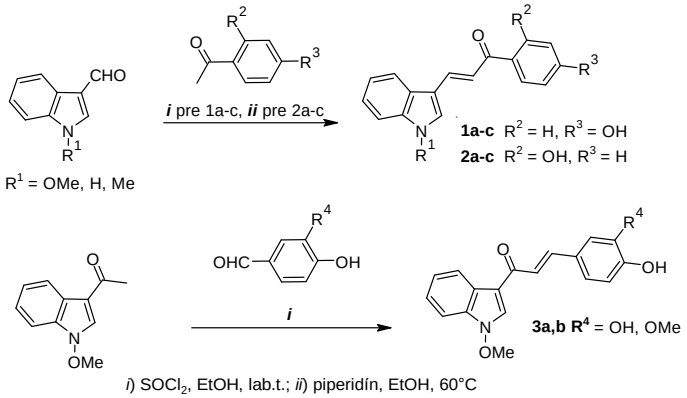


Schéma: Syntéza hybridných chalkónov

Ako najúčinnejší sa ukázal derivát **3a** s 1-metoxyindolovým jadrom v polohe 1 prop-2-en-1-ónu a s 3,4-dihydroxybenzénovým jadrom v polohe 3. Vykazoval selektívnu aktivitu voči nádorovej bunkovej línii kolorektálneho karcinómu HCT 116 a línii Jurkat s IC_{50} 18,2 a 8 μmol.l^{-3} a nízkou toxicitou na obe testované nenádorové bunkové línie IC_{50} > 100 μmol.l^{-3}.

Záver

Hydroxylované chalkóny s indolovým jadrom sú zlúčeniny, ktoré je možné jednoduchou syntézou Claisen-Schmidtovou kondenzáciou pripraviť v laboratórnych podmienkach s priemernou výťažnosťou. Pripravených a charakterizovaných bolo 8 hybridných chalkónov s hydroxylovou skupinou. Ich antiproliferatívna aktivita sa líši od polohy ale aj počtu substituentov a najefektívnejšie pôsobil chalkón **3a** proti nádorovým bunkovým líniám Jurkat a HCT 116, aktivita ostatných bola priemerná, alebo vykazovali celkovú toxicitu.

Literatúra

[1] Rammohan, A.; Reddy, J. S.; Sravya, G.; Rao, C. N.; Zyryanov, G. V. Environ. Chem. Lett. **2020**, 18, 2, 433–458.
[2] Rozmer, Z.; Perjési, P. Phytochem. Rev. **2016**, 15, 87–120.
[3] Gao, F.; Huang, G.; Xiao, J. Med. Res. Rev. **2020**, 40, 5, 2049–2084.
[4] Kudličková, Z.; Takáč, P.; Sabolová, D.; Vilková, M.; Baláž, M.; Béres, T.; Mojžiš, J. Med. Chem. Res. **2021**, 30, 4, 897–912.
[5] Cramer, J.; Sager, C. P.; Ernst, B. J. Med. Chem. **2019**, *62*, 20, 8915–8930.

ANTIOXIDAČNÝ POTENCIÁL NOVÝCH UDRŽATEĽNÝCH DRUHOV KAROTENOIDOV

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, 8123 37 Bratislava

dodadurcova@gmail.com

Úvod:

Karotenoidy sú skupinou nepolárnych látok rastlinného pôvodu. Veľkým benefitom karotenoidov, špeciálne astaxantínu a krocínu, je ich biotechnologický spôsob výroby. Očakáva sa, že rastúci dopyt po udržateľných prírodných zdrojoch surovín v kozmetickom, potravinárskom a farmaceutickom priemysle podporí biotechnológiu karotenoidov ako základného hráča na splnenie požiadaviek spotrebiteľov [1].

Každá molekula má najmenej 9 dvojitých väzieb, ktoré by mohli mať potenciál vychytávať voľné radikály, špeciálne reaktívne formy kyslíka. V súčasnosti sa diskutuje o astaxantíne a krocíne ako o pozitívnych nástrojoch pri prevencii pred artritickými, nádorovými či degeneratívnymi ochoreniami. Predpokladá sa, že ako možné sekundárne antioxidanty majú schopnosť vychytávať ióny kovov, čo dokazuje ich možný antioxidačný potenciál [2].

Experimentálna časť:

Cieľom predkladanej práce bolo stanovenie antioxidačného účinku prírodných karotenoidov: (i) **krocínu** (CRO) získaného biotechnologickou produkciou z korenia šafranu (Sigma-Aldrich, Nemecko) a (ii) astaxantínu (ASX) získaného biotechnologickou kultiváciou huby *Blakeslea Trispora* (Sigma-Aldrich, Nemecko). Metóda FRAP *(Ferric Reducing Antioxidant Power)* bola založená na štúdii autorov Benzie a Strain (1996) s menšími modifikáciami. Analýzy prebehli vždy v 2 paralelných stanoveniach, a to pre nižšie (2,5 – 60 μM) a aj vyššie koncentrácie (100 – 1000 μM), pričom astaxantín bol rozpúšťaný v etanole UV čistoty a krocín v zmesi rozpúšťadiel voda + metanol v pomere 3:1 v alkalickom prostredí (pH>7). Ako porovnávacie štandardy boli použité syntetické antioxidanty: (i) α-tokoferol (Sigma-Aldrich, Nemecko), (ii) butylhydroxytoluén (BHT) a (iii) TROLOX (kyselina 6-hydroxyl-2,5,7,8- tetrametylchróman-2-karboxylová).

Základom FRAP metódy je schopnosť antioxidantov redukovať železité ióny komplexu železa na železnaté. Princíp spočíva v interakcii železnatých iónov s 2,4,6-tris-(2-pyridyl)-s-triazínom (TPTZ) a zohriatí FRAP reagentu na 37°C. TPTZ tvorí fialovo-modré zafarbenie v prítomnosti železnatého iónu, ktoré možno detegovať pri vlnovej dĺžke **593 nm**. Následne je preukázaná schopnosť vzoriek **redukovať bezfarebný komplex Fe^{3+} - TPTZ** pri nízkom pH [3, 4]. Základným činidlom FRAP metódy je FRAP reagent, ktorý sme pripravili **z troch roztokov** separátne, a to z **acetátového pufra (300mM, pH 3,6), TPTZ (2,4,6-trpyridyl-s-triazín) (10 mM**

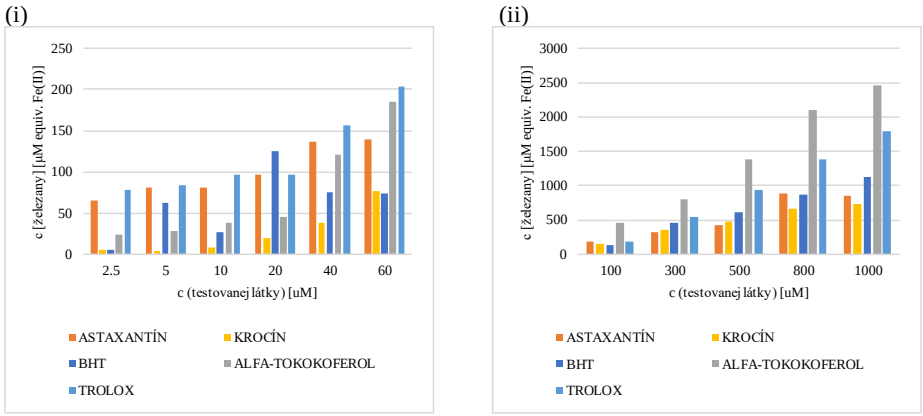
v 40 mM HCl) a $FeCl_3.6\ H_2O$ (hexahydrát chloridu železitého) (20 mM vo vode HPLC čistoty) v pomere 10:1:1 (v/v/v).

Výsledky a diskusia:

Výsledkom stanovenia sú 2 grafy, ktoré poukazujú na lepšiu antioxidačnú aktivitu karotenoidov pri nižších koncentráciách ako pri vyšších (Graf 1).

Nami preukázané výsledky antioxidačnej aktivity biotechnologicky produkovaných karotneidov ASX a CRO potvrdzuje aj štúdia Sakayanathan a kol. (2018) [6], v ktorej bola dokázaná značne vyššia antioxidačná aktivita ASX v porovnaní so syntetickým antioxidantom α-tokoferolom a bola preukázaná jeho výhoda v schopnosti zhášať radikály v excitovanom, ale aj v základnom stave. Pri FRAP metóde bola redukcia Fe^{3+} - TPTZ (bezfarebný) na komplex Fe^{2+} - TPTZ (modrý) ASX-om oveľa výraznejšia pri nižších koncentráciách ako pri vyšších. V tejto štúdii sa zistilo aj to, že koncová -OH skupina sa nepodieľa na vychytávaní radikálov ASX-om.

V našom prípade bol redoxný potenciál ASX pri koncentrácii 40 µM totožný s redoxným potenciálom TROLOXU pri tej istej koncentrácii a javí sa ako vhodný prírodný antioxidant. Ukázalo sa, že antioxidačná aktivita je veľmi ovplyvnená správne zvolenou koncentráciou ASX.



Graf 1: Redoxný potenciál astaxantínu, krocínu a syntetických komerčných antioxidantov stanovený FRAP metódou pri (i) nižších a pri (ii) vyšších koncentráciách

Antioxidačný účinok krocínu v našom experimente bol v rozmedzí od 5 do 738,75 µM equiv. Fe(II). Jeho redoxný potenciál je v celej koncentračnej škále podobný ako u syntetického komerčne používaného antioxidantu – BHT. V porovnaní s ASX má CRO takmer 3-krát slabší redoxný potenciál pri nižších koncentráciách. Pri vyšších koncentráciách sa ten to rozdiel stráca, a to hlavne pri 100 a 300 µM koncentrácii. V porovnaní so syntetickým α-tokoferolom (60 µM)bol redoxný potenciál nižší, a to až 7-násobne. Naše výsledky potvrdzuje aj štúdia Margaritis a kol. (2020) [7], kedy krocín vykazoval lepšie antioxidačné vlastnosti pri nižších koncentráciách.

Záverom je, že karotenoidy môžu byť pri nízkych koncentráciách veľmi prospešné pre ľudský organizmus, naopak pri vysokých koncentráciách sa javia ako škodlivé, najmä ak sa nepodávajú spolu s inými látkami, ktoré by dokázali ich škodlivý účinok neutralizovať. Aj keď nie je celkom

jasné, prečo účinok antioxidantov nie je priamoúmerný s ich koncentráciou, je pravda, že v stave oxidačného stresu (napr. pri cukrovke) môžu byť antioxidačné enzýmy vyčerpané. V tomto stave potom môžu antioxidanty, karotenoidy, znižovať oxidačný stres vychytávaním ROS a do určitej miery prispievať k obnoveniu hladiny enzýmov [7].

Záver:

Čoraz viac ľudí hľadá v kozmetike rôzne prírodné riešenia a alternatívy pre udržateľný svet, ktoré preukazujú svoje antioxidačné vlastnosti potrebné pre zachovanie zdravia jednotlivcov a pre udržanie dobrého stavu pleti. Mnou prezentovaná práca sa opierala o rôzne štúdie a potvrdila ich výsledky; antioxidačná aktivita prírodných karotenoidov (krocínu, astaxantínu) je vyššia pri nízkych koncentráciách ako pri vysokých. Antioxidačná aktivita ASX bola veľmi podobná bežne používanému syntetickému štandardu v kozmetickom priemysle ako je α-tokoferol. Krocín nadobudol antioxidačnú aktivitu podobnú tej – BHT.

Poďakovanie:

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou **VEGA No. 2/0136/20** a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja **APVV-16-0088**.

Literatúra:

[1] Rodriguez-Concepcion, M.; Avalos, J.; Bonet, M. L.; Boronat, A.; Gomez-Gomez, L.; Hornero-Mendez, D.; Zhu, C. Progress Lip. Res. **2018**, 70, 62-93.

[2] Garciá-Casal, M.N. Nutr. Res. **2006**, 26, 340-344.

[3] Benzie, I.F.; Strain, J.J. Anal. Biochem. **1996**, 239, 70-6.

[4] Sukham, T. Microchem. J. **2019**, 149, 104046.

[5] Jurić, T.; Mićić, N.; Potkonjak, A.; Milanov, D.; Dodić, J.; Trivunović, Z.; Popović, B. M. Food Chem. **2021**, 362, 130226.

[6] Sakayanathan, P.; Loganathan, C.; Iruthayaraj, A.; Periyasamy, P.; Poomani, K.; Periasamy, V.; Thayumanavan, P. Biomac **2017**, 118, 252-262.

[7] Margaritis, I.; Angelopoulou, K.; Lavrentiadou, S.; Mavrovouniotis, I. C.; Tsantarliotou, M.; Taitzoglou, I.; Zervos, I. J. Biol. Res. **2020**, 27(4), 1-15.

VYUŽITIE ADITÍV NA ÚPRAVU KVALITY RAŽNÉHO PEČIVA

Benjamin Varga

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

benjaminvarga0@gmail.com

Úvod a teória

Cereálne potraviny tvoria viac než 50 % celkového svetového kalorického príjmu. Z výživového a zdravotného hľadiska sú cereálne potraviny rozporuplné, lebo najkonzumovanejšie cereálie sú vysoko vymleté, rafinované produkty z kukurice, pšenice alebo ryže, ktoré obsahujú málo mikronutrientov, vlákniny a lyzínu. Nadmerná konzumácia rafinovaných cereálií je kvôli vysokému obsahu ľahko stráviteľných sacharidov považovaná za hlavnú príčinu zvyšujúcej sa tendencie výskytu obezity [1]. Raž je zdravšia, nutrične výhodnejšia alternatíva rafinovaných cereálií, lebo má vyšší obsah vlákniny a lyzínu, navyše raž je výborným zdrojom zdravotne prospešných biologicky aktívnych látok ako sú: fenolové kyseliny, lignany, benzoxazinoidy a alkylresorcionoly [2].

Raž, napriek jednoznačným zdravotným a nutričným výhodám tvorí len menej než 1 % celkovej svetovej produkcie cereálnych surovín [3]. Hlavným dôvodom relatívne nízkeho rozšírenia ražného pečiva je to, že ražné cesto má v porovnaní s pšeničným napriek podobnej genetike výrazne horšie pekárske vlastnosti. Ražné cesto je tvrdšie ako pšeničné, je menej elastické, ľahko sa roztrháva a je menej stabilné [4].

Čiastočné riešenie na nedostatočné pekárske vlastnosti ražných múk je vhodná aplikácia a kombinácia vhodne vybratých prídavných látok.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sa sledoval vplyv zmeny pH na vlastnosti ražného cesta pomocou farinografu. Zmena pH bola dosiahnutá prídavkami kyseliny citrónovej, každá séria meraní sa skladala z 3 opakovaní. 1. séria meraní sa uskutočnila bez prídavku kyseliny, ďalšie série meraní sa zrealizovali s 1, 2, a 3 g prídavkami kyseliny citrónovej. Meranie sa uskutočnilo podľa ICC STANDARD No. 115/1, 1992 [5]. Po farinografickom meraní bola stanovená hodnota pH každej vzorky ražného cesta kombinovanou sklenenou elektródou. Sledované parametre boli nasledovné: farinografická väznosť, stabilita cesta, stupeň zmäknutia cesta a pH.

Výsledky a diskusia

Prvá séria meraní bez prídavku kyseliny citrónovej mala najväčšiu väznosť, a to 67,47 %. S prídavkom kyseliny sa väznosť znížila až na 64,03 %. Stabilita vzorky sa so znížením hodnoty pH zvyšovala, bez prídavku kyseliny mala hodnotu 1,67 min, s 2 až 3 g prídavkom kyseliny sa stabilita zvýšila na 3,2 min. Stupeň zmäknutia so znížením pH klesol, bez prídavku kyseliny bola hodnota 119 FU, s prídavkom kyseliny sa stupeň zmäknutia znížil až na hodnotu 83,67 FU.

Získané výsledky boli porovnané so štúdiou [6] realizovanej na mixolabe. Výsledky merania väznosti na mixolabe sa zhodujú s meraniami na farinografe, čo znamená, že v oboch prípadoch

bola nameraná pozitívna korelácia medzi väznosťou a pH. Väznosť ražnej múky predovšetkým závisí od vlastnosti štruktúrnych polysacharidov resp. od aktivity enzýmov katalyzujúcich ich hydrolýzu [7]. V rozsahu pH 4 – 7 aktivita enzýmov katalyzujúcich hydrolýzu arabinoxylánov zo znížením pH rastie, čo znamená že rýchlosť hydrolýzy arabinoxylánov zo znížením pH rastie a zo znížením molekulárnej hmotnosti arabinoxylány postupne strácajú schopnosť viazania vody [8].

Výsledky stability a stupňa zmäknutia v porovnaní so štúdiou [6] ukázali opačný trend. Dôvodom kontroverzie je pravdepodobne fakt, že farinograf bol vyvinutý na meranie pšeničných vzoriek s viskoelastickým cestom. Meranie reologických vlastností vzoriek s plastickými vlastnosťami, aké je aj ražné cesto si vyžaduje iné meracie zariadenie [7]. Rôzne organické kyseliny môžu mať rôzny vplyv na reologické vlastnosti vzoriek, napr. kyselina mliečna znižuje elasticitu pšeničného lepku, kým kyselina octová vplýva opačne [9].

Záver

Raž je zo zdravotného výživného hľadiska vhodnou alternatívou rafinovaných cereálií, keďže je výborným zdrojom vlákniny, má pomerne vysoký obsah lyzínu a ďalších biologicky aktívnych látok. Hlavným dôvodom nižšieho výskytu sú slabé pekárske vlastnosti ražného cesta. Čiastočné riešenie tejto problematiky je vhodná aplikácia a kombinácia vhodne vybratých prídavných látok.

V experimentálnej časti sa sledoval vplyv zmeny pH na vlastnosti ražného cesta farinografom. Znížením hodnoty pH sa farinografická väznosť ražnej múky znížila. Výsledky stability a stupňa zmäknutia ukázali určitú kontroverziu, dôvodom je pravdepodobne nevhodnosť štandardného mixéru farinografu na analýzu reológiu plastických ciest. Možným riešením je výmena mixéru farinografu na planetárny mixér P 600, resp. opakovať meranie použitím iných organických kyselín ako je kyselina mliečna alebo kyselina octová.

Použitá literatúra:

[1] Awika, J., M., Piironen, V., Bean, S. Major cereal grains production and use around the world. In: Advances in cereal science: Implications to food processing and health promotion. Washington DC: American Chemical Society. **2012**, ISBN 978-0841226364.
[2] Jonnson, K., Andersson, R., Knudsen, K., E., B., Hallmans, G., Hanhineva, K., Kolehmainen, M., Kryo, C., Langton, M., Nordlund, E., Lærke, N., H., Olsen, A., Poutanen, K., Tjonneland, A., Landberg, R. Trends Food Sci. Technol. **2018**. 79, 78-87.
[3] Arendt, E., Zannini, E. Rye. In: Cereal Grains for the Food and Beverage Industries. Oxford: Woodhead publishing. **2013**, ISBN 978-0857094131.
[4] Hampl, J. Cereální chemie a technologie II. Pekárenství. Praha: SNTL- Nakladatelství technické literatury, **1985**, ISBN 440-33588.
[5] ICC STANDARD No. 115/1. Method for using the Brabender Farinograph. 2. vyd. S.l.: International Association for Cereal Science and Technology, **1992**.
[6] Banu, I., Vasilean, I., Constantin, O., E., Aprodu, I. Ir. J. Agric. Food Res. **2011**. 50, 239-247.
[7] Kim, M., Freund, W., Chun, S. Food Sci. Biotechnol. **2009**. 18(2), 456-462.
[8] Rasmussen, C., V., Hansen, H., B., Hansen, A., Larsen, L., M. J. Cereal Sci. **2001**. 34, 49-60.
[9] KOMLENIČ, D., K., SLAČANAC, V., JUKIČ, M. Influence of Acidification on Dough Rheological Properties. In: VICENTE, J., D. Rheology. Rijeka: IntechOpen. **2012**, ISBN 978-953-51-0187-1.

POTENCIÁLNE VYUŽITIE QUINOA V POTRAVINÁRSKOM PRIEMYSLE

Tatiana Holkovičová, Zlatica Kohajdová, Stanislav Sekretár

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.

tanicka.holkovicova@gmail.com

Úvod

Mrlík čílsky alebo quinoa (*Chenopodium quinoa*) je plodina tradične konzumovaná v andských kultúrach v Južnej Amerike, ktorá v súčasnosti priťahuje pozornosť ako novodobá funkčná potravina. Ide o pseudocereáliu s vysokou nutričnou hodnotou, pretože obsahuje množstvo zdraviu prospešných látok. Okrem vysokého obsahu bielkovín, ktorý je minimálne rovnaký ako v mlieku a mäsových výrobkoch, je bohatá na lipidy, vlákninu, vitamíny a minerálne látky a má vyvážený obsah esenciálnych aminokyselín. Táto rastlina sa stala populárna najmä ako potravina pre celiatikov, keďže neobsahuje lepok a je plnohodnotnou náhradou za iné obilniny, obsahujúce lepok [1]. Quinoa obsahuje tiež vyšší podiel saponínov, ktoré zapríčiňujú jej horkastú chuť, preto je nutné odstránenie týchto zlúčenín ešte pred konzumáciou. Okrem vysokej nutričnej hodnoty sa môže quinoa pestovať aj v extrémnych podmienkach, preto by mohla byť potenciálnym zdrojom živín nielen v rozvojových ale aj v rozvinutých krajinách [2].

Diskusia

Vo výžive človeka je quinoa jedna z prvých rastlín, u ktorej je možné jej listy konzumovať ako zeleninu a zrná ako obilniny. Komerčne sa quinoa využíva vo forme zŕn, múky a vločiek. Zrná sa môžu jesť tepelne spracované, rovnako ako ryža a môžu sa pridávať aj do iných potravín, ako sú šaláty, polievky a omáčky. Múky môžu byť použité ako prísady na prípravu cestovín, sušienok, chleba, koláčov, palaciniek, pudingov, kaší, pričom môžu v závislosti od receptu úplne alebo čiastočne nahradiť pšeničnú múku [3]. Z literárnych štúdií vyplýva, že prídavok tejto pseudoobilniny do výrobkov má za následok zvýšenie ich výživovej hodnoty a ovplyvňuje aj kvalitatívne a senzorické parametre výrobkov. V tab. 1 je uvedené nutričné zloženie quinoi a ďalších obilnín. Inkorporáciou tejto plodiny do formulácií pekárskych výrobkov je možné dosiahnuť nielen zvýšenie obsahu bielkovín ale aj množstva esenciálnych aminokyselín predovšetkým lyzínu a treonínu, ktoré sú v pšeničnej múke zastúpené v minoritných koncentráciách. Okrem toho sa quinoa vyznačuje vyšším obsahom celkovej potravinovej vlákniny a minerálnych látok predovšetkým Ca, Mg, Fe a Zn v porovnaní s pšenicou [4].

Tab. 1 Nutričné zloženie quinoi a ďalších obilnín [2]

Hlavné zložky	Quinoa	Ryža	Jačmeň	Pšenica	Kukurica	Raž	Cirok
Tuky (g)	6,07	0,55	1,30	2,47	4,74	1,63	3,46
Bielkoviny (g)	14,12	6,83	9,91	13,68	9,42	10,34	10,62
Popol (g)	2,70	0,19	0,62	1,13	0,68	0,98	0,84
Sacharidy (g)	64,16	81,68	77,72	71,13	74,26	75,86	72,09
Energia (kcal)	368	370	352	339	365	338	329

Saponíny sú hlavné sekundárne metabolity prítomné v *Chenopodium quinoa*, ktoré sa nachádzajú hlavne vo vonkajšej vrstve semien [5]. Tieto látky sa vyznačujú intenzívnou horkou chuťou, čo môže mať negatívny vplyv na senzorické charakteristiky výrobkov. Pri spracovaní tejto pseudocereálie sa postupuje tak, že surovina prechádza procesom prania a sušenia, aby sa saponíny odstránili. Tieto zlúčeniny však môžu byť ďalej využité ako cenný vedľajší produkt v potravinárskom, kozmetickom, farmaceutickom priemysle, či pri bioremediácii odpadových vôd [6].

Záver

Quinoa sa vzhľadom na svoju vysokú nutričnú hodnotu, genetickú rozmanitosť a veľkú prispôsobivosť voči prostrediu považuje za výnimočnú plodinu s potenciálom širokého využitia v potravinárskom priemysle.

Quinoa obsahuje mnoho zložiek, ktoré majú pozitívny vplyv pre zdravie človeka. Využitie quinoi na výrobu pekárskych výrobkov by mohlo prispieť k všeobecnému zlepšeniu nutričného profilu daných výrobkov, najmä z hľadiska zvýšenia obsahu bielkovín, vlákniny a vylepšenia profilu esenciálnych aminokyselín, najmä lyzínu.

Pri potravinárskom spracovaní quinoi sa odstraňujú povrchovo aktívne látky - saponíny ako vedľajšie produkty. Tieto látky vykazujú významné povrchovo aktívne, emulgačné, penotvorné a antimikrobiálne vlastnosti, ktoré ich predurčujú pre ďalšie použitie v priemysle. Z dôvodu potreby zvyšovania ochrany životného prostredia sú aplikácie povrchovo aktívnych látok prírodného pôvodu možnou alternatívou k chemicky syntetizovaným látkam.

Poďakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci projektu VEGA č. 1/0583/20 a Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Dopytovo-orientovaný výskum pre udržateľné a inovatívne potraviny, Drive4SIFood 313011V336, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Hernández-Ledesma, B. Bioactive Compounds in Health and Disease. **2019**, 2(3), 27-47.

[2] Sezgin, A. C.; Sanlier, N. Trends in Food Science & Technology. **2019**, 86, 51-58.

[3] Schmidt, D.; Verruma-Bernardi, M. R.; Forti, V. A.; Borges, M. T. M. R. Food Reviews International. **2021**, 1-20.

[4] Ballester-Sánchez, J.; Millán-Linares, M. C.; Fernández-Espinar, M. T.; Haros, C. M. Foods. **2019**, 8(9), 379.

[5] El Hazzam, K.; Hafsa, J.; Sobeh, M.; Mhada, M.; Taourirte, M.; El Kacimi, K.; Yasri, A. Molecules. **2020**, 25(5), 1059.

[6] Otterbach, S.; Wellman, G.; Schmöckel, S. M. The Quinoa Genome. **2021**, 119-138, ISBN: 9783030652364

FOTOPROTEKTÍVNE ÚČINKY C-GLYKOZIDOV - ZELENÁ CHÉMIA V KOZMETIKE

Silvia Lesná, Aneta Ácsová, Silvia Martiniaková

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 8123 37 Bratislava

lesna.silvia1@gmail.com

Úvod:

Zelená, taktiež nazývaná „udržateľná“ chémia je odpoveďou na problém znečisťovania životného prostredia a nadmernej produkcie zbytočného toxického odpadu pri rôznych chemických výrobách a procesoch. Jedná sa o pomerne novú myšlienku, ktorá však rýchlo naberá na popularite vo viacerých chemických odvetviach a tiež v širokej spoločnosti. Výnimkou nie je ani kozmetický priemysel, ktorý za posledné roky zelená chémia viditeľne poznačila. Okrem vývoja procesov prijateľnejších pre životné prostredie vzrástol záujem aj o používanie zelených látok a materiálov. Príkladom takýchto látok sú prírodné C-glykozidy prítomné v rastlinách, ktoré okrem svojho ideálneho pôvodu majú mnoho dokázaných biologických účinkov a stále sú predmetom pozorovania a mnohých experimentov [1]. V kozmetickom priemysle sa využíva najmä ich antioxidačná aktivita, antibakteriálna a protiplesňová aktivita, tiež nachádzajú využitie ako tenzidy a gély. Rastlinné C-glykozidy sa používajú do opaľovacej kozmetiky ako látky schopné absorpcie UV žiarenia [2]. Ich chemická štruktúra umožňuje absorbovať UV žiarenie rovnako ako organické UV filtre napríklad salicyláty v dôsledku obsahu aromatických kruhov, konjugovaného väzbového systému a nenasýtených uhlíkových reťazcov [3].

Experimentálna časť:

Cieľom experimentálnej časti práce bolo overiť potenciálnu UVB fotoprotektívnu schopnosť nových druhov látok zo sféry „zelenej chémie“. Konkrétne bolo treba: (i) Pripraviť štandardnú emulziu o/v na „opaľovanie“ („Standard sunscreen“) s obsahom 8 % homosalátu v súlade s FDA (2019) štandardmi a stanoviť jeho hodnotu SPF zrieďovacou metódou *in vitro* podľa postupu Mansura a kol. (1986) [4]. (ii) Pripraviť totožným spôsobom a na rovnakom základe 2 emulzie s obsahom 8 % hodnotených dvoch C-glykozidov. (iii) Pripraviť totožným spôsobom a na rovnakom základe emulziu s obsahom 8 % konvenčného chemického UV filtra. (iv) Zhotoviť absorpčné spektrá všetkých pripravených emulzií a zhodnotiť ich fotoprotektívnu účinnosť. K príprave sme použili chemické látky:

C-glykozid 1 (SP157.1): prvá primárne hodnotená látka: látka tuhého skupenstva syntetizovaná z glykónovej (cukornatej) a aglykónovej (postranné reťazce) časti

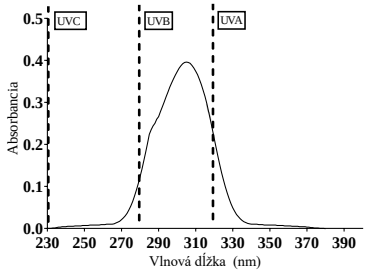
C-glykozid 2 (SP166.1): druhá primárne hodnotená látka: látka tuhého skupenstva syntetizovaná z glykónovej (cukornatej) a aglykónovej (postranné reťazce) časti

Oktyl salicylát (OS): chemický UVB filter

Výsledky a diskusia:

Podľa Mansurovej rovnice sme pre každú analýzu vypočítali hodnoty SPF *in vitro* v rozmedzí absorbancií od 290 do 320 nm a priemernú hodnotu SPF.

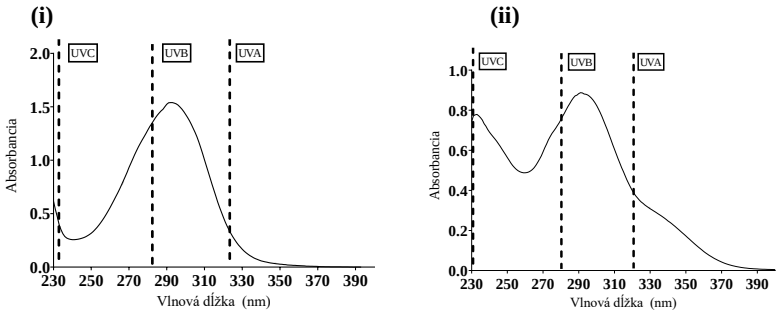
Priemerná hodnota SPF *in vitro* je rovná 3,71. Týmto sme potvrdili správnosť nami zvolenej zrieďovacej metódy, keďže podľa FDA (2019) [5] – štandardná emulzia s obsahom 8 hm. % HMS má pri *in vivo* testovaní vykazovať hodnotu SPF 4,47 ± 1,279. Z grafu 1 je zrejmé, že HMS je najmä UVB filter, ktorý svoje absorpčné maximum dosahuje pri 306 nm. Preto sa HMS primárne používa v kombinácii s UVA chemickými filtrami [6].



Graf 1: UV absorpčné spektrum 0,02 % roztoku HMS-emulzie s obsahom 8 hm. % HMS

Priemerná hodnota SPF = 12,4 emulzie s obsahom 8 % C-glykozidu 1 je viac ako 3x vyššia v porovnaní s hodnotou SPF = 3,7 emulzie s obsahom 8 % HMS. Z grafu 2 je zrejmé, že C-glykozid 1 (SP157.1) je perspektívny UVB filter, ktorého absorpčné maximum je pri 295 nm. V UVA oblasti však má len zanedbateľnú absorpčnú schopnosť.

Priemerná hodnota SPF = 7,3 emulzie s obsahom 8 % C-glykozidu 2 je zhruba 2 x vyššia v porovnaní s hodnotou SPF = 3,7 emulzie s obsahom 8 % HMS. Z grafu 2(ii) je zrejmé, že C-glykozid 2 je taktiež perspektívny UVB filter, i keď s nižšou absorpčnou schopnosťou v UVB oblasti v porovnaní s C-glykozidom 1. Táto látka má však istú absorpčnú schopnosť aj v UVA oblasti.

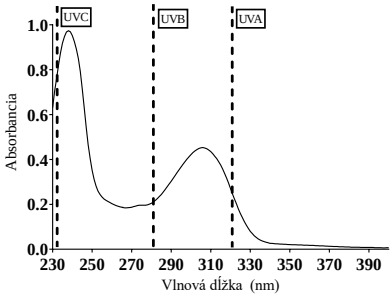


Graf 2: Absorpčné spektrum 0,02 % roztoku emulzie s obsahom 8 % (i) C-glykozidu 1 (SP157.1), (ii) C-glykozidu 2 (SP166.1)

Zhruba o 41 % vyššia hodnota SPF pri emulzii s obsahom 8 % C-glykozidu 1 (SPF 12,4) môže byť dôsledkom prítomnosti hydroxylových skupín v molekule sacharidovej časti, ktoré nie sú substituované acetylovými zvyškami, ako je to u C-glykozidu 2 (SPF 7,3). Acetylácia môže znížiť UVB absorpčnú schopnosť látky absorbovať. Táto hypotéza sa opiera o výsledky

štúdiu Yu a kol. (2018) [7], ktorí analyzovali zmeny funkčných skupín po expozícii UV žiareniu. Preukázali, že vplyvom žiarenia sa acetylové skupiny sa štiepia, dochádza k tvorbe nekonjugovaného karbonylu a následne ku zníženiu UV fotoprotektívnej schopnosti.

Pre porovnanie sme stanovili hodnotu SPF *in vitro* emulzie s konvenčným UV filtrom. Absorpčné maximum dosahuje pri vlnovej dĺžke 307 nm (graf 4). Priemerná hodnota SPF *in vitro* pre oktyl salicylát bol 4,2.



Graf 4: Absorpčné spektrum 0,02 % roztoku emulzie s obsahom 8 % OS

Záver:

Cieľom experimentu bolo zistiť, či C-glykozidy majú fotoprotektívny potenciál a bolo by možné ich použiť do opaľovacej kozmetiky ako látky schopné absorbovať UV žiarenie. C-glykozid 1 (SPF 12,4) a C-glykozid 2 (SPF 7,3) vykazovali uspokojivé výsledky v porovnaní s komerčne dostupným UV filtrom - Oktyl Salicylátom (SPF 4,2). Rozdielny charakter absorpčných schopností z hľadiska vlnovej dĺžky a intenzity u oboch C-glykozidov je spôsobený rozdielnou chemickou štruktúrou. Experimentom sme preukázali fotoprotektívne vlastnosti analyzovaných C-glykozidov, ktoré vykazovali hodnoty SPF vyššie ako syntetický UV filter, ktorý je v súčasnosti široko diskutovaný z hľadiska jeho bezpečnosti.

Poďakovanie:

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou **VEGA No. 2/0136/20** a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja **APVV-16-0088**.

Literatúra:

[1] Philippe, M.; Didillion, B.; Gilbert, L., Green Chem. **2012,** 14 (4): 952–956.

[2] Lee, C.H.; Huang, G. C.; Chen, C.Y., Biomed. Res. **2017,** 28(15), 6561–6566.

[3] Contreras, R. A.; Pizarro, M.; Kohler, H.; Zamora, P., Environ. Exp. Bot. **2019,** 159, 179–190.

[4] Mansur, J. D. S.; Breder, M. N. R.; Mansur, M. C. D. A.; Azulay, R. D., Dermatol. **1986,** 121–124.

[5] FDA, 2019. US Food and Drug Administration, *CFR: Code of Federal Regulations,* Title 21 (1), Sec. 352.70. Standard Sunscreen. [online]. [cit. 2021-09-30].

[6] Imamovic, B.; Bešić, Z.; Bečić, E., J. Health Sci. **2017**, 7(3), 196-204.

[7] Yu, H. X.; Pan, X.; Xu, M. P.; Yang, W. M.; Wang, J.; Zhuang, X. W., Royal Soc. Open Sci. **2018,** 5(6), 180110.

Riadenie procesov podporené informačnými technológiami

NÁVRH PREDIKTÍVNEHO RIADENIA POMOCOU DISTRIBUOVANEJ OPTIMALIZÁCIE PRE PROCESY CHEMICKÉHO PRIEMYSLU

Bc. Erika Pavlovičová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave

erikapavlovicova1@gmail.com

Práca sa zameriava na návrh a implementáciu pokročilého prediktívneho riadenia založeného na matematickom modeli pre procesy v chemickom priemysle. Vzhľadom na komplikovanosť týchto procesov býva často výpočtovo, ale aj časovo náročné riešiť tieto systémy ako jeden komplexný celok. Z tohto dôvodu sa táto práca bližšie venuje metódam s využitím distribuovanej optimalizácie, v rámci ktorých je celkový problém rozdelený na viacero jednoduchších čiastkových problémov, ktoré sa periodicky opakujú počas predikčného horizontu. Z týchto metód sa práca venuje implementácii metódy ALADIN (angl.: Augmented Lagrangian Based Alternating Direction Inexact Newton Method) v prostredí MATLAB.

Najskôr boli formulované čiastkové optimalizačné problémy, ktoré sú v prvom kroku implementácie vyriešené pre celý predikčný horizont. Keďže tieto separované problémy spolu navzájom nekomunikujú, v druhej časti práce je implementovaná koordinačná vrstva, ktorá využíva optimálne riešenia z prvého kroku a zabezpečuje tak, že výsledkom týchto iterácií je riadenie, ktorého pôsobením sa stavy približujú k požadovanej hodnote riadenej veličiny.

Literatúra

[1] Houska, B.; Frasch, J.; Diehl, M. An augmented Lagrangian based algorithm for distributed non-convex optimization, SIAM J. Optim., 2, 26, 1101–1127, 2016.

Dynamic Optimization of a Drone Flight Profile

Bc. Rastislav Fáber

xfaber@stuba.sk

Faculty of Chemical and Food Technology STU in Bratislava

Unmanned Aerial Vehicles (UAVs) enable safe and low-cost experimentation in mapping, navigation, and control algorithms in all three dimensions of the physical world. These highly maneuverable platforms can hover in place and take off and land vertically, with an ability to carry payload, e.g., a battery, a computer, or a thermal camera [1]. All the aforementioned features are of interest for our research, due to the potential application in optimal and autonomous flight for thermal imaging over a stored grain bulk. The presented contribution focuses on a nonlinear first-principles model of quadcopter dynamics.

To ensure a correct representation of real-world quadcopter physics, a thorough study of the mathematical model [3] was necessary. This includes the Newton-Euler equations of motion that govern the movement of the quadrotor [1].

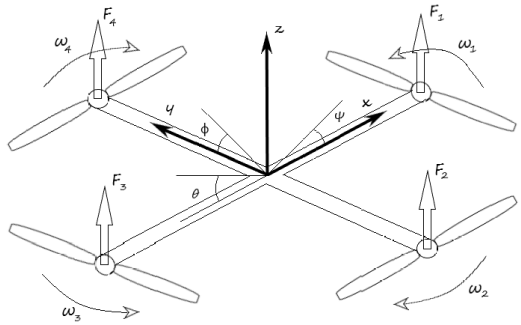


Figure 1: The inertial and body frames of a quadcopter.

After successful model assembly, *CasADi* [2], a software framework for nonlinear optimization and optimal control is used, to minimize the time of flight, i.e., the flight path required for the quadrotor to steer its position from initial to a final desired point. A simple illustration of a working model is presented in the following figures, where the quadrotor's linear location, Euler angles, and control inputs are depicted, showing its behavior in time [3].

After requesting the drone to turn by 45° around its *"z-axis"*, we can see a slight, almost negligible drop in altitude *(z coordinate)*. This behavior is adequate because the UAV needs to tilt in order to move, generating three different Euler angles: roll *(x-axis)*, pitch (*y-axis)*, and yaw *(z-axis*). When a change in rotation is requested, the yaw angle *(Ψ)* increases during the acceleration and then stabilizes after the desired position is achieved. This precise maneuverability is accomplished by pairing the angular velocities (ω_i) of opposite rotors. Hence, the control inputs shown in Figure 2 are overlapping to ensure their combined and opposite effect, securing the drone's rotation around its "*z-axis*".

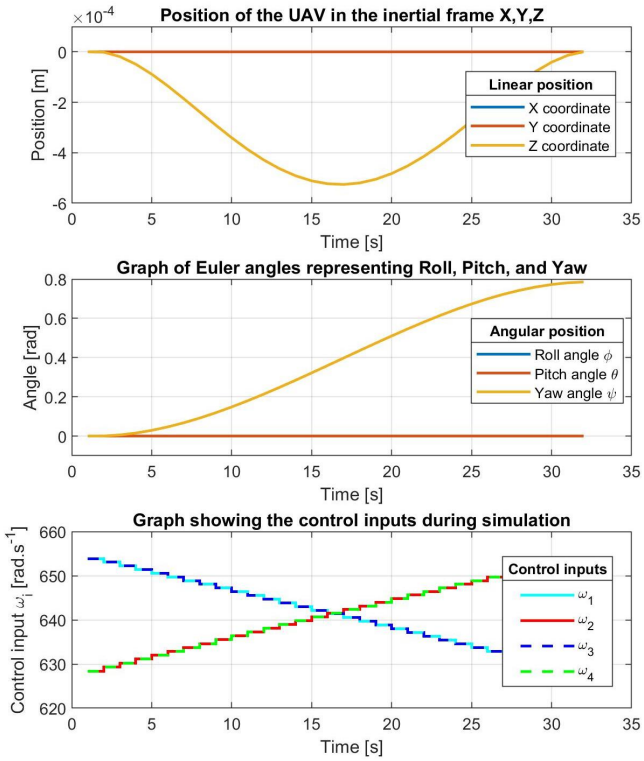


Figure 2: Optimal flight profiles.

This, and further obtained results (not presented here for brevity) show a working model capable of optimizing any given route based on the desired final position. By adjusting the quadrotor's parameters to match the reality, and pre-routing a flight plan, we can simulate an already existing quadrotor that would collect the necessary data in a three-dimensional environment for future developments in our ongoing project.

References

[1] Powers C., Mellinger D., Kumar V. (2015). Quadrotor Kinematics and Dynamics. In: Valavanis K., Vachtsevanos G. (eds) Handbook of Unmanned Aerial Vehicles. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9707-1_71

[2] Andersson J., Gillis J., Horn G., Rawlings J., Diehl M. (2019). CasADi - software framework for nonlinear optimization and optimal control, Mathematical Programming Computation. Springer, vol.11, p.1-36, doi: 10.1007/s12532-018-0139-4

[3] Luukkonen, T. (2011). Modelling and control of quadcopter. Independent research project in applied mathematics, Espoo, 22, 22.

STORY OF SOLAR PANEL NO. 1.6.7 – PRACTICAL APPROACH TO ANOMALY DETECTION

Marek Wadinger

Faculty of Chemical and Food Technology STU in Bratislava

xwadinger@stuba.sk

Introduction

The main aim of this paper is to introduce an algorithm for automatic anomaly detection on device based on its measurements. The algorithm recognizes deviations from normal functioning as a result of degradation or novel patterns of behavior. Degradation of the modules can be both temporary due to shading, dirt, or snow and permanent considering hardware faults or aging. The main benefit of this algorithm is that it enables offline training on unlabeled data without previous knowledge of the nature of anomalies, unlike approaches with analyst in the loop. Furthermore, by removing the assumptions, like normal distribution of data and exact knowledge of the number of anomalies, we created a practical tool that is easy to use and suitable for deployment in a practical setting. The automatic diagnostic of the device has crucial role in timely maintenance planning and minimization of economic impact of malfunctioning. The algorithm is based on an ensemble of unsupervised classification models.

Implementation

The objective was to develop, deploy, and scale an algorithm that would label the most anomalous observations of the end-of-day production of photovoltaic modules. The time series data were queried from the database and missing values handled. In feature engineering, we extracted useful information about the entities from data to improve the performance of the algorithm. The data were split into the train set and the test set. In unsupervised learning, this step could be omitted, as there are no preexistent labels to be used for performance validation on test data. However, it is a good practice to evaluate the algorithm on data that were not seen during its training. For the anomaly detection, the statistical approach using machine learning was employed. Among all tunable parameters of the models, the most relevant was contamination rate, for its great influence on overall performance. Contamination estimator was used to update the outliers rate of detection models by means of the Tukey's method. Ensemble of models was trained based on the density-based K-Nearest Neighbors algorithm. and further used to evaluate the data in the test set, returning outlier scores (extend to which was the observation considered anomalous/novel) and binary labels (whether the outlier score was over threshold) and exported to a file for deployment. The results were interpreted by visualizing the time evolution of most anomalous entities and using a console printed report for summarization.

Experimental Part

For the algorithm development, we used Python, a widely supported high-level programming language [1]. Data were queried from InfluxDB database using API [2]. For data manipulation and handling, we employed the package for scientific computing numpy and the data analysis and manipulation tool pandas [3, 4]. Detection algorithms were covered in a toolkit for outlying object detection pyod and exported using tools included in the joblib package [5, 6].

Results and Discussion

The algorithm was successfully deployed on a group of photovoltaic modules. Without previous knowledge of anomalous patterns, the algorithm not only marked anomalies on the modules but also pointed out on anomalous behavior of Module 1.6.7 since 5th August 2021 - one month before the module raised suspicion after manual evaluation. The algorithm is of linear time complexity O(n) which means that the time grows linearly to the size of the input data set.

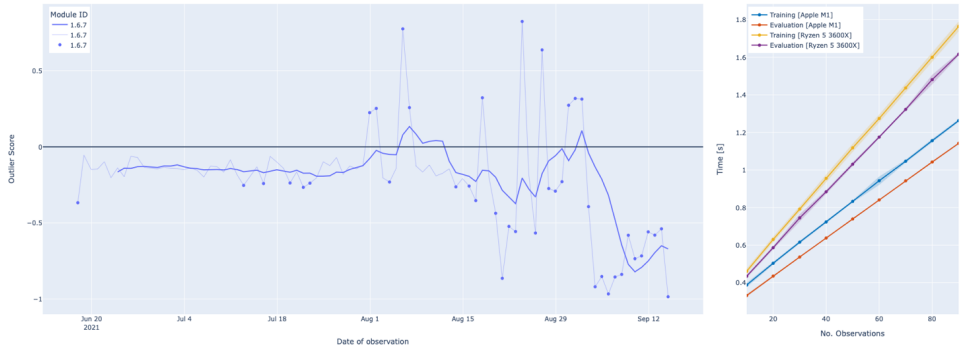


Figure 1. Left: Time series of outlier scores of modules with $n_{outliers} > 15$ (thick line: 7-day moving average; thin line: actual values; point: outlier labeled). Right: Avg. running time of training and evaluation of 50 runs on a single CPU core. No. observations are given for each of the 155 modules.

Conclusion

The developed algorithm proved its potential to automatically detect deviations from the expected behavior in early stages. The algorithm for automatic anomaly detection could be further used not only for maintenance planning but also as an input for the photovoltaic prediction algorithm. For internal operators of machinery and plants that perform tasks requiring extensive visual concentration, the algorithm could help to pinpoint information about novel or anomalous patterns that might be of great importance as visual fatigue and tiredness arises.

Acknowledgement

Special thanks to doc. Ing. Michal Kvasnica, PhD. for consultations during the project realization.

Literature

[1] van Rossum, G. Python tutorial, Technical Report CS-R9526, Centrum voor Wiskunde en Informatica (CWI), Amsterdam. 1995.

[2] Influxdb_client. Available at: https://github.com/influxdata/influxdb-client-python.git.

[3] Harris, C.R.; Millman, K.J.; van der Walt, S.J. et al. Array programming with NumPy. Nature. 2020, 585, 357–362

[4] McKinney, W. et al. Data structures for statistical computing in python. In Proceedings of the 9th Python in Science Conference. 2010, 445, 51-56.

[5] Zhao, Y.; Nasrullah, Z.; Li, Z. PyOD: A Python Toolbox for Scalable Outlier Detection. Journal of machine learning research (JMLR). 2019, 20(96), 1-7.

[6] Joblib Development Team. Joblib: running Python functions as pipeline jobs. 2020.

HABITUATING DYNAMIC MATRIX CONTROLLER

Patryk Grelewicz

Faculty of Automatic Control, Electronics and Computer Science, Department of Automatic Control and Robotics, Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

patryk.grelewicz@polsl.pl

Habituating control is the control strategy retrieved from biological processes with more manipulated inputs than the outputs. The dynamic effect with short- and long-term cost of the control action of different inputs significantly vary. These inputs can be manipulated in a coordinated manner to follow the desired output trajectories, while minimizing the overall cost of control action [1]. This approach can be transferred to process control systems, where typically only slow variables related with low application cost are used as manipulated inputs, while the additional fast, but „expensive“ inputs are available. These extra inputs introduce additional degrees of freedom and can be potentially used to improve the overall performance of the control system by allowing for deviations from their nominal trajectories. Habituating controller can be designed by applying two strategies: direct synthesis approach and model predictive control (MPC) approach. In this work, the latter will be applied.

Generally, MPC is the optimization-based control strategy, which uses the model of the dynamic process to predict its future behaviour and so, to calculate optimal increments of control signal to follow the desired output trajectory. One of the very first MPC algorithm was the Dynamic Matrix Controller (DMC). It was developed in the petrochemical industry with one of the first practical applications [2]. DMC algorithm uses the linear model in the form of step response coefficients, which in most industrial systems is possible to obtain. The algorithm continues to be extremely popular and much research is still being done to develop the algorithm itself [3] and to improve its practical usability, considering e.g. PLC-based implementation issues [4].

In this work, the model in the form of step response coefficients is used to design MPC-based habituating controller resulting in Habituating Dynamic Matrix Control (HDMC) algorithm. At first, the derivation of the mathematical formula for HDMC is presented. It requires modelling of dynamic behaviour of the system for both slow and fast manipulated inputs in the form of First Order Plus Delay Time (FOPDT) model. This modelling approach is widely used for tuning of various control algorithms [4]–[6]. Finally, the performance of HDMC is evaluated by simulation studies with the complex mathematical model of heating process [7]. The simulation results show the superiority of HDMC over classical DMC algorithm in term of temperature control performance.

Acknowledgment
This work was co-financed by the European Union through the European Social Fund (grant POWR.03.02.00-00-I029).

References

[1] M. A. Henson, B. A. Ogunnaike, and J. S. Schwaber, “Habituating control strategies for process control,” *AIChE J.*, vol. 41, no. 3, pp. 604–618, 1995, doi: 10.1002/aic.690410318.
[2] P. Tatjewski, *Advanced Control of Industrial Processes. Structures and Algorithms*. Springer-Verlag London, 2007.
[3] T. Klopot, P. Skupin, P. Grelewicz, and J. Czeczot, “Practical PLC-based Implementation of Adaptive Dynamic Matrix Controller for Energy-Efficient Control of Heat Sources,” *IEEE*

Trans. Ind. Electron., vol. 0046, no. c, pp. 1–1, 2020, doi: 10.1109/tie.2020.2987272.

[4] T. Klopot, P. Skupin, M. Metzger, and P. Grelewicz, "Tuning strategy for dynamic matrix control with reduced horizons," *ISA Trans.*, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.isatra.2018.03.003.

[5] P. Nowak, J. Czeczot, and T. Klopot, "Robust tuning of a first order reduced Active Disturbance Rejection Controller," *Control Eng. Pract.*, 2018, doi: 10.1016/j.conengprac.2018.02.001.

[6] A. O'Dwyer, *Handbook of PI and PID Controller Tuning Rules*. Imperial College Press, 2009.

[7] P. Grelewicz, P. Nowak, M. Fratczak, and T. Klopot, "Practical Verification of the Advanced Control Algorithms Based on the Virtual Commissioning Methodology - A Case Study," *2018 23rd Int. Conf. Methods Model. Autom. Robot. MMAR 2018*, pp. 217–222, 2018, doi: 10.1109/MMAR.2018.8485990.

ODHAD HODNOTY UMELECKÝCH DIEL NEURÓNOVOU SIEŤOU

Patrik Valábek

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

patrik@valabek.sk

Práca sa venuje odhadu hodnoty umeleckých diel na základe metadát umeleckého diela. Vytvorený program je naprogramovaný v jazyku Python s použitím knižnice Tensorflow.Keras. Prácu môžeme rozdeliť na niekoľko častí.

V prvom rade bolo treba spracovať zozbierané dáta. Používali sme údaj o cene, rozmeroch zarámovaného a nezarámovaného obrazu a štýle maľby. Tieto údaje sme načítali, usporiadali, prefiltrovali a spracovali tak, aby sme ich mohli poslať na vstup do neurónovej siete. Samotný obrázok umeleckého diela sme spracovali tak, aby sme ho mohli poslať na vstup do konvolučnej neurónovej siete.

Vytvorili sme rôzne architektúry našej neurónovej siete. Použili sme siete, ktoré vedeli spracovať dáta o rozmeroch a štýle daného obrazu ako aj obraz samotný. Spojili sme neurónovú sieť spolu s konvolučnou neurónovou sieťou a výstupné údaje z oboch sietí sme kombinovali niekoľkými prepojenými vrstvami pre dosiahnutie presnejších výsledkov.

Porovnali sme medzi sebou rôzne architektúry. Následne sme vybrali tú najlepšiu pre použitie v našom programe. Používateľ si vedel vybrať medzi niekoľkými spôsobmi odhadu hodnoty umeleckých diel. Vedel si vybrať z rôznych predvolených obrazoch kde videl reálne dáta obrazu a jeho obrázok ako aj odhadovanú cenu. Vedel takto porovnať reálnu cenu s predikovanou. Užívateľ takto vedel načítať konkrétne umelecké dielo aj pomocou webového odkazu.

Poslednou možnosťou bolo nahrať vlastný obraz a zistiť odhad jeho hodnoty. Užívateľ vložil rozmery (zarámovaného a nezarámovaného), štýl maľby a jeho obrázok. Takýmto spôsobom vedel autor nového obrazu zistiť, na akú hodnotu odhaduje naša sieť jeho.

Poďakovanie
Pánovi doc. Ing. Michalovi Kvasnicovi, PhD. za zber údajov, celkové grafické spracovanie a poprepájanie jednotlivých častí do spoločného výsledku.

AUTOMATIZÁCIA V PESTOVANÍ RASTLÍN

Trieu Nguyen Hai

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

timonguyenhai@gmail.com

Svetová populácia každým rokom rastie, najmä v mestách. Preto je potrebné hľadať stále efektívnejšie spôsoby výroby potravín, pričom nezanedbateľným aspektom je aj vplyv na životné prostredie a udržateľnosť takýchto produktov. Nehovoriac o potrebe vyrábať kvalitné a vhodné druhy potravín pre ľudstvo.

Okrem toho, že sladká voda je potrebná pre plodiny a priemyselnú výrobu, je zároveň nenahraditeľná pre človeka a celý náš ekosystém. Neustály nárast dopytu po vode v domácnostiach aj v priemyselných odvetviach zvyšuje obavy o budúcnosť životného prostredia. Preto sa krajiny snažia znižovať spotrebu vody na farmách pri zachovaní požiadavky na kvalitné potraviny. V dôsledku toho existuje naliehavá potreba vyvíjať a implementovať stratégie založené na vede a technike pre udržateľné využívanie vody. Nielen v priemysle výskumníci pracujú na budovaní efektívnych a hospodárnych automatických systémov na kontrolu spotreby vody s cieľom minimalizovať jej plytvanie. Zavlažovanie je umelá aplikácia zalievania pôdy za účelom poľnohospodárskej výroby. Spotreba vody pri zavlažovaní závisí od vlastností pôdy ako napríklad pôdna vlhkosť a pôdna teplota. Efektívne zavlažovanie ovplyvňuje celkový rastový proces.

Automatizácia v zavlažovaní využívajúca moderné technológie môže k tomu značne pomôcť. Vo všeobecnosti, väčšina zavlažovacích systémov je ovládaná ručne. Tieto tradičné postupy možno nahradiť automatizovanými formami zavlažovania s cieľom efektívne využiť vodu. Tradičný poľnohospodári, aby mohli zavlažovať, mali by byť prítomný na svojich poliach. V súčasnosti poľnohospodári potrebujú riadiť svoju poľnohospodársku činnosť, rovnako ako to potrebujú aj iné povolania. Spätnoväzobná regulácia závlahy poskytuje sľubné riešenie pre farmárov. Kde už počas zavlažovania nie je prítomnosť farmára na farme nutná.

Tento projekt navrhuje automatizované zavlažovanie pomocou systému mikrokontroléra Arduino, ktoré je nákladovo efektívne a v istej forme je ho možno použiť na farme alebo v priemernej domácej záhrade. Navrhovaný systém je vyvinutý tak, aby automaticky zavlažoval rastliny vtedy keď senzor pôdnej vlhkosti zistí nedostatok vlahy v pôde. Automatizovaný zavlažovací systém pozostáva zo snímača pôdnej vlhkosti; LCD displeja zobrazujúci percento vlhkosti; reléový modul, ktorý sa používa na ovládanie vodného čerpadla. Keď snímač pôdnej vlhkosti zaznamená suchú pôdu tak reléový modul automaticky zapne vodné čerpadlo, aby sa spustil proces zavlažovania alebo naopak. Percento vlhkosti v pôde je zobrazované na LCD displeji.

Literatúra

[1] Aslinda Hassan, Wahidah Md Shah, Norharyati Binti Harum, Nazrulazhar Bahaman,and Fatemeh Mansourkiaie. The development of an automated irrigation system usingan open source microcontroller. 2019.

HEURISTICKÉ A DETERMINISTICKÉ NUMERICKÉ METÓDY NA RIEŠENIE MPC

Bc. Jakub Puk

FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xpukj@stuba.sk

Úvod

Výpočet účelovej funkcie v prediktívnom riadení s modelom (MPC) môže byť časovo náročný kvôli výpočtu gradientu alebo hessiánu. Preto je cieľom práce preskúmať možnosť využitia numerických metód nakoľko tieto používajú jednoduché matematické operácie.

Experimentálna časť

Ako matematický model bol zvolený kontinuálne miešaný chemický reaktor, v ktorom prebiehajú dve paralelné chemické reakcie prvého rádu[1]. Na zostrojenie MPC bol použitý Multi-parametric toolbox[2]. Použili sa nasledujúce numerické metódy.

Random shooting je metóda, ktorá generuje vektor náhodných akčných zásahov v zvolenom intervale. Tieto údaje použije na výpočet účelovej funkcie a ak je jej hodnota menšia ako predošlá tak ich akceptuje.

Luus-Jaakola inicializuje bod vo vyhľadávacom okolí a hodnotu účelovej funkcie v tomto bode porovnáva s hodnotou účelovej funkcie náhodne zvoleného bodu v tomto okolí. Ak je hodnota účelovej funkcie novo zvoleného bodu menšia tak ho akceptuje. Ak je hodnota väčšia tak zmenší vyhľadávacie okolie.

Simulované žíhanie pracuje v základe podobne ako metóda Luus-Jaakola ale ak je hodnota účelovej funkcie väčšia vypočíta hodnotu pravdepodobnosti v závislosti od teploty. Pravdepodobnostná funkcia určuje akceptáciu tohto bodu, pričom pravdepodobnosť prijatia sa behom algoritmu znižuje.

Gradientová metóda potrebuje pre svoj výpočet prvú deriváciu, teda gradient. Následne sa záporný gradient pripočítava k inicializovanej hodnote až kým skonverguje k nule, čo značí lokálne minimum. V tomto prípade sa gradient odhaduje aby sa predišlo hľadaniu derivácie.

Záver

Tieto numerické metódy môžu byť využité na výpočet účelovej funkcie MPC avšak riešenie je suboptimálne. Najlepší priemerný čas výpočtu účelovej funkcie spomedzi numerických metód dosahovala gradientová metóda.

Poďakovanie

Ďakujem Ing. Kristíne Fedorovej za jej čas a rady, ktoré mi pomohli pri vypracovaní tejto práce.

Literatúra

[1] Bakošová, M.; Puna, D.; Meszároš, A. Control of a Continuous-time Stirred Tank Reactor via Robust Static Output Feedback. IEEE 2006.

[2] Herceg, M.; Kvasnica, M.; Jones, C.N.; Morari, M. Multi-Parametric Toolbox 3.0. In Proc. of the European Control Conference, pages 502–510, Zurich, Switzerland, July 17–19 2013.

VYUŽITIE VŠESMEROVÝCH KOLIES PRI PROGRAMOVANÍ ROBOTICKÉHO VOZIDLA S ESP32

Bc. Monika Špaková

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

xspakova@stuba.sk

V súčasnosti sa do popredia dostávajú autonómne riadené vozidlá, pričom potrebujú minimum zásahu človeka do riadenia, poprípade sú úplne autonómne. Pre vývoj daného vozidla je potrebné zohľadniť množstvo vonkajších faktorov a taktiež využitie rôznych vnútorných systémov. Cieľom tejto práce je navrhnúť a naprogramovať robotické vozidlo, ktoré je schopné autonómneho parkovania a vieme ho vzdialene ovládať.

Špecifikom skonštruovaného robota sú všesmerové kolesá, ktoré sú schopné pohybu vozidla do všetkých smerov. Na ovládanie používame modul WEMOS ESP32. Pre manuálne riadenie robotického vozidla vytvoríme aplikáciu pomocou stránky MIT App inventor. Mobilnou aplikáciou ovládame robota do zvolených smerov vďaka Bluetooth komunikácii. Pri vstupe do aplikácie klikneme na tlačidlo „Pripojiť“, čo nám vyhľadá zoznam dostupných zariadení, na ktoré sa môžeme pripojiť. Zvolíme modul ESP32 a následne sa nám zobrazí obrazovka, na ktorej jednoduchým stláčaním tlačidiel môžeme vozidlo ovládať. Použitím senzorov vzdialenosti, ktorými snímame bezprostredné okolie robota, vytvoríme programy, ktoré umožnia pozdĺžne a kolmé parkovanie vozidla.

Robotické vozidlo so všesmerovými kolesami je možné využiť v menších priestoroch, kde je zlá manévrovateľnosť, poprípade pre prevoz ťažších nákladov alebo v robotike, kde je požadovaný vysoký stupeň manévrovateľnosti.

Literatúra

[1] 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

[2] 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

MODELOVANIE LABORATÓRNEJ DESTILAČNEJ KOLÓNY V GPROMS MODELBUILDER

Bc. Tímea Mészárosová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9, 812 37 Bratislava
xmeszarosovat@stuba.sk

Táto práca sa zaoberá modelovaním destilačnej kolóny v prostredí programu gPROMS ModelBuilder. Vytvorený model pozostáva z rovníc materiálových a entalpických bilancií a z rovníc na opis rovnovážnych vzťahov. Požadovaný model je vytvorený z objektov softvérovej knižnice Process Model Library (PML).

V súčasnosti je destilácia považovaná za bežný proces, ci už v laboratóriách alebo v priemyselných podnikoch. Napriek tomu sa stále jedná o pomerne komplikovaný proces z pohľadu riadenia, simulácie alebo optimalizácie. Nároky na destiláciu sa neustále zvyšujú a tým pádom sa vyžadujú aj spoľahlivejšie a rýchlejšie simulačné nástroje. Pomocou navrhnutých matematických modelov chemicko-technologických procesov vieme znížiť environmentálne záťaže, efektívnejšie využiť dostupné zdroje a optimalizovať náklady. Presný matematický model môže slúžiť na simuláciu podmienok, ktorých identifikácia na fyzickom zariadení je nereálna alebo príliš finančne náročná. Týmto spôsobom môžeme taktiež predísť nebezpečným situáciám a zvýšiť bezpečnosť daného procesu [5].

Hlavným cieľom tejto práce je vytvorenie matematického modelu laboratórnej destilačnej kolóny na separáciu zložiek kvapalnej zmesi. Tento model môžeme následne použiť na analýzu účinnosti a efektívnosti skúmaného procesu. Na vytvorenie matematického modelu využijeme prostredie programu gPROMS ModelBuilder. Matematický model destilačnej kolóny opisuje separáciu binárnej zmesi metanol-voda. Termodynamické vlastnosti skúmanej zmesi vyplývajú z rovnovážneho modelu non-random two-liquid (NRTL). Matematický model destilačnej kolóny je následne ladený podľa parametrov reálnej laboratórnej destilačnej kolóny UOP3CC. Tieto parametre vyplývajú z technickej dokumentácie daného zariadenia [2, 3] alebo z iných vedeckých zdrojov [1, 4]. V práci sa zaoberáme postupom pri modelovaní danej destilačnej kolóny, ako aj samotným ladením modelu podľa špecifikácií reálneho zariadenia. Takisto uvedieme aj simulácie a dosiahnuté výsledky. Zameriavame sa aj na praktický prístup k modelovaniu destilačnej kolóny a taktiež si prejdeme jednotlivé fázy pri modelovaní destilačnej kolóny. Pri modelovaní využijeme Process Model Library (PML) knižnicu programu gPROMS ModelBuilder, pomocou ktorej vieme zostaviť matematický model destilačnej kolóny. Na základe tejto knižnice si najprv vytvoríme čiastkové modely z ktorých následne poskladáme celkový model destilačnej kolóny. V závere zhodnotíme efektívnosť modelovacieho prostredia programu gPROMS Model-Builder. Nakoniec vyhodnotíme dosiahnuté výsledky a presnosť navrhnutého modelu vzhľadom na reálnu destilačnú kolónu.

Vzhľadom na dosiahnuté výsledky môžeme tvrdiť, že sa nám podarilo vytvoriť matematický model laboratórnej destilačnej kolóny, ktorý sa svojím správaním približuje k reálnemu procesu. Zo zistených výsledkov, t.j. simulácií, môžeme skonštatovať, že sme úspešne zvládli vytvorenie matematického modelu laboratórnej destilačnej kolóny v programe gPROMS ModelBuilder a model bol pomerne presne naladený. Zostavený matematický model môže poslúžiť na indikáciu chýb a predikciu nebezpečných situácií vyplývajúcich z reálnej destilačnej kolóny.

Literatúra

[1] Petra Artzová. Identifikácia laboratórnej rektifikacnej kolóny armfield uop3cc, 2017. Semestrálny projekt, Slovenská technická univerzita v Bratislave.
[2] Armfield Limited. Uop3 distillation columns documentation. [online]. Dostupné na: https://armfield.co.uk/product/uop3-distillation-columns/.
[3] Armfield Limited. *Continuous Distillation Column UOP3CC, Instruction Manual*. England, 9. 2007.
[4] Martin Mojto. Laboratórna destilacná kolóna, 2018. Semestrálny projekt, Slovenská technická univerzita v Bratislave.
[5] Mohammad Hossein Ramezani and Nasser Sadati. Hierarchical optimal control of a binary distillation column. *Optimal Control Applications and Methods*, 40(1):172–185, 2019.

Technológie ochrany životného prostredia

POROVNANIE SPÔSOBOV SPRACOVANIA ČISTIARENSKÝCH KALOV Z HĽADISKA MATERIÁLOVEJ A ENERGETICKEJ BILANCIE

Marek Tomka, Miroslav Hutňan

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

m.tomka@centrum.sk, miroslav.hutnan@stuba.sk

Úvod

Stúpajúce environmentálne povedomie, vyčerpanie zdrojov, implementácia Circular Economy začína klásť čoraz väčšie požiadavky na kalové hospodárstvo. Medzi najväčších producentov suchých pevných kalov v minulých rokoch patrili Čína, USA ale aj Európska únia. Spracovanie čistiarenských kalov ako alternatívneho tepelného zdroja energie je atraktívne riešenie ako znížiť nebezpečné zložky, znížiť objem a celkovo takto zneškodniť tento druh odpadu, pričom benefitom sú dodatočné hospodárske výnosy.

Práca je zameraná na zhodnotenie modelovej čistiarne odpadových vôd (ČOV) z hľadiska materiálovej a energetickej bilancie v procese mezofilnej anaeróbnej stabilizácie, sušenia, spaľovania a pomalej pyrolýzy anaeróbneho stabilizovaného kalu. Cieľom práce je navrhnutý model ČOV s využitím procesov energetického spracovania čistiarenského kalu s vyčíslením energetickej sebestačnosti celého systému.

Experimentálna časť

M o d e l o v á Č O V T r e n č í n – ľ a v ý b r e h

ČOV Trenčín – ľavý breh je mechanicko-biologická ČOV s odstraňovaním nutrientov a anaeróbnou stabilizáciou kalu. Je realizovaná pre 57 000 EO a Q 24 200 l/s. Na základe zozbieraných dát boli určené priemerné objemy a množstvá pre primárny, zahustený sekundárny, surový kal a odvodnený stabilizovaný kal. Tieto údaje boli použité ako vstupné dáta výpočtov pre procesy sušenia, spaľovania a pyrolýzy.

S u š e n i e

V procese sušenia bolo posudzované sušenie odvodneného surového a anaeróbne stabilizovaného kalu s rôznymi výslednými sušinami (90%, 70%) . Bola navrhnutá sústava zariadení, ktorými sú kalorífer, delič a zmiešavač. Na základe návrhu bolo vypočítane množstvo energie potrebné pri zaradení sušenia do technologickej linky spracovania kalu. Na sušenie surového kalu je potrebné ca 2,8 násobne viac energie ako na sušenie odvodneného stabilizovaného kalu, avšak odpadávajú náklady na komplexnú linku anaeróbnej stabilizácie ako aj energetické výdaje na jej chod, miešanie a čerpanie. Pri zmene sušiny z 90 % na 70 % klesol energetický výdaj kalorifera o ca 8 %. Rozdiel potrebných energii medzi ročnými obdobiami je na úrovni ca 3,4 %.

S p a ľ o v a n i e

V procese spaľovania bolo posudzované spaľovanie anaeróbne stabilizovaného kalu so SŽ 50 % a spaľovanie surového kalu. Podmienkou pre samostatné spaľovanie vysušeného kalu je výhrevnosť minimálne 8 MJ/d. Pri spaľovaní anaeróbne stabilizovaného kalu so SŽ 50 % a porovnaním

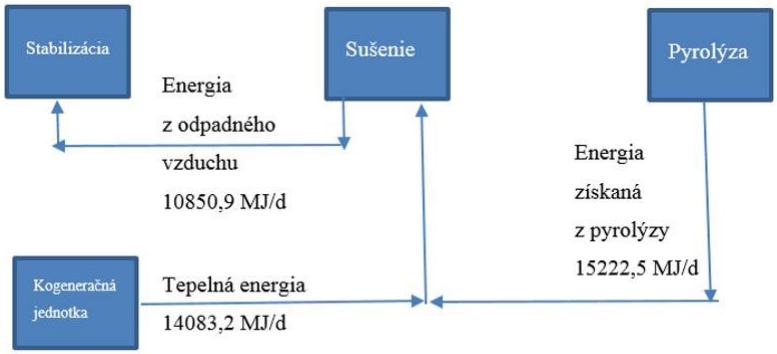
získanej energie zo spaľovania ku energetickému výdaju na jeho sušenie bolo zistené, že pokryje ca 77 % za predpokladu tvorby elektrickej energie z bioplynu v kogeneračnej jednotke. Pri spaľovaní surového kalu nám odpadne veľká časť technologickej linky na jeho stabilizáciu. Avšak energetický výdaj na jeho sušenie je násobne väčší.

P y r o l ý z a

V procese pyrolýzy bolo uvažované so spracovávaním anaeróbne stabilizovaného kalu so sušinou 90 % pri teplote 600˚C .Energetický prínos procesu pyrolýzy bol vypočítaný na základe spalných tepiel jednotlivých látok (pyrolýzny plyn, pyrolýzny olej a biochar) ktoré vznikajú počas tohto procesu. Materiálová bilancia pyrolýzy stabilizovaného čistiarenského kalu v závislosti na teplote a výhrevnosť jednotlivých zložiek bola určená na základe literatúry.

Výsledky

Cieľom práce bolo vyhodnotiť energetickú sebestačnosť konceptu kalového hospodárstva s anaeróbnou stabilizáciou, sušiarňou a pyrolýzou kalu. Energeticky sebestačný model bol postavený na základe konceptu ČOV Linz-Unkel. Využíva teplo z pyrolyzeru a teplo z kogenerácie na sušenie v nízkoteplotnej pásovej sušiarni a následne, odpadné teplo zo sušiarne, ktoré sa nachádza vo vypúšťanom vzduchu, sa využíva pre vyhrievanie reaktora anaeróbnej stabilizácie.



Obr. 1 Bloková schéma modelu energetickej sebestačnosti.

Záver

Čistiarenský kal má potenciál energetickej suroviny. Anaeróbny rozklad je doposiaľ najatraktívnejšia technológia kvôli jej nízkym kapitálovým nákladom. Závery tejto práce sú nasledujúce:

- sušenie surového kalu je ca 2,8 násobne energeticky náročnejšie
- viacej energie je získané zo spaľovania 90 % kalu aj napriek väčšej spotrebe energie na jeho sušenie. Pri spaľovaní kalu so sušinou 70 % by zrejme bolo potrebné pridávať prídavné palivo pretože by nehorel samovoľne čo by malo za následok zvýšenie nákladov
- pri spaľovaní surového kalu bola zistená neefektívnosť a preto je navrhované využívať anaeróbnu stabilizáciu kalu
- model bude tepelne sebestačný ak sa bude využívať aj teplo z odpadného sušiarenského vzduchu. Súčasne je produkovaná elektrická energia, ktorá je dodávaná do elektrickej siete

ODSTRAŇOVANIE KARDIOVASKULÁRNYCH LIEČIV NA ČISTIARNI ODPADOVÝCH VÔD V NITRE

Bc. Linda Černáková, prof. Ing. Igor Bodík, PhD., Ing. Dóra Varjúová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 27 Bratislava

cernakovalinda@gmail.com

Úvod

Na čistiarne odpadových vôd (ČOV) každodenne priteká voda obsahujúca veľké množstvá mikropolutantov, medzi nimi aj farmaceutiká. Procesy čistenia odpadovej vody, ktoré využívajú konvenčné ČOV nie sú na odstraňovanie týchto látok dimenzované. To, s akou účinnosťou je liečivo z odpadovej vody odstránené, záleží od jeho štruktúry a od podmienok na čistiarni. Medzi liečivá zastúpené v odpadovej vode vo vysokých koncentráciách patria kardiovaskulárne liečivá. Kardiovaskulárne liečivá sú v určitej miere na ČOV odstránené, no napriek tomu veľké množstvá týchto farmaceutík putujú spolu s vyčistenou vodou ďalej do životného prostredia, kde ovplyvňujú vitalitu živých organizmov [1].

Experimentálna časť

Táto práca sa zaoberá vyhodnotením údajov z monitoringu vybraných kardiovaskulárnych liečiv (antihypertenzív a betablokátorov) na vstupe a na výstupe z ČOV v Nitre. Monitoring prebiehal v rokoch 2016 až 2019, pričom v tomto období bolo na ČOV napojených cca. 72 000 ekvivalentných obyvateľov. Vyhodnocované boli iba liečivá, pre ktoré bol počet vykonaných analýz, počas obdobia monitoringu, minimálne 10. Z nameraných údajov boli pre potreby tejto práce vypočítané účinnosti odstránenia jednotlivých liečiv. Údaje boli spracované tabuľkovo a graficky.

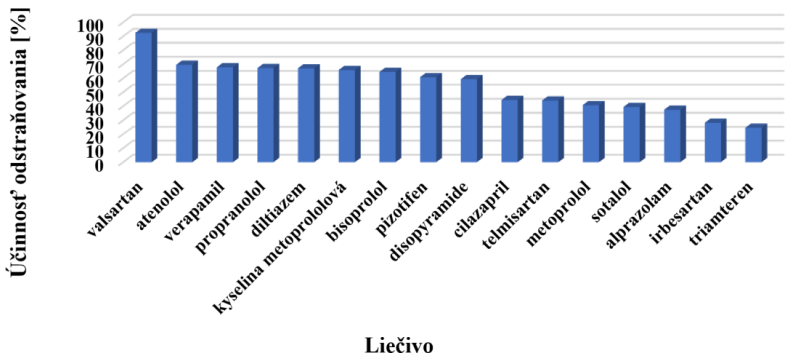
Výsledky a diskusia

Tabuľka č. 1 obsahuje priemerné koncentrácie monitorovaných antihypertenzív a betablokátorov na vstupe a na výstupe z ČOV v Nitre. Najvyššie koncentrácie na vstupe ako aj na výstupe z ČOV dosahovali liečivá bisoprolol, irbesartan, metoprolol, kyselina metoprololová, telmisartan a valsartan. V roku 2017 dosiahlo liečivo valsartan priemernú koncentráciu na vstupe až 25 000 ng/l. Liečivá alprazolam, cilazapril, disopyramid, pizotifen a propranolol dosahovali na vstupe v priemere najnižšie koncentrácie, pod 10 ng/l. Z nameraných koncentrácií liečiv na vstupe a na výstupe z ČOV boli zistené ich priemerné účinnosti odstraňovania, ktoré sú zobrazené graficky na obr. č.1. Hoci valsartan dosahoval najvyššiu priemernú koncentráciu na vstupe do ČOV, účinnosť jeho odstránenia bola až 92,5 %. Taktiež liečivá atenolol, bisoprolol, diltiazem, kyselina metoprololová, pizotifen, propranolol a verapamil boli odstraňované s pomerne dobrou účinnosťou, nad 60,0 %. Najnižšiu účinnosť odstránenia dosiahol triamteren – len 24,6 %. Irbesartan, ktorý vstupoval na čistiareň vo vysokej koncentrácii, bol odstránený s účinnosťou 28,2 %. Miera odstránenia liečiv z odpadovej vody na čistiarni závisí od ich fyzikálno-chemických vlastností, ale aj od vlastností prečisťovanej vody (pH, teplota vody), vlastností kalu použitého v procese aktivácie, či vonkajších podmienok (ročné obdobie, zrážky, slnečné žiarenie) a od ďalších faktorov. Celkové odstránenie kardiovaskulárnych liečiv bolo, aj napriek niektorým nižším účinnostiam odstránenia, pomerne dobré. Priemerná účinnosť odstránenia všetkých vyhodnocovaných kardiovaskulárnych liečiv na ČOV v Nitre bola 77,0 %.

Napriek tomu, že celková účinnosť bola dobrá, je potrebné poznamenať, že v období rokov 2016 až 2019 bolo priemerné množstvo všetkých monitorovaných kardiovaskulárnych liečiv opúšťajúcich ČOV v Nitre za deň 95 571 mg.

Tab. 1: Priemerné koncentrácie monitorovaných kardiovaskulárnych liečiv na vstupe na ČOV a na výstupe z ČOV v ng/l.

LIEČIVO	VSTUP	VÝSTUP	LIEČIVO	VSTUP	VÝSTUP
alprazolam	7,11	4,45	***kys. metoprololová***	1488	509
atenolol	79,9	24,4	***pizotifen***	3,29	1,29
bisoprolol	428	152	***propranolol***	3,97	1,3
cilazapril	4,48	2,5	***sotalol***	74,4	45,1
diltiazem	22,4	7,37	***telmisartan***	2422	1356
disopyramid	2,14	0,87	***triamteren***	13	9,81
irbesartan	1060	761	***valsartan***	11390	857
metoprolol	458	271	***verapamil***	127	41



Obr.1: Priemerné účinnosti odstránenia monitorovaných kardiovaskulárnych liečiv na ČOV v Nitre.

Záver

Účinnosť odstraňovania kardiovaskulárnych liečiv na ČOV v Nitre dosiahla v období monitoringu v priemere 77,0 %. Liečivo valsartan, ktoré vstupovalo na ČOV v Nitre s najvyššou koncentráciou bolo aj odstránené s najvyššou účinnosťou. Mnohé liečivá však s dostatočnou účinnosťou odstránené neboli. V priemere viac než 95 g kardiovaskulárnych liečiv putovalo spolu s vyčistenou odpadovou vodou do rieky Nitra a boli distribuované ďalej do životného prostredia.
Liečivá sa v životnom prostredí hromadia a každý deň pribúdajú nové množstvá. To je dôvodom prečo by sa mali začať z odpadovej vody cielene odstraňovať.

Poďakovanie
Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, na základe zmluvy číslo APVV-17-0119.

Literatúra
[1] Mackuľak, T. et. al. Liečivá a drogy – environmentálny problém? Chem. Listy **2019**, 113, 654661.

VPLYV VYBRANÝCH PARAMETROV NA ZRÁŽANIE SULFIDOV V PRÍTOMNOSTI FOSFOREČNANOV

Bc. Tomáš Lukáč, Ing. Zuzana Imreová, PhD., Ing. Bibiána Kožárová

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

tomass.lukac@gmail.com

Úvod

Jednou z mnohých oxidačno-redukčných reakcií, ktoré prebiehajú v kanalizačnom systéme je vznik sulfidov, resp. ich nedisociovanej formy sulfánu. Pri vyššej teplote, nižšom pH a zápornej hodnote ORP sa sulfidy nachádzajú v nedisociovanej forme, ktorá sa stripuje z prúdu odpadovej vody a zapácha. Jednou z možností, ako znížiť resp. zabrániť tvorbe H_2S v kanalizácii je chemické odstránenie rozpustených sulfidov zrážaním soľami ťažkých kovov. Chémia zrážania sulfidov pomocou Fe^{2+} a Fe^{3+} prebieha nasledovne (Zhang, 2008):

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2\ H^+ \quad (1)$$
$$2\ Fe^{3+} + 3\ H_2S \rightarrow 2\ FeS + S + 6\ H^+ \quad (2)$$

Trojmocné železo však najskôr podlieha redukcii na Fe^{2+} podľa reakcie:

$$Fe^{3+} + H_2S \rightarrow Fe^{2+} + S + 2\ H^+ \quad (3)$$

Cieľom práce bolo určenie optimálneho množstva zrážacieho činidla pri rôznych hodnotách pH a následne porovnať účinnosti pri spoločnom zrážaní sulfidov a fosforečnanov. Sledovali sme aj zmeny CHSK a ORP pri zrážaní.

Experimentálna časť

Zrážanie a jeho účinnosť sa merala jednorazovými testami so syntetickou OV, ktorej zloženie bolo 50 mg/l NH_4^+-N, 800 mg/l CHSK (octan + glukóza), 10 mg/l PO_4^{3-}-P, reálna kalová voda z komunálnej ČOV (5 ml_{KV}/l_{OV}) + prídavok sulfidov. Merania boli uskutočnené v rozmedzí hodnôt pH 4 – 10, úprava na tieto hodnoty bola realizovaná pomocou 1 M NaOH a 0,1 M HCl. Pred samotným zrážaním sa stanovili parametre CHSK, PO_4^{3-}-P a pH pôvodnej vzorky. Následne sa pridalo 10 mg/l S^{2-}, namerala sa hodnota ORP, prebehlo rýchle a pomalé miešanie (5 a 15 min). Po sedimentácii a filtrácii vzorky sa stanovili parametre pH, ORP, S^{2-}, PO_4^{3-}-P. Tento postup bol rovnaký pre všetky činidlá a molárne pomery.

Výsledky a diskusia

Experimentom sa testoval vplyv zrážacieho činidla vo forme Fe^{2+} ($FeCl_2$), Fe^{3+} ($Fe_2(SO_4)_3$), Al^{3+} ($Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$) na účinnosť zrážania. Tieto soli sú bežne používané pri čistení a úprave vôd kvôli ich schopnosti koagulovať organické látky a zrážať okrem sulfidov aj fosforečnany. Pomer zrážadla a sulfidov (β) bol 1mol/mol. Po vykonaní zrážacieho testu sa zistilo, že účinnosť na úrovni 95 % sme dosiahli v prípade Fe^{2+} pri pH 7 – 9 a v prípade Fe^{3+} pri pH 6 – 8. Pri Al^{3+} sa dosiahla účinnosť 75 % v neutrálnej oblasti. Nižšiu účinnosť zrážania pri použití Al^{3+} pripisujeme tomu, že sa môže intenzívnejšie tvoriť nereagujúca forma nedisociovaného $Al(OH)_3$.

V ďalšej časti experimentu sa zisťovalo, či prítomnosť fosforečnanov, ktoré sú dominantnou formou fosforu v OV nezhorší účinnosť zrážania. Pomery β (kov/sulfidy) boli 2 a 3 mol/mol. Testované koncentrácie S^{2-} a PO_4^{3-}-P boli 10 mg/l. Potvrdilo sa, že najväčšia účinnosť zrážania je v neutrálnej oblasti pH, s prechodom do kyslej a zásaditej oblasti sa účinnosť zrážania znižuje. Sulfidy boli odstraňované vždy s väčšou účinnosťou ako fosforečnany, až na pomer β=3, kde boli účinnosti rovnaké. Pri β=2 v zásaditej oblasti použitím Fe^{2+} a Al^{3+} sa účinnosť výraznejšie zvyšovala, čo je dôsledok tvorby hydroxyapatitov. Záverom je, že zrážaním sulfidov v neutrálnom pH vieme odstrániť sulfidy s 90 % účinnosťou aj za prítomnosti fosforečnanov.

Zámerom experimentu bolo tiež overiť, či je možné čiastočne odstrániť sulfidy tým, že sa zvýši hodnota ORP. Zvýšená hodnota ORP nestačí na odstránenie sulfidov, musí byť prítomný aj kyslík. Avšak vyššia hodnota ORP môže docieliť potlačenie aktivity SRB (sulfátredukujúcich baktérií). Práve ich aktivitou vznikajú sulfidy. Vo všetkých zrážacích testoch sme sledovali aj zmeny ORP po prídavku zrážacieho činidla. Pri dávkovaní Fe^{3+}, ktorý sa dávkoval ako $Fe_2(SO_4)_3$, sa dosiahol najvyšší nárast, čo súvisí so zložením činidla (síra v ox. stupni 6+). Pri použití $FeCl_2$ sa ORP zvýšilo priemerne o 22 mV (β=1) a 33 mV (β=2) (pri všetkých pH), pri použití $Fe_2(SO_4)_3$ sme pozorovali zvýšenie o 24 mV (β=1) a 51 mV (β=2). Pri použití činidla $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ sa ORP zvýšilo o 15 mV (β=1) a o 22 mV (β=2). Znamená to, že ani najvyšší nárast ORP pri Fe^{3+} neznamenal posun charakteru prostredia z anaeróbneho do anoxického alebo oxického. Nie je preto reálne počítať s touto možnosťou zníženia vzniku sulfidov.

Čo sa týka koagulácie organických látok (dodávané do testovaných OV vo forme glukózy a octanu na úroveň celkovej CHSK = 800 mg/l), pri všetkých testovaných zrážacích činidlách bolo odstránenie CHSK na úrovni jednotiek percent, maximálne do 5 %.

Záver

Zrážanie s Fe^{2+}, resp. Fe^{3+} je účinnejšie v porovnaní s Al^{3+}, najideálnejšie je v neutrálnej oblasti pH kde vyzráža sulfidy s 95 % účinnosťou. Za prítomnosti fosforečnanov sú soli kovov schopné zrážať sulfidy aj fosforečnany, zrážanie fosforečnanov je však menej účinné. Rovnako sa nepotvrdili vedľajšie efekty zrážania, a to zvýšenie ORP a koagulácia rozpustenej CHSK.

Literatúra

Firer, D. et al. **2008**. Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts: Comparison between theoretical and experimental results, and practical implications. *Science of the Total Enviroment* 392, p. 145-156.

Jereb, A. **2018**. Soli železa pre reguláciu zápachu a korózie pri čistení odpadových vôd. *Vodní hospodářství*. Ročník 68 (7), s. 21-24.

Pitter, P. **2015**. *Hydrochemie*. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha.

Talaiekhozani, A. et al. **2016**. An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems. *Journal of Enviromental Management*, 170, p. 186-206.

Zhang, L. et al. **2008**. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems. *Water Research*, Volume 42, Issues 1-2, p. 1-12.

VLIV BIOUHLU NA FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY PŮDY

Bc. Nikola Polášková, Ing. Jiří Smilek, Ph.D.

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

212824@vutbr.cz

Úvod

Biouhel je pevný produkt, který vzniká tepelným rozkladem organického materiálu (odpadu biomasy či biomasy samotné) za omezeného přístupu vzduchu při relativně nízkých teplotách (300700 °C). [1] Tento proces se nazývá pyrolýza. Biouhel je bohatý na obsah uhlíku a dalších důležitých látek, jako jsou například dusík (ve formě dusičnanových, dusitanových a amonných iontů), hořčík, draslík, sodík nebo fosfor. Kromě toho má vysokou retenční schopnost zadržovat vodu. [2] Díky svým výjimečným vlastnostem je významný v zemědělství, kde se používá jako půdní aditivum, zlepšuje tak kvalitu půdy a zvyšuje výnosy plodin. Velkou roli však může hrát také v boji proti změnám klimatu. Může totiž jít o aditivum, které dokáže působit dlouhodobě, protože dobře odolává rozkladu. Následně se pak může déle podílet na sekvestraci uhlíku z atmosféry. Díky tomu, že dokáže dlouhodobě udržet potřebné živiny či jiné látky, taktéž nepřímo zlepšuje kvalitu vody, protože se neuvolňují do podzemní vody kontaminanty, a nezpůsobují tak znečištění. [3]

Experimentální část

K analýze fyzikálně-chemických vlastností byly vybrány půdy: kambizem modální, fluvizem/černice glejová, černozem arenická a regozem písčitá. Každá půda byla před samotnou analýzou fyzikálně-chemických vlastností upravena na jemnozem I. Takto upravená půda byla sušena v horkovzdušné sušárně při 105 °C po dobu 3 dnů. V rámci experimentální části této práce byly vybrány dva typy biouhlu – NovoTerra, jehož zdrojovou biomasou byla zbytková dřevěná štěpka z měkkého dřeva, a Sonnenerde, který byl vyroben z obilných slupek, slunečnicových slupek a ovocných kalů. Každé modelové půdy, která byla smíchána s biouhlem, bylo naváženo 1 kg, do každé pak bylo aplikováno 20 g daného biouhlu (buď NovoTerra, nebo Sonnenerde). Následně byly do půdy zasazeny rostliny kukuřice seté, byla provedena kultivace (jeden cyklus růstu kukuřice, tj. cca 100 dnů). Před samotnou analýzou byl biouhel i rostliny z půdy vytaženy a půda byla analyzována. Měrná hmotnost byla stanovována pyknometricky. Pro stanovení objemové hmotnosti redukované byly naváženy vzorky půd do odměrných válečků a z naměřené hmotnosti v daném objemu byl proveden výpočet. Pórovitost byla vypočtena pomocí hodnoty měrné hmotnosti a objemové hmotnosti redukované. Pro stanovení maximální kapilární a retenční vodní kapacity byly vzorky nadměrně prolity vodou. Po 2, resp. 24 hodinách odsávání byla půda zvážena a následně byly vypočteny oba parametry. Obsah oxidovatelného uhlíku byl měřen spektrofotometricky po oxidaci chromsírovou směsí. Stanovení celkového dusíku proběhlo Kjeldahlovou metodou za použití katalyzátoru TiO_2. Obsah P, K a Mg byl stanoven pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Vlhkost, organický podíl a obsah popela byl stanoven termogravimetrií. A nakonec byla pro srovnání použita elementární analýza dalších prvků.

Výsledky a diskuze

Z naměřených výsledků vyplývá, že aplikace biouhlu měla zásadní vliv na fyzikální charakteristiky půdy. Co se týče vlivu biouhlu na obsah oxidovatelného uhlíku, obecně došlo ke zvýšení obsahu uhlíku po aplikaci biouhlu. Biouhel Sonnenerde byl účinnější než biouhel NovoTerra,

což lze vysvětlit tím, že biouhel NovoTerra byl vyroben z biomasy s vyšším obsahem odolnějších organických látek, které se uvolňovaly do půdy obtížněji než v případě biouhlu Sonnenerde. V případě obsahu celkového dusíku u kambizemě a fluvizemě nedošlo přídavkem biouhlu k výrazné změně. Biouhel NovoTerra projevoval lepší schopnost zvýšit tento obsah, zatímco biouhel Sonnenerde tento obsah významně neovlivnil. U černozemě se projevil pokles obsahu celkového dusíku při použití obou biouhlů a u regozemě se naopak projevilo zvýšení obsahu dusíku v obou případech. Obsah draslíku a hořčíku po aplikaci biouhlu v půdách typu kambizem, fluvizem a černozem byl snížen. Regozem i v tomto případě vykazovala zvýšení obou zmíněných parametrů. Dále bylo zjištěno, že u kambizemě nedošlo ke změnám obsahu fosforu po přídavku biouhlu. U fluvizemě došlo k mírnému snížení. Černozem již vykazovala výraznější snížení obsahu fosforu, přičemž biouhel Sonnenerde měl na tento výsledek větší vliv. U regozemě naopak došlo k velmi výraznému zvýšení obsahu fosforu, i zde měl biouhel Sonnenerde větší vliv na toto zvýšení. Měrnou hmotnost zvýšil biouhel NovoTerra ve všech typech půd, naopak biouhel Sonnenerde dokázal zvýšit hodnotu měrné hmotnosti jen v případě kambizemě. V závislosti na výsledcích obsahu uhlíku po aplikaci biouhlu lze předpokládat, že biouhel Sonnenerde oproti biouhlu NovoTerra zvýšil obsah uhlíku natolik, že snížil měrnou hmotnost, která je na obsahu uhlíku závislá. V případě objemové hmotnosti redukované biouhel Sonnenerde opakovaně snižoval výslednou hodnotu tohoto parametru, protože dokázal zvýšit obsah uhlíku (organické hmoty) ve vzorku více než biouhel NovoTerra, protože i v tomto případě je objemová hmotnost redukovaná na obsahu uhlíku závislá. Objemová hmotnost vyjadřující utuženost půdy má vliv na další fyzikální vlastnosti jako je pórovitost nebo schopnost zádrže vody, což také korelovalo s naměřenými výsledky. K významnějšímu nárůstu pórovitosti došlo v případě kambizemě (a to oběma biouhly). Tento nárůst lze vysvětlit tím, že rostliny měly díky zvýšenému obsahu uhlíku a dalším dodaným minerálům z biouhlu rozrostlejší kořenový systém, který půdu více provzdušnil, a vytvořil tak více pórů. U obou vodních kapacit byl znovu potvrzen fakt, že obsah uhlíku zvyšuje schopnost zádrže vody.

Závěr

V první řadě bylo zjištěno, že kvůli komplexnosti daného tématu není jednoduché popsat účinky biouhlu na vlastnosti půd. Účinek velmi závisí na typu použitého biouhlu, tzn. z jaké biomasy byl vyroben, přičemž škála použitelné biomasy je velmi široká. Dalším parametrem, který měl vliv na výsledek měření, byl typ půdy. Dalším zjištěním bylo to, že na kvalitní půdy, jako jsou kambizem a fluvizem, neměl biouhel výrazný vliv, naopak na méně kvalitní půdy, jako je právě regozem, měl biouhel vliv nejvýraznější. Na závěr je také důležité poznamenat, že pro podrobnější a přesnější popis účinků biouhlu by bylo třeba dalších kultivačních experimentů, a to hlavně těch dlouhodobějších. Je potřeba analyzovat další typy půd a biouhlů a zohlednit například jeho aplikaci do půdy nejen v laboratoři, ale také ve venkovních podmínkách.

Literatura

[1] Nan, H. Pyrolysis temperature-dependent carbon retention and stability of biochar with participation of calcium: Implications to carbon sequestration. *Environmental Pollution.* **2021** (287). ISSN 0269-7491. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.

[2] Yang, C. D.; Lu, S. G. Effects of five different biochars on aggregation, water retention and mechanical properties of paddy soil: A field experiment of three-season crops. *Soil and Tillage Research.* **2021** (205). ISSN 0167-1987. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104798

[3] International Biochar Initiative: About biochar, **2018**. *International Biochar Initiative* [online]. Washington, D.C.: Technology Transition Corporation [cit. 2020-11-03]. Dostupné z: https://biochar-international.org/biochar/

VPLYV PREVÁDZKOVÝCH PODMIENOK ČOV NA VZNIKNUTÉ ZRAZENINY SULFIDU ŽELEZNATÉHO V KANALIZAČNOM SYSTÉME

Ing. Ines Karlovská, Ing. Bibiána Kožárová, Ing. Zuzana Imreová, PhD., prof. Ing. Miloslav Drtil, PhD.

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

ineskarlovska3@gmail.com

Úvod

Odpadové vody (OV) vzhľadom na ich heterogénne zloženie podliehajú v kanalizačnom systéme rôznym oxidačno-redukčným reakciám. Jednou z nich je tvorba redukovaných foriem síry, v dôsledku biochemického procesu anaeróbnej redukcie síranu organotrofnými sulfátredukujúcimi baktériami, napr. rodu *Desulfovibrio*. Vznik sulfidov S^{2-}, HS^- a ich nedisociovanej formy sulfánu H_2S je však nežiadúci, pretože spôsobujú potenciálne problémy ako je nepríjemný zápach, zdravotné riziko (pri 50 – 100 ppm podráždenie očí, pri 300 – 500 ppm ťažká otrava) či mikrobiálne indukovanú koróziu (vznik agresívnej kyseliny sírovej), ku ktorej prispieva práve problematickejšia, nedisociovaná forma – sulfán. Z uvedených dôvodov je snahou zabrániť tvorbe týchto foriem síry.

Dostupných chemických či biochemických technológií implementovaných s cieľom zabrániť vzniku, resp. znížiť množstvo emisií H_2S v kanalizačných systémoch existuje viacero. Jednou z možností je chemické odstránenie už existujúcich rozpustených sulfidov vyzrážaním, a to prídavkom ťažkých kovov (napr. Fe). Ak nadávkujeme kovy do stokovej siete v miestach so zápachom alebo zvýšenou koróziou, otázkou zostáva, ako sa budú zrazeniny správať po pritečení na ČOV, kde sa voda dostane z anaeróbnych podmienok v stokovej sieti do anoxických a oxických podmienok na ČOV.

Experimentálna časť

Overoval sa predpoklad, že OV so vzniknutými zrazeninami FeS priteká na ČOV s aeróbnou stabilizáciou kalu bez usadzovacej nádrže (všetok FeS priteká až do aktivácie). Experiment trval 6 týždňov. Aktivácia bola prevádzkovaná ako SBR reaktor so semikontinuálnym prítokom 1 x denne. Do reaktoru A s objemom 3 litre sa dávkovala syntetická OV so zložením: 50 mg/l NH_4^+-N, 800 mg/l CHSK (octan + glukóza), 10 mg/l PO_4^{3-}-P, $NaHCO_3$ (v závislosti od pH), 10 mg/l S^{2-} (FeS), kalová voda z mestskej ČOV (5 ml_{KV}/l_{OV}). Reaktor B slúžil ako referenčný model s rovnakým zložením OV, ale bez FeS. Ako inokulum bol použitý aktivovaný kal z mestskej ČOV. Objemové zaťaženie oboch reaktorov bolo na úrovni 0,5 kg_{CHSK}/m^3.d, zdržná doba bola 1,4 d a nastavený vek kalu 20 d. Aktivačný cyklus trval vždy 1 deň a pozostával z nadávkovania substrátu, 9 x opakovanej denitrifikačnej a nitrifikačnej fázy (1,5 h denitri a 1 h nitri), na konci cyklu nasledoval odber 150 ml prebytočného kalu, 1,5 h sedimentácia kalu a odber vyčistenej vody. Modely boli prevádzkované pri laboratórnej teplote (20 – 25 °C) bez kontinuálnej regulácie O_2.

Výsledky a diskusia

Priemerné výsledky dlhodobého monitorovania obidvoch aktivácií sú zhrnuté v Tab. 1. Z porovnania kvality odtokov modelu A a B vyplýva, že zrazeniny FeS (dávkované len do reaktora A) sa v podstate kvantitatívne rozpadli. Sulfidy sa zoxidovali na sírany (v A odtoku 0 mg/l sulfidov a vyššie koncentrácie síranov na úrovni 50 mg/l a v B odtoku 15 mg/l). Fe^{2+} sa následne zoxidovalo na Fe^{3+} a to vyzrážalo fosforečnany (v A odtoku 0,2 mg/l a v B odtoku 3,8 mg/l fosforečnanov). Ďalšie poznatky z prevádzky aktivácie bez FeS (*model B*) a s prítokom FeS (*model A*) preukázali, že prítomnosť zrazenín Fe ($FePO_4$, ale aj $Fe(OH)_3$) v reaktore A zvýšila koncentrácie aktivovaného kalu, zlepšila kalové indexy, spôsobila koaguláciu CHSK na vločkách aktivovaného kalu, dosiahla lepšie sedimentačné vlastnosti, ktoré prispeli k zníženiu NL v odtoku a zvýšenie skutočného veku kalu. Vyšší vek kalu spôsobil intenzívnejšiu nitrifikáciu.

Odstránenie sa prejavilo okrem iného aj vizuálne – čierny aktivovaný kal po nadávkovaní čiernej surovej OV s obsahom FeS sa odfarbil, pričom k odfarbeniu dochádzalo počas oxických podmienok. Kyslík sa tak ukázal ako nutnou podmienkou pre rozpad FeS a oxidáciu sulfidov na sírany. Dusičnany a anoxia nestačili.

Tab. 1. Kvalita odtoku z aktivácie s prítokom obsahujúcim FeS (*model A*) a bez FeS (*model B*)

pH		S^{2-}		PO_4^{3-}-P		CHSK		NH_4^+-N		SO_4^{2-}		NL		Xc		KI	
-		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l		g/l		ml/g	
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
7,7	7,9	0	0	0,2	3,8	80	164	0,6	9	50	15	38	67	3,0	2,1	79	105

KI – kalový index, Xc – koncentrácia aktivovaného kalu; NL – nerozpustené látky

Záver

Z prevádzkovania laboratórneho modelu vyplynulo, že vzniknuté zrazeniny FeS v stokovej sieti sa po pritečení na ČOV v oxických častiach aktivácie rozpadnú. Sulfidy sa následne zoxidujú na sírany, uvoľnené Fe^{2+} sa zoxiduje na Fe^{3+} a to vyzráža fosforečnany. Tento experiment jednoznačne potvrdil, že dávkovanie Fe do stokovej siete za účelom odstránenia sulfidov nie je navýšením prevádzkových nákladov, ak daná ČOV musí odstraňovať fosfor. Ide o alternatívu viacbodového zrážania fosforu, keď sa časť zrážacieho činidla dávkuje do stokovej siete, čím sa vyzrážajú aj sulfidy a ďalšia časť na ČOV, kde sa dozrážajú fosforečnany.

Poďakovanie
Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, zmluva APVV-17-0119.

Literatúra

[1] Jereb, A. **2018**. Soli železa pre reguláciu zápachu a korózie pri čistení odpadových vôd. Vodní hospodářství. Ročník 68 (7), s. 21-24.

[2] Pitter, P. **2015**. Hydrochemie. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha.

[3] Talaiekhozani, A. et al. **2016**. An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems. Journal of Enviromental Management, 170, p. 186-206.

[4] Zhang, L. et al. **2008**. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems. Water Research, Volume 42, Issues 1-2, p. 1-12.

ELEKTROCHEMICKÁ ELIMINÁCIA PARACETAMOLU V ODPADOVÝCH VODÁCH

Adam Porteleky

Katedra ekochémie a rádioekológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Námestie J. Herdu 2, 917 01 Trnava

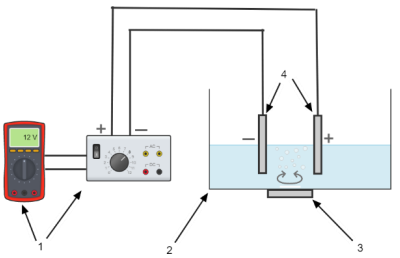
porteleky1@ucm.sk

Úvod

Rastúca prítomnosť liečiv v životnom prostredí negatívne pôsobí na živé systémy. V posledných desaťročiach sa vyvíjalo značné úsilie v oblasti vývoja účinnejších technológií na sanáciu vôd obsahujúcich liečivá. Paracetamol predstavuje jedno z najčastejšie využívaných voľnopredajných liečiv. Negatívne účinky spojené s prítomnosťou paracetamolu boli opísane aj pri nízkych koncentráciách napr. poškodenie reprodukcie alebo, akumulácia v tkanivách, oxidačný stres, peroxidácia lipidov a zmeny správania pozorované u rias, mikrokôrovcov, mäkkýšov alebo niektorých druhou rýb [1]. Liečivá sa všeobecne vyznačujú vysokou perzistenciou a odolnosťou voči konvenčným čistiacim procesom. Ako perspektívne sa na ich elimináciu preukazujú elektrochemické oxidačné procesy, ktoré boli predmetom experimentálneho štúdia.

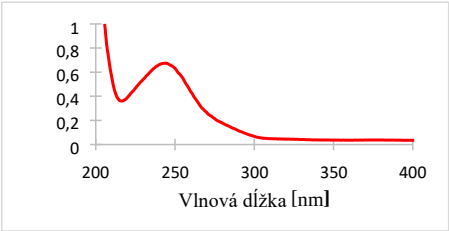
Experimentálna časť

V experimentálnej časti práci sa sledoval dopad elektrochemickej oxidácie s aktívnym chlórom na modelový roztok Paracetamolu. Na tento účel bolo zostavená jednoduché zariadenia pre elektrochemickú degradáciu (Obr. 1)

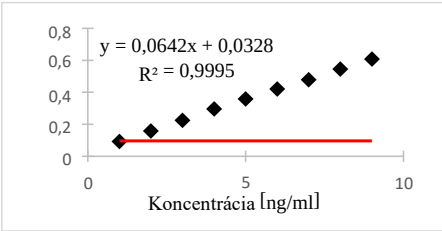


Obr. 1 Schéma zapojenia experimentálneho zariadenia. (1. laboratórny elektrický zdroj so zabudovaným multimetrom, 2. elektrolyzačná komora s elektrolytom, 3. magnetická miešačka s miešadlom, 4. elektródy uhlíkové/oceľové).

V zostavenom zariadení sa sledoval vplyv viacerých faktorov ako je prúdová hustota (9,2 - 24,8 mA/cm^2), výber a vhodnosť materiálov elektród pre elektrochemickú degradáciu (grafitové, nerezové), za prítomnosti rozpusteného NaCl ako elektrolytu (2 g/L). Na detekciu liečiva v modelových roztokoch bola použitá priama spektrofotometrická metóda, Z nameraného absorpčného spektra zásobného roztoku paracetamolu bola určená hodnota maximálnej absorpcie pre paracetamol (242 nm; Obr 2), ktorá bola použitá pre meranie kalibračných roztokov (od 1 ng/ml do 10 ng/ml) a následné zostrojenie kalibračnej krivky (Obr. 3). Podľa kalibračnej krivky bol hodnotený priebeh degradácie liečiva počas elektrochemického procesu (Obr.4).



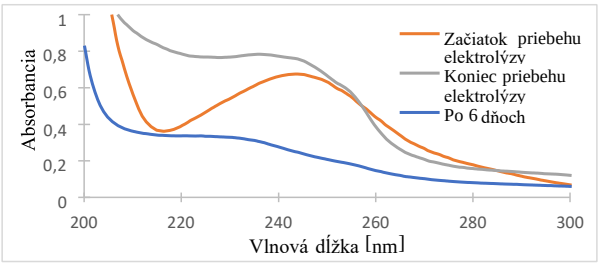
Obr. 2 Absorpčné spektrum zriedeného zásobného roztoku paracetamolu v rozsahu od 200 do 400 nm roztoku



Obr. 3 Kalibračná krivka závislosti konc. paracetamolu a absorbancie

Výsledky a diskusia

Najlepšie výsledky procesu degradácie boli dosiahnuté pri variante experimentu, ktorý bol pozorovaný počas 6 dní, pri použití valcových grafitových elektród a prúdovej hustote 19,6 mA/cm^2. Elektrolýza v tomto variante prebiehala 5 hodín. Počas celého priebehu elektrolýzy boli pravidelne odoberané vzorky na analýzu. Počas prvej hodiny experimentu bol pozorovaný celkový nárast maximálnej hodnoty absorpčného spektra za súčasného posunu maximálnej absorbancie k vyšším vlnovým dĺžkam. Štúdiom odbornej literatúry bolo zistené, že počas degradácie paracetamolu vzniká veľké množstvo intermediátov [2]. Je predpoklad, že práve medziprodukty mohli ovplyvniť celkový priebeh absorpčných spektier odoberaných vzoriek počas celého priebehu degradácie, keďže ich absorpčné maximá sa pohybujú približne v rovnakých vlnových dĺžkach a mohlo dochádzať k ich vzájomnej interferencii.



Obr. 4 Priebeh absorpčných spektier vzoriek modelového roztoku paracetamolu na začiatku elektrolýzy, na jej konci a po 6 dňoch od ukončenie elektrochemického procesu.

Záver

Pri modelovom roztoku paracetamolu sa zaznamenal pokles o 71,3 % z pôvodného obsahu liečiva, avšak presné zloženie prípadnú toxicitu tohto roztoku nebolo možné vybranou analytickou metódou určiť.

Literatúra

[1] Gusseme, B. et al. Degradation of acetaminophen by Delftiatsuruhatensis and Pseudomonasaeruginosa in a membrane bioreactor. Water Res. **2011**, 45, 1829-1837.

[2] Zavala, M. A. L. et al. Degradation of Paracetamol and Its Oxidation Products in Surface Water by Elektrochemical Oxidation. Environ. Eng. Sci. **2018**, 35, 1248-1254.

SATURATION OF GAC WITH FLUFENAMIC ACID IN THE ADSORPTION COLUMN AND IMPREGNATION OF GAC USING ION LIQUID

Pavel Matějíček, Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich

Chemical Technology Group, Institute of Environmental and Chemical Technology, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic

pavel.matejicek@student.upce.cz

Introduction

Flufenamic acid (FFA, **Figure 1**) is the non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID). It is a white crystalline substance sparingly soluble in water, soluble in alkaline aqueous solution. It is one of the polyfluorinated persistent drugs with an polar acidic character joined with low affinity to active carbon surface. Therefore, methods for its removal from contaminated water are being investigated, eg. by using adsorption. The disadvantage of activated carbon is its price, low sorption capacity for polar compounds and at the same time the problem dealing with treatment with used and saturated active carbon. The use of the thermal desorption process that increases operating costs is considered. [1]

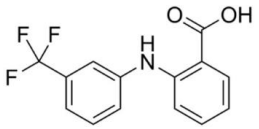


Figure 1: Chemical structure of flufenamic acid [1]

An innovative method would be the use of liquid ion exchangers, so-called ionic liquids, in the removal of acidic contaminants from water. In patented method [2], a technique based on the addition of an ionic liquid with a bulky lipophilic cation and a small inorganic anion (Cl^-, Br^-) to an aqueous acid dye solution (containing sulpho groups in dye structure) was investigated. This process is an ion exchange and the formation of ion pairs of the dye with a given ionic liquid (R_4NX). This method has already been tested on the chlorinated dye Mordant Blue 9, or even on the drug Diclofenac. Aliquat 336, benzalkonium chloride was used here as quaternary ammonium salts, in the case of Diclofenac it was Luviquat Mono LS. [2-4]

This process takes place according to the following scheme:

$$NSAID—COO^-Na^+ + R_4N^+X^- \rightarrow NSAID—COO^-R_4N^+ \downarrow + Na^+ + X^-$$

Experimental part

The removal efficiency of the 2mM flufenamic acid stock solution was verified (Mr = 281,23 g/mol, Sigma-Aldrich, USA) using a column experiment. The adsorption column was packed with 25 g of granular Hydraffin CC 8x30 activated carbon (Donauchem s.r.o.), which was saturated with a stock solution of 2mM FFA. After saturation, the column was washed with 1,6 g of benzalkonium chloride quaternary ammonium salt (~ 50%, Sigma-Aldrich, USA). Subsequently, the sorption of FFA (2mM solution) was repeated until the efficiency of FFA capture was reduced, which was verified in the eluates by voltammetric analysis. The saturation and subsequent rinsing cycle was

repeated 5 times. During saturation, the formation of white turbidity, the ionic pair FFA-BKC, was observed (see **Figure 2**).

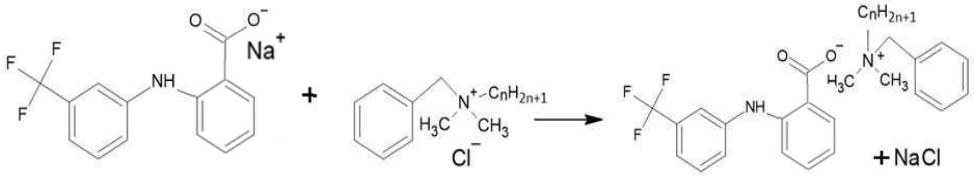


Figure 2: Reaction FFA with BKC

Results and discussion

As can be seen from the results (see **Figure 3**), impregnation of saturated GAC in the adsorption column significantly extended the life of the sorbent. The first four impregnations using 50% aq. BKC were able to increase the efficiency of FFA removal to about 90 %, the other two impregnations only to about 80 %. Also, with each subsequent impregnation, the volume of 2 mM FFA required to deplete the sorption capacity of the impregnated GAC gradually decreased. Only after the fourth impregnation was a small reduction in the flow rate of the FFA solution through the adsorption column noticeable. Indicative evaluation of COD in the eluates obtained shortly after impregnation showed a short-term increase in COD, which was probably due to the desorption of a small amount of BKC impregnating agent.

The results of GAC saturation in an FFA column and GAC impregnation with BKC can be seen in Figure 3.

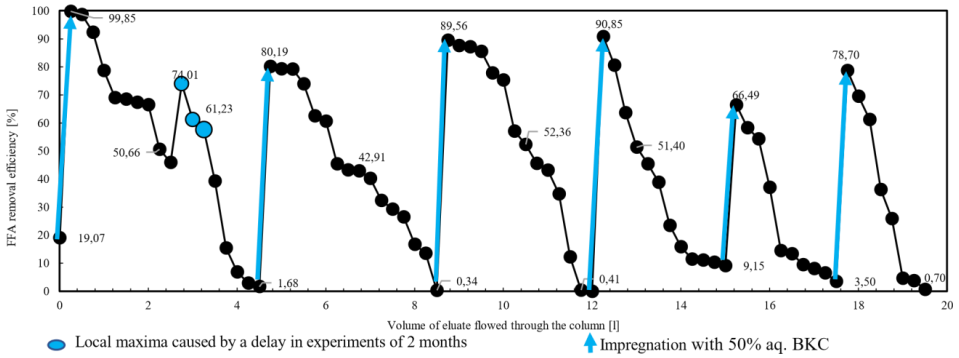


Figure 3: Saturation of GAC in a column with FFA and impregnation of GAC with 50% aq. BKC (shown from 1st impregnation of saturated GAC with BKC)

References

[1] Flufenamic acid – PubChem. Available from: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Flufenamic-acid

[2] Weidlich, T.; Martinková, J. CZ Patent: CZ20120359A. **2013**, Praha, Czech Republic: Úřad průmyslového vlastnictví.

[3] Šimek, M.; Mikulášek, P.; Kalenda, P.; Weidlich, T. Chem. Pap. **2016**, 70(4), 470-476.

[4] Kamenická, B.; Weidlich, T. Aplikace kvartérních amoniových solí v intenzifikaci procesu sorpce chlorovaných kyselých barviv v adsorpčních kolonách. Conference abstract. 21. SVK. **2019**. ISBN 978-80-8208-015-8

Posterová sekcia - stredoškolskí účastníci

LABORATÓRNA PRÍPRAVA GLYCEROLU AKO VEDĽAJŠIEHO PRODUKTU PRI VÝROBE BIOPALÍV

Ondrej Blaško

Gymnázium, Hlinská 29, 011 80 Žilina
blaskoo@gymza.sk

Úvod

Palivá na báze metylesterov vyšších mastných kyselín patria medzi najrozšírenejšie biopalivá. Používajú sa ako zložka motorovej nafty, alebo ju celkom nahrádzajú (s použitím aditív upravujúcich filtrovateľnosť). V porovnaní s fosílnou naftou sú chemicky odlišné, no hustota, viskozita, výhrevnosť a priebeh spaľovania sa nafte približujú. Metylester repky olejnej dosahuje výhrevnosť 37 $MJ \cdot kg^{-1}$, čo je 1,15-krát menšia hodnota ako u motorovej nafty (42,7 $MJ \cdot kg^{-1}$). Dôsledkom toho je zvýšená spotreba paliva. Hlavnou výhodou sú jeho ekologické vlastnosti: produkuje nižšie emisie oxidov uhlíka, síry, je netoxický, vyrobený z obnoviteľných zdrojov a neobsahuje ťažké kovy.

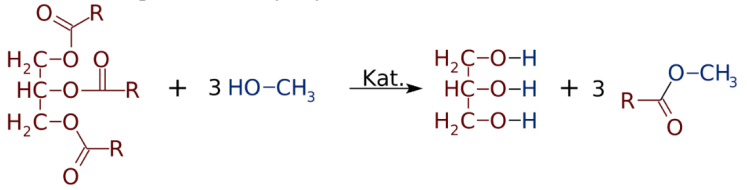
Technologický proces spočíva v alkalicky katalyzovanej transesterifikácii prírodných triacylglycerolov (rastlinných olejov) s metanolom. Rastlinný olej možno vylisovať zo semien olejnín, napríklad z repky olejnej, slnečnice, podzemnice, sóje, ľanu a iných, ale súčasnú normu STN EN 14214 spĺňajú iba metylestery vyrobené z repkového oleja.

Vzrastajúca produkcia biopalív má za následok prebytok glycerínu, ktorý vzniká ako vedľajší produkt. Po separácii fázy biopaliva obsahuje glycerínová fáza 55 – 60 % glycerolu, 14 – 16 % alkálií najmä vo forme alkalických mydiel a hydroxidov, 18 – 20 % metylesterov, 10 – 12 % metanolu a ďalšie zložky. Rafinovaný glycerín môže nájsť využitie v poľnohospodárstve ako krmovina, v kozmetike, farmácii, papierenskom či chemickom priemysle.

Experimentálna časť

Pokus predstavuje demonštráciu technologického procesu. Ako východiskovú surovinu použijeme kuchynský slnečnicový olej.

Postup: Pripravíme roztok 100 ml metanolu a 4,5 g NaOH a rozpustíme ho v 400 ml oleja zohriateho na 50 °C. Spočiatku sa vytvoria dve nemiešateľné vrstvy, ktoré miešaním zmiznú. Roztok ďalej udržujeme pri teplote 50 °C po dobu približne 30 minút. Počas tohto kroku prebieha transesterifikácia podľa nasledujúcej rovnice:



Po 30 minútach necháme zmes vychladnúť a usadiť sa. Asi za hodinu sa oddelia dve fázy – navrchu je bledšia (biopalivo s nečistotami) a na dne sa usadí tmavá, glycerínová fáza. Vrchnú fázu treba postupne odlievať, aby v kadičke zostala iba glycerínová fáza. Zvyšky bionafty sa v nej sformovali do slizu, ktorý možno odstrániť tyčinkou.

Do glycerínovej pridáme kyselinu chlorovodíkovú (s koncentráciou 31 %, približne 9 ml), čím vytvoríme silne kyslé prostredie s pH=1. Zmes zahrejeme a necháme vychladnúť, pričom sa vytvoria opäť dve fázy – vrchná obsahuje zmes mastných kyselín a spodná glycerín. Na dne kadičky zostala vyzrážaná soľ. Fázu s glycerínom oddelíme v oddeľovacom lieviku. Zmes neutralizujeme malými množstvami zriedeného roztoku NaOH. Zmes zohrejeme a udržujeme pri teplote okolo 110 °C, kým sa neodparí voda, ktorá predstavuje približne dve tretiny. Roztok stmavne a na dne sa usadí soľ. Zmes prelejeme do kadičky tak, aby neobsahoval vyzrážanú soľ.

Posledným krokom je purifikácia glycerínu. Zriedime ho so štvornásobným objemom metanolu. Po úplnom rozpustení pridáme 3 g aktívneho uhlia, ktoré potom prefiltrujeme. Zostane číry roztok glycerolu a metanolu, ktorý odstránime destiláciou.

Výsledky a diskusia

Pracovali sme podľa uvedeného postupu. Výťažok predstavoval 11 ml glycerolu. V podmienkach školského laboratória sa nedá určiť presný teoretický výťažok, pretože kuchynský slnečnicový olej je rôznorodá zmes obsahujúca mastné kyseliny s rôznymi molárnymi hmotnosťami (kyselina olejová, palmitová) v rôznom pomere.

Záver

Výťažok bol na rozdiel od čistého glycerolu trochu tmavší a mal väčšiu viskozitu. Predpokladá sa, že obsahoval malé množstvo nečistôt – metanolu, metylesterov mastných kyselín.

Poďakovanie

Ďakujem pani učiteľke Kataríne Laštíkovej za pomoc pri realizácii experimentu.

Literatúra

[1] LUKÁČOVÁ, Ž.: Makroelementy a mikroelementy v organických zmesiach na výrobu bionafty, SPU v Nitre, 2011.
[2] MIKULÍK, M., MÜLLEROVÁ, J.: Technológia výroby metylesterov repky olejnej, Energia z biomasy VI. – odborný seminár, Ostrava 2007.
[3] MIKULEC, J., CVENGROŠ, J., VARGA, M.: Biopalivá druhej generácie – stav a perspektívy. – odborný seminár, VII. International Slovak Biomass Forum, Bratislava, 2009.
[4] BRAUN, N.: How to make Glycerine (Glycerol) [online]. 2015 [cit. 2021- 10 -27]. Dostupný z: https://www.youtube.com/watch?v=HaWe0Af_0hg&t=326s .

ODSTRAŇOVANIE SFARBENIA Z ODPADOVÝCH VÔD CELULÓZO-PAPIERENSKÉHO PRIEMYSLU PROCESOM ADSORPCIE

Beáta Berkešová[1], Ronald Zakhar[2]

[1]Gymnázium Pavla Jozefa Šafárika, Akademika Hronca 1, 048 01 Rožňava
[2]Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

beatka.berkesova@gmail.com, ronald.zakhar@stuba.sk

Úvod

Celulózo-papierenský priemysel sa významne podieľa na znečisťovaní životného prostredia. Charakterizuje ho prítomnosť farbiva v odpadových vodách [1]. Pri výrobe papiera dochádza k produkcii nežiadúcej čiernej viskóznej kvapaliny – čierneho lúhu. Jeho chemické zloženie závisí od typu spracovávanej suroviny. Je zmesou anorganických (± 52,5 %) a organických látok (± 47,5 %) s hodnotou pH od 10 do 13. Hlavným zdrojom organických rozpustených látok je celulóza. Najdôležitejšie anorganické látky, ktoré ho tvoria sú uhličitan sodný, hydroxid sodný a sulfid sodný. Za normálnych podmienok je chemicky stabilný avšak je vysoko reaktívny. Ak dôjde k jeho úniku do kanalizačnej siete, stáva sa súčasťou odpadovej vody, ktorá nadobúda nežiaduce sfarbenie a vyššie koncentračné hodnoty chemickej spotreby kyslíka ($CHSK_{Cr}$) [2]. Preto cieľom príspevku je porovnať účinnosti a adsorpčné kapacity rôznych typov granulovaného aktívneho uhlia (GAU) pri odstraňovaní farby a $CHSK_{Cr}$ z odpadovej vody.

Experimentálna časť

Pri adsorpčných experimentoch bola použitá reálna vzorka odpadovej vody s obsahom čierneho lúhu (OVČL). Analytickými stanoveniami bola stanovená hodnota pH, koncentrácia farby a chemická spotreba kyslíka ($CHSK_{Cr}$).

Hodnoty pH boli stanovené pH-metrom HACH HQ 40d (HACH LANGE, Nemecko). Koncentrácia farby v skúmanej vzorke OVČL bola stanovená spektrofotometricky spektrofotometrom DR5000 (HACH LANGE, Nemecko), pričom meranie absorpčného spektra štandardného vyfarbovacieho roztoku bolo realizované v oblasti viditeľného svetla v rozmedzí 330–780 nm. Hodnota maximálnej vlnovej dĺžky, ktorá zodpovedala najvyššiemu píku v grafe bola 455 nm. Na základe toho bola zostrojená kalibračná krivka v rozmedzí koncentrácie farby od 0 do 500 mg Pt/l. Využitím kalibračnej krivky bolo možné stanoviť presnú koncentráciu farby v skúmanej vzorke odpadovej vody [3]. $CHSK_{Cr}$ bola stanovená pomocou kyvetového setu Hach Lange LCK 314 a LCK 514.

Na vykonanie adsorpčných testov boli použité štyri komerčne dostupné sorpčné materiály. Boli to granulované aktívne uhlia GAU (Filtrasorb 300, Envipur WG12, Norit GAC 1240W a Norit NRS 0,5–2,5). Sorpčné materiály boli pred použitím vymyté v demineralizovanej vode a následne vysušené v sušiarni Venticell (MMM Medcenter GmbH, Nemecko) pri teplote 105 °C. Určenie adsorpčnej kapacity a účinnosti týchto sorpčných materiálov bolo realizované vsádzkovým spôsobom v Erlenmeyerových bankách o objeme 200 ml. Do každej boli pridané 2 g daného sorpčného materiálu a 100 ml OVČL. Banky boli umiestnené na orbitálnu trepačku RSLAB-7PRO (Kvant s.r.o., Slovensko) pri otáčkach 180 rpm. Experiment prebiehal pri laboratórnej teplote (20±2 °C) po dobu

150 minút. V určených časoch bolo z trepačky odobraté po jednej Erlenmeyerovej banke. Roztok bol od tuhého adsorbentu oddelený filtráciou cez filtračný papier. Následne v roztokoch boli stanovené hodnoty pH, zvyškové koncentrácie farby a $CHSK_{Cr}$, z ktorých sa v danom čase určili adsorpčné kapacity a účinnosti adsorpcie resp. účinnosti odstraňovania farby a $CHSK_{Cr}$. Závislosť adsorpčnej kapacity resp. adsorpčnej účinnosti od času bolo znázornené aj graficky, ako pre farbu tak aj pre $CHSK_{Cr}$. Na základe toho bol stanovený rovnovážny čas pre každý typ aktívneho uhlia, čiže čas v ktorom sa dosiahla rovnováha medzi adsorbátom a adsorbentom.

Výsledky a diskusia

Počiatočná hodnota pH nameraná v OVČL bola 8,93, hodnota farby bola stanovená na 1129 mg Pt/l a $CHSK_{Cr}$ bola určená na 535 mg/l.

Z pomedzi granulovaných aktívnych uhlí dosiahol pri odstraňovaní farby najvyššiu adsorpčnú účinnosť a adsorpčnú kapacitu Norit NRS 0,5–2,5. Jeho adsorpčná kapacita dosiahla na konci experimentu hodnotu 29,52 mg/g, s účinnosťou odstraňovania farby 54,61 %. O niečo nižšie hodnoty boli namerané pre GAU Filtrasorb 300, ktorý dosiahol na konci experimentu adsorpčnú kapacitu 22,34 mg/g a adsorpčnú účinnosť 38,32 %. Takmer polovičnú adsorpčnú účinnosť v porovnaní s Norit NRS 0,5–2,5 dosiahol Envipur WG12, t.j. adsorpčnú kapacitu 17 mg/g a adsorpčnú účinnosť 30,33 %. Norit 1240 W odstránil najmenšie množstvo farby, pričom na konci experimentu hodnota adsorpčnej kapacity bola 8,85 mg/g a účinnosť adsorpcie len 4,86 %.

Pri odstraňovaní $CHSK_{Cr}$ z OVČL dosiahol z pomedzi GAU najvyššiu adsorpčnú účinnosť rovnako aj adsorpčnú kapacitu Norit NRS 0,5–2,5. Jeho adsorpčná kapacita na konci experimentu dosiahla hodnotu 18,15 mg/g s adsorpčnou účinnosťou 68,36 %. GAU Filtrasorb 300 mal adsorpčnú kapacitu 14,58 mg/g a adsorpčnú účinnosť 54,18 %. GAU Envipur WG12 dosiahol adsorpčnú kapacitu 14,10 mg/g a adsorpčnú účinnosť 51,46 %. GAU Norit 1240 W dosiahol opäť najnižšie hodnoty, t.j. hodnota adsorpčnej kapacity bola 8,50 mg/g a účinnosť adsorpcie 32,20 %.

Rovnovážny čas adsorpcie farby a $CHSK_{Cr}$ na GAU Norit NRS 0,5–2,5 bol dosiahnutý v 120 minúte experimentu.

Záver

Z dosiahnutých výsledkov je možné konštatovať, že GAU Norit NRS 0,5–2,5 sa preukázal ako najvhodnejší sorpčný materiál pri odstraňovaní farby a $CHSK_{Cr}$ z odpadovej vody s obsahom čierneho lúhu.

Poďakovanie
Príspevok vznikol v rámci Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach Slovenskej technickej univerzity v Bratislave. Poďakovanie tiež patrí Ing. Ronaldovi Zakharovi, PhD. za odborné vedenie a rady pri vzniku tejto práce a Mgr. Gabriele Berczeliovej za záujem a motiváciu.

Literatúra

[1] Hossain, K.; Ismail, N. Research Journal of Environmental Toxicology **2015**, 9, 113-134.

[2] Interné materiály spoločnosti Mondi SCP, a.s. Ružomberok **2021**.

[3] Horáková, M. Analytika vody **2003**, VŠCHT Praha, 333 s.

VÝSKYT ŤAŽKÝCH KOVOV A PCB LÁTOK V LOKALITE ODKALISKA POŠA A MOŽNOSTI ICH ODSTRAŇOVANIA SORPČNÝMI PROCESMI

Alex Kanderka[1], Jozef Jabczun[1], Ronald Zakhar[2]

[1]Katolícka spojená škola sv. Mikuláša, Duklianska č. 16, 080 01 Prešov
[2]Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

junior.kanderka@gmail.com, jabczunjozef@gmail.com, ronald.zakhar@stuba.sk

Úvod

Odkalisko Poša je stará environmentálna záťaž ešte z 80. rokov minulého storočia, ktorú vyprodukoval bývalý štátny podnik Chemko Strážske [1]. Počas silnej chemickej výroby sa na odkalisko dopravoval vodou nariedený popolček zo spaľovacích kotlov, pričom na jeho riedenie sa použila voda, ktorá obsahovala ťažké kovy, ako arzén, zinok, kadmium, chróm, meď, ortuť, ale taktiež polychlórované bifenyly (PCB). V súčasnosti sa kontaminovaná voda z odkaliska Poša dostáva do Kyjovského potoka, riek Ondava a Laborec, čím ohrozuje okolitý ekosystém a zdravie ľudí [2].

Cieľom práce je potvrdiť výskyt ťažkých kovov a PCB látok v lokalite odkaliska Poša, porovnať adsorpčné účinnosti a kapacity rôznych sorpčných materiálov (zeolit, bentonit, aktívne uhlie, oxid železitý, organická zmes) pri odstraňovaní vybraných polutantov z vody vytekajúcej z odkaliska Poša [3].

Pred realizáciou experimentov sme uvažovali o nasledujúcich predpokladoch:

- na všetkých miestach odberu nájdeme signifikantnú koncentráciu PCB látok a ťažkých kovov,
- koncentrácia ťažkých kovov bude v odkalisku Poša najnižšia za sorpčným materiálom zeolit,
- PCB látky sa vo vzorkách z odkaliska Poša nebudú nachádzať vo významnej koncentrácii, pretože sú nerozpustné vo vode,
- budeme sledovať zníženie koncentrácie ťažkých kovov a PCB látok po adsorpcii na vyššie uvedené sorpčné materiály.

Metodika

Prvá fáza experimentu začala odberom vzoriek pôdy na začiatku a konci odpadového kanála a z odkaliska Poša pred a za zeolitom. Následne sa vzorky analyzovali v laboratóriu ALS Slovakia v Bratislave.

Počas druhej fázy sme sa rozhodli zhodnotiť, ktorý materiál by bol najvhodnejší na adsorpciu ťažkých kovov a PCB látok. Do piatich dvojíc Erlenmeyerových baniek sme pridali 100 ml vody z odkaliska Poša a 3 g vyššie uvedených sorpčných materiálov. Potom sme vzorky s adsorbentmi pretrepávali na trepačke RSLAB-7PRO (Kvant s.r.o., Slovensko) pri dvoch rozdielnych reakčných časoch, a to 15 min a 30 min. Následne sme vzorky prefiltrovali cez filtračný papier Filtrak, stanovili hodnoty pH pomocou pH-metra HACH HQ 40d (HACH LANGE, Nemecko). a odoslali do ALS na analýzu ťažkých kovov. Na základe koncentrácií ťažkých kovov pred a po adsorpcii vypočítame adsorpčnú kapacitu a adsorpčnú účinnosť každého adsorbenta.

Druhá fáza experimentálnej práce je podkladom pre tretiu fázu, v ktorej sa pokúsime znížiť kontamináciu ťažkých kovov fytoremediáciou a kontamináciu PCB látok fytostimuláciou.

Výsledky a diskusia

Najvyššia koncentračná hodnota PCB látok, ktorú sme pozorovali, bola na začiatku odpadového kanála, a to 11,6 mg/kg. Tým sme potvrdili našu hypotézu, keďže najvyššie hodnoty sme našli v blízkosti CHEMK-a. Druhú najvyššiu koncentračnú hodnotu PCB látok sme zaznamenali na konci kanála. Najmenšia stanovená hodnota bola pred zeolitom v odkalisku Poša, pretože PCB látky sú nerozpustné vo vode, čím sme potvrdili ďalšiu hypotézu.

V kale v odpadovom kanáli a v odkalisku Poša sme zaznamenali výskyt viacerých kongenérov PCB látok (Tab. 1) a ťažkých kovov (As, Cr, Cu, Ni, Zn).

Najvyššie hodnoty pH sme pozorovali v odkalisku Poša pred zeolitom a na konci kanála.

Tab. 1: Koncentrácia PCB látok v jednotlivých vzorkách zeminy a vody

Lokalita	Typ vzorky	Suma PCB látok (mg/kg)
Kanál z Chemka – začiatok	zemina v hĺbke 25–30 cm	11,6
Kanál z Chemka – koniec	zemina v hĺbke 25–30 cm	0,0676
Odkalisko Poša – pred zeolitom	voda	0,0330

Záver

Kontaminácia životného prostredia perzistentnými organickými polutantmi a toxickými kovmi patrí v súčasnosti k najzávažnejším environmentálnym hrozbám. Materiály na báze aj prírodných látok, ktoré sme testovali, môžeme považovať za potenciálne alternatívne adsorbenty budúcnosti. Aj sprísňujúca sa európska environmentálna legislatíva nás vyzýva k trvalo udržateľnému rozvoju a kladie zvýšené nároky na účinnejšie čistenie znečistených vôd, pôd a sedimentov. Oba nami sledované polutanty sa považujú za najzávažnejšie chemické latky ohrozujúce zdravie človeka.

Poďakovanie
Na záver by sme radi poďakovali RNDr. Miriam Feretovej za koordináciu pri realizácii projektu, Mgr. Jánovi Sarvašovi za umožnenie odberu vzoriek a za cenné rady, Ing. Ronaldovi Zakharovi, PhD. a Ing. Bibiáne Kožárovej z FCHPT STU v Bratislave za pomoc pri realizácii experimentálnej časti na pôde fakulty.

Literatúra

[1] Hucko, P. Výskyt PCB v dnových sedimentoch vybraných tokov **2019**, Záverečná správa VÚVH Bratislava.
[2] Kizeková, M., Košická, P., Mikoláško, A. Integrovaná bezpečnosť prostredia **2017**, Recenzovaný zborník z medzinárodnej vedeckej konferencie, 261-267.
[3] Spears, D. A. Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks **2003**, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 61-66.

ODSTRAŇOVANIE ARZÉNU Z VODY SORPČNÝMI MATERIÁLMI

Hana Kovácsová[1], Ronald Zakhar[2]

[1]Gymnázium Pavla Jozefa Šafárika, Akademika Hronca 1, 048 01 Rožňava
[2]Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

kovacs.cwak@gmail.com, ronald.zakhar@stuba.sk

Úvod

Arzén (As) je chemický prvok, ktorý sa prirodzene vyskytuje v životnom prostredí. Jedným z hlavných spôsobov jeho transportu v životnom prostredí je voda, v ktorej môže byť prítomný v dvoch rozpustných formách, ako As(III) (arzenitan) alebo As(V) (arzeničnan). Pomer As(V) formy k As(III) forme v prírodnej vode je približne 4:1 [1]. Arzénová kontaminácia povrchových a podzemných vôd predstavuje celosvetový problém. Na Slovensku je zvýšená koncentrácia arzénu najčastejšie viazaná na ložiská sulfidov. Arzén je polokov s negatívnymi účinkami na ľudské telo (ľudský karcinogén). Toxicita a karcinogenita arzénu závisí od jeho foriem a oxidačných stavov. Silné epidemiologické dôkazy o nebezpečenstve arzénu pre ľudské telo prinútili Svetovú zdravotnícku organizáciu (WHO) znížiť najvyššiu medznú hodnotu koncentrácie arzénu v pitnej vode z 50 $\mu g \cdot l^{-1}$ na 10 $\mu g \cdot l^{-1}$. V súčasnosti existuje mnoho rôznych procesov na odstraňovanie arzénu z pitných vôd. Jednou z nich je aj adsorpcia, pri ktorej sa niektoré zložky z kvapalnej fázy selektívne hromadia na povrchu tuhej fázy (adsorbente) [2]. Predkladaný príspevok sa venuje úprave reálnej surovej vody kontaminovanej arzénom procesom adsorpcie.

Experimentálna časť

Pri sorpčných experimentoch bola použitá reálna surová voda s koncentráciou celkového As 101,14 $\mu g \cdot l^{-1}$, pričom koncentrácia As(III) predstavovala 1,64 $\mu g \cdot l^{-1}$ a koncentrácia As(V) predstavovala 99,5 $\mu g \cdot l^{-1}$. Táto surová voda už dlhodobo vykazuje zvýšené koncentrácie arzénu a prekračuje povolený limit platný pre pitné vody podľa Vyhlášky MZ SR č. 247/2017 Z. z.

Koncentrácia As(III), As(V) a celkového As vo vzorkách vôd sa stanovovala pomocou metódy prietokovej chronopotenciometrie na elektrochemickom analyzátore EcaFlow 150 (Istran s.r.o., Slovensko) [3].

Na váženie boli používané analytické elektrické váhy ABS 220-4N (Kern & Sohn GmbH, Nemecko). Sorpčné materiály boli vysušené v sušiarni Venticell (MMM Medcenter GmbH, Nemecko). Na miešanie a trepanie vzoriek vôd bola použitá orbitálna trepačka RSLAB-7PRO (Kvant s.r.o., Slovensko). Hodnota pH vzoriek vôd sa stanovila pomocou prenosného pH metra HQ 40D (Hach, Nemecko).

Na adsorpčné experimenty boli použité tri sorpčné materiály. Adsorbent na báze oxidu železitého – Bayoxide E33, adsorbent na báze oxihydroxidu železitého – CFH 12 a adsorbent na báze hydroxidu železitého – GEH 101.

Určenie adsorpčnej kapacity a účinnosti týchto sorpčných materiálov bolo realizované vsádzkovým spôsobom v Erlenmeyerových bankách o objeme 200 ml. Do každej sa navážilo 0,1 g daného sorpčného materiálu a pridalo 50 ml surovej vzorky vody s koncentráciou As(V) 99,5 $\mu g \cdot l^{-1}$. Banky boli umiestené na orbitálnej trepačke s rýchlosťou miešania 150 rpm a celý experiment

prebiehal pri laboratórnej teplote (20±2 °C) po dobu 120 minút. V určených časoch sa odobralo po jednej Erlenmeyerovej banke. Pomocou filtrácie cez filtračný papier bol oddelený tuhý adsorbent od vzorky vody. Stanovili sa zvyškové koncetrácie As(V), z ktorých sa v danom čase určili adsorpčné kapacity a účinnosti adsorpcie resp. účinnosti odstraňovania As(V).

Výsledky a diskusia

Dosiahnuté výsledky preukázali, že najvyššiu hodnotu adsorpčnej kapacity (aj účinnosti) pri odstraňovaní As(V) zo surovej vody dosiahol Bayoxide E33 (až 96,71 % účinnosť adsorpcie). Sorpčný materiál GEH 101 dosiahol v porovnaní s Bayoxide-om E33 len približne polovičnú hodnotu adsorpčnej kapacity a účinnosti. Adsorbent CFH 12 mal o niečo vyššiu schopnosť nasorbovať As(V) z vodného prostredia ako GEH 101.

S nárastom reakčného času narastala aj hodnota adsorpčnej kapacity resp. účinnosti a pri určitej hodnote nastala rovnováha medzi adsorbentom a adsorbátom. To znamená, že adsorbent už nebol schopný naadsorbovať ďalšie množstvo As(V) zo vzorky surovej vody. Rovnovážny čas adsorpcie pre najúčinnejší adsorbent Bayoxide E33 bol stanovený na 75 minút, ktorému prislúcha adsorpčná kapacita 45,84 $\mu g \cdot g^{-1}$ a adsorpčná účinnost 90,64 %.

Záver

Príspevok sa zaoberá odstraňovaním arzénu z reálnej surovej vody pomocou troch rôznych sorpčných materiálov. Ako najúčinnejší adsorbent sa preukázal Bayoxide E33, ktorý na konci experimentu dosiahol 96,71 % účinnosť odstránenia As(V) z vody.

Poďakovanie
Príspevok vznikol v rámci Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach Slovenskej technickej univerzity v Bratislave. Poďakovanie tiež patrí Ing. Ronaldovi Zakharovi, PhD. za odborné vedenie a rady pri vzniku tohto príspevku a Mgr. Gabriele Berczeliovej za záujem a motiváciu.

Literatúra

[1] Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. Applied Geochemistry **2001**, 17, 517-568.
[2] Baig, S.A.; Sheng, T.; Hu, Y.; Xu, J.; Xu, X. CLEAN – Soil Air Water **2015**, 43, 13-26.
[3] Beinrohr, E.; Čacho, F.; Beinrohr, P. Chemagazín **2010**, 20, 8-10.

Zoznam autorov

A
Ácsová, A., 339, 345, 352
Anderková, V., 133
Antošová, M., 278
Augustin, M., 88
Auxtová, L., 127

B
Bachmaier, J., 330
Baláž, A., 276
Balážová, M., 145
Bánová, R., 157
Benediková, M., 129
Benköová, M., 81
Benkőová, M., 95
Berkešová, B., 391
Bertók, T., 173
Bilavčíková, K., 111
Bírošová, L., 287
Bitterová, I., 9
Blaško, M., 55
Blaško, O., 389
Blaškovičová, J., 113, 120, 122
Blažková, I., 7
Bodík, I., 375
Boháčiková, A., 289
Bolebruchová, M., 296
Bošanská, D., 211
Božeková, I., 135
Brachňáková, B., 45
Bránická, Z., 23
Buchlová, T., 32
Bujdoš, M., 217

C
Čacho, F., 13, 17
Černáková, L., 375
Červenková, A., 81, 95
Chlaňová, M., 122
Čierny, M., 269
Čišovská, K., 114
Čižmár, M., 274
Čižmárová, O., 220
Čížová, K., 27
Čobejová, O., 92
Csánová, K., 320

D
Dakošová, O., 103
Danielik, V., 63
Daňková, D., 205
Derco, J., 220
Dercová, K., 191
Dobrovodský, P., 189
Dolnák, M., 320
Drtil, M., 381
Ďurčová, D., 345
Durcová, K., 64
Ďurík, A., 47
Ďuriš, M., 109
Dusíková, A., 171, 179, 181, 185
Dvonka, V., 25
Dvoranová, D., 241
Dyrčíková, Z., 241, 311
Džuganová, M., 315

F
Fáber, R., 358
Fardová, L., 237
Farkas, B., 217
Fekete, R., 269
Fialka, R., 76

Filípková, L., 199
Flimel, M., 213, 219
Frišták, V., 211
Furdíková, K., 195

G
Gabrišová, L., 269
Gál, L., 23
Gál, M., 103
Gašparovičová, D., 320
Goliaš, T., 157
Gorlova, O., 322
Gowrisankaran, S., 137
Graczová, E., 261
Gregorová, J., 38
Gregušková, Z., 36
Grelewicz, P., 362
Grešíková, S., 175
Grešová, D., 30
Grey, L., 163
Grones, J., 181
Grossmannová, K., 157
Gustuv, P., 137
Guzikiewiczová, E., 28
Gyepes, R., 127

H
Hadvinová, M., 324
Hájeková, E., 324, 335
Hámorová, Z., 25
Haššo, M., 11
Haydary, J., 267
Ház, A., 307
Herčík, T., 74
Híveš, J., 81, 95
Hlaváčová, Z., 291
Hlinčík, A., 249
Hlivjaková, M., 27
Hložeková, K., 315
Hojerová, J., 339, 345
Holkovičová, T., 350
Holotňáková, M., 208
Hoppej, D., 265
Horná, A., 220
Horňáček, M., 324, 332, 335
Horváth, B., 328, 334
Horváthová, H., 191
Hrabovská, V., 149, 151, 153
Hradski, J., 109
Hriňová, K., 193
Hroboňová, K., 114, 118
Hrončeková, Š., 173
Hronec, M., 319
Hronská, H., 177
Hrouzek, J., 7
Hrouzková, S., 7, 9, 15
Hrubý, P., 68
Hrušková, L., 296
Hurbanová, M., 191
Hutňan, M., 373

I
Iliushchenko, V., 70
Imreová, Z., 377, 381
Ivanišová, E., 291

J
Jabczun, J., 393
Jablonský, M., 301, 303
Jančíková, V., 301
Janek, M., 76
Janošovský, J., 263
Janoušková, V., 235
Jedlička, T., 90
Jeřábek, V., 239
Josefová, D., 215
Jurák, M., 149, 151, 153

K
Kadlec, M., 247
Kalanin, M., 309
Kaľavská, K., 157
Kalina, M., 231, 233
Kaliňáková, B., 296
Kamocsai, M., 63
Kanďárová, H., 143, 167
Kanderka, A., 393
Kaniaková, K., 177
Kaplocká, G., 177

Kapoor, S., 147
Karlovská, I., 381
Klempová, S., 34, 40
Kocianová, E., 157
Kohajdová, Z., 350
Kondáš, R., 263
Koňuchová, M., 289
Koreneková, J., 287
Kormanová, L., 183
Koššuthová, A., 278
Košťúr, R., 83
Kotuličová, S., 261
Kovácsová, H., 395
Kožárová, B., 377, 381
Kožnarová, S., 116
Krahulcová, M., 287
Krahulec, J., 171, 179, 185
Krajanová, V., 19
Krasňan, V., 187
Křenovský, J., 99
Kreps, F., 341
Krošláková, S., 270
Kruželák, J., 38, 315
Kryštofová, S., 159
Ksiažek, M., 343
Kubala, B., 193
Kubalcová, J., 143
Kudličková, Z., 343
Kufová, S., 11
Kuhn, J., 334
Kunecová, D., 291
Kurák, T., 280
Kvasničáková, A., 38

L
Labačková, P., 285
Labudová, M., 149, 153
Lauková, M., 348
Lejková, D., 328
Lelkesová, T., 9
Lešková Majdová, K., 165
Lesná, S., 352
Levarski, Z., 183, 193
Lichvárová, P., 187
Lisý, A., 241, 307, 309, 311
Litecká, M., 129
Losová, A., 233
Lukáč, T., 377
Lukáčová, L., 171, 179, 181, 185
Lukeš, V., 222

M
Müllerová, S., 255
Macho, O., 269
Magyarová, Z., 319, 326
Malček, M., 249, 255
Malečková, S., 28
Malinová, N., 53
Mališová, E., 81, 95
Mališová, M., 324, 332, 335
Mareček, J., 291
Marko, M., 72
Martiniaková, S., 352
Martinková, B., 179, 185
Masár, M., 109
Másilko, J., 61
Matějícek, P., 385
Matúšková, I., 11
Medveďová, K., 341
Melníková, E., 103
Mencáková, L., 307
Mészárosová, T., 369
Michalková, R., 343
Michniak, P., 5
Mičiaková, J., 97
Mihálik, D., 175
Mihová, V., 15
Mikulášiová, S., 63
Mikulec, J., 324, 335
Mikulová, M., 61
Minich, A., 183
Mišún, P., 280
Mižáková, K., 179, 181, 185
Mokráňová, M., 195
Molnárová, N., 159
Moncoľ, J., 159
Monfort, O., 137
Motola, M., 137

Mrkvová, M., 175

N
Nadányi, R., 305, 311, 313
Nemcová, N., 179, 181, 185
Németh, T., 171, 179, 181, 185
Nguyen Hai, T., 365
Novákiová, Z., 181
Nováková, E., 149, 151, 153

O
Obrusníková, K., 247
Okanovič, S., 9
Olejár, S., 17
Olejníková, P., 163
Omasta, B., 161
Ondrovič, T., 324
Ontkocová, T., 155
Orlovská, M., 64
Ovečková, I., 161

P
Pálková, S., 322
Pasti, F., 15
Paterová, I., 322
Pavlovičová, E., 357
Pecníková, V., 145
Pečová, A., 113
Peller, A., 324, 335
Petrovičová, T., 189
Pikulia, V., 213
Pipíška, M., 155
Pischová, M., 66
PÃťbiš, P., 143, 167
Pócsová, T., 9
Poláková, N., 272
Polakovič, M., 267
Polášková, N., 379
Polčicová, K., 161
Porteleky, A., 383
Potočňák, I., 129
Povstianko, O., 202
Preinerová, K., 159
Puk, J., 366

R
Radenkovic, S., 157
Raptová, R., 257
Rendošová, M., 127
Režuchová, I., 157
Roch, T., 137
Roubal, J., 85
Rudinská, D., 305
Rusiňáková, K., 7
Russin, M., 129
Ružička, M., 131
Rybárik, M., 339

S
Sahuľ, M., 251
Šándor, T., 179, 181, 185
Sarakhman, O., 5
Šarkanová, J., 183
Šátek, M., 291
Sater, M., 332
Sekretár, S., 350
Shatokhina, D., 219
Šilhárová, D., 177
Šimková, B., 118
Smatanová, D., 313
Smilek, J., 245, 247, 253, 379
Soja, G., 211
Soták, T., 319, 326
Špačková, A., 118
Špaková, M., 368
Špánik, I., 195
Špireková, D., 207
Štefčáková, M., 5
Steininger, L., 120
Števuľová, R., 105
Štorková, N., 231
Stuchlík, S., 183, 193
Šudáková, A., 253
Šupolíková, M., 149, 151, 153
Švorc, Ľ., 5, 11
Sýkora, M., 57, 135
Szabová, J., 253
Szarka, A., 7, 15
Szigetiová, A., 294

Szucs, R., 109

T
Takács, F., 222
Thirunavukkarasu, G., 137
Tichá, N., 13
Tkáč, J., 173
Tkáčová, M., 139
Tlčíková, M., 191
Tomášková, J., 161
Tomka, M., 373
Tothová, S., 3
Tvrdoňová, A., 245

U
Urbánová, L., 51
Urbanová, P., 34, 40
Urbanová, R., 326
Urík, M., 217

V
Václavík, L., 263
Valábek, P., 364
Vali, K., 265
Varga, B., 348
Varga, V., 183
Vargová, Z., 127
Variny, M., 265, 272, 274
Varjúová, D., 375
Vasilkovová, B., 324
Vašková, I., 76
Vavrincová, L., 224
Veteška, P., 64
Víglaš, J., 163
Viktoryová, N., 15
Vnuková, L., 15
Vojčíková, J., 45
Vojs, M., 5
Vojtko, F., 204
Voleková, K., 303
Voleková-Lalinská, B., 19
Vyhnáleková, S., 49, 217

W
Wadinger, M., 360

Z
Zábojníková, N., 101
Záchenská, J., 97
Zajaček, D., 229
Zakhar, R., 391, 393, 395
Zechel, F., 57
Zemanová, M., 83, 97
Zinkovska, N., 245
Zrastáková, M., 149, 151, 153