SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Chémia a technológie pre život

26. celoslovenská študentská vedecká konferencia

s medzinárodnou účasťou

Bratislava, 20. 11. 2024

ISBN 978-80-8208-128-5

Vydala:

© Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

v Slovenskej chemickej knižnici FCHPT STU

Slovenská technická univerzita v Bratislave

Radlinského 9, 812 37

Rok vydania: 2024

Vydanie: prvé, Slovenská chemická knižnica FCHPT STU v Bratislave

Forma: elektronický zborník recenzovaných príspevkov

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

Technická redakcia: Ing. Marián Hvolka

Grafická úprava: doc. Ing. Juraj Oravec, PhD.

Za jazykovú úpravu príspevkov zodpovedajú autori.

ISBN 978-80-8208-128-5

Študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou pod názvom „Chémia a technológie pre život“ 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. Miroslav Fikar, DrSc.

prof. Ing. Ján Híveš, PhD.

prof. Ing. Ľudovít Jelemenský, DrSc.

prof. Ing. Viktor Milata, DrSc.

prof. Ing. Peter Rapta, DrSc.

prof. Ing. Michal Rosenberg, PhD.

prof. Ing. Ivan Špánik, DrSc.

doc. Ing. Radko Tiňo, PhD.

prof. Ing. Ľubomír Valík, PhD.

doc. Ing. Monika Zatrochová, PhD.

Organizačný výbor:

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

doc. Ing. Ľuboš Čirka, PhD., *podpredseda*

Ing. Michaela Horváthová, PhD., *podpredsedníčka*

Ing. Lenka Galčíková, PhD., *podpredsedníčka*

Ing. Tatiana Holkovičová, *podpredsedníčka*

Ing. Erika Pavlovičová, *podpredsedníčka*

Ing. Barbora Jankovičová, PhD., *podpredsedníčka*

Ing. Marek Wadinger, *podpredseda*

Bc. Martin Krajčí, *podpredseda*

Ing. Michaela Benköová, PhD.

Ing. Miroslava Bérešová, PhD.

Ing. Olívia Dakošová

Ing. Marek Fronc, PhD.

Ing. Dušana Grešová

doc. Ing. Katarína Hroboňová, PhD.

Ing. Lukáš Kolarič, PhD.

Ing. Martina Kuperová, PhD.

doc. Ing. Andrea Kvasničáková, PhD.

Ing. Dávid Lörinc

Ing. Jaroslava Maroszová, PhD.

Ing. Lucia Mencáková

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

doc. Ing. Roderik Plavec, PhD.

Ing. Veronika Rupčíková

Ing. Zuzana Silná

doc. Ing. Peter Szolcsányi, PhD.

Ing. Renáta Števuľová

Ing. Alexandra Tulipánová

Sekcie:

1. Analytická chémia v environmentálnej analýze
2. Analytické a bioanalytické metódy v analýze zložitých vzoriek
3. Analýzy, modifikácie a ochrana polymérnych materiálov
4. Anorganická chémia
5. Aplikovaná organická chémia
6. Biochémia a mikrobiológia
7. Biochémia a mikrobiológia pre pokročilých
8. Biotechnológie, potraviny a výživa
9. Environmentálne inžinierstvo
10. Fyzikálna chémia a chemická fyzika
11. Chemické a biochemické inžinierstvo
12. Chemické technológie a materiály
13. Obnoviteľné zdroje a materiály a ich využitie
14. Potravinárska a kozmetická chémia a technológia
15. Riadenie procesov podporené informačnými technológiami
16. Syntetická organická chémia
17. 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, CHEM spolkom študentov 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 MLÁDEŽE SR

ZVÄZ SLOVENSKÝCH VEDECKOTECHNICKÝCH SPOLOČNOSTÍ

ZVÄZ CHEMICKÉHO A FARMACEUTICKÉHO PRIEMYSLU SR

SLOVENSKÁ CHEMICKÁ SPOLOČNOSŤ

SLOVENSKÁ SPOLOČNOSŤ CHEMICKÉHO INŽINIERSTVA

Partneri ŠVK

SLOVNAFT

ENVIEN GROUP

CENTRUM VÝSKUMU A VÝVOJA

NADÁCIA ESET

L'ORÉAL

MONDELÉZ

CONTINENTAL

GYMBEAM

BECKMAN COULTER

SPOLCHEMIE

CZ PROPAG

HUMUSOFT

MARTINUS

ANWELL

SHIMADZU

CONQUE

RAJO

BIOSYNTH

TWO COSMETICS

Partneri sekcií ŠVK

ANALÝZY, MODIFIKÁCIE A OCHRANA POLYMÉRNYCH MATERIÁLOV:

EMBA, S.R.O.
CLOETTA SLOVAKIA S.R.O.
PAPÍRNY BRNO A.S.
SLOVENSKÁ NÁRODNÁ GALÉRIA

APLIKOVANÁ ORGANICKÁ CHÉMIA:

BIOSYNTH S.R.O.

CHEMICKÉ A BIOCHEMICKÉ INŽINIERSTVO:

SLOVENSKÁ SPOLOČNOSŤ CHEMICKÉHO INŽINIERSTVA

OBNOVITEĽNÉ ZDROJE A MATERIÁLY A ICH VYUŽITIE:

EMBA, S.R.O.
CLOETTA SLOVAKIA S.R.O.
PAPÍRNY BRNO A.S.
SLOVENSKÁ NÁRODNÁ GALÉRIA

RIADENIE PROCESOV PODPORENÉ INFORMAČNÝMI TECHNOLÓGIAMI:

HUMUSOFT
HONEYWELL
SPOLCHEMIE

SYNTETICKÁ ORGANICKÁ CHÉMIA:

BIOSYNTH S.R.O.

Predslov

Milí účastníci konferencie,

tohtoročným 26. ročníkom podujatia otvárame ďalšie štvrťstoročie existencie dnes už etablovanej študentskej vedeckej konferencie. V ostatných rokoch sa z nej stala dospelá dáma so všetkými atribútmi funkčnosti, samostatnosti a originality. Vybudovala si pevné miesto medzi podujatiami podobného charakteru, získala významný medzinárodný rozmer a atribúty modernej tematicky i vekovo otvorenej konferencie pre mladých vedcov. Poskytuje príležitosť študentom vysokých, ale aj stredných škôl na zdieľanie poznatkov, získavanie skúseností a kontaktov. Účasťou na nej sa dnes aj Vy stávate súčasťou početnej komunity nadšencov bádania v oblasti chémie, chemických a potravinárskych technológií a príbuzných odborov. Váš príspevok bude možno malým krokom k obohateniu súčasného vedeckého poznania, zároveň však veľkým krokom smerom k vlastnému sebarozvoju a úspešnému uplatneniu v ďalšom štúdiu i v praxi. Na tejto ceste Vám želám veľa úspechov.

„Veda napreduje nielen veľkými skokmi vo veľkých objavoch, ale aj, a to predovšetkým, množstvom malých krokov."

René Jules Dubos (1901 – 1982), francúzsko-americký mikrobiológ, humanista, nositeľ Pulitzerovej ceny za všeobecnú literatúru faktu

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 v environmentálnej analýze

PRíPRAVA DVOCH FORIEM POLYMÉRNEHO SORBENTU PRE SELEKTíVNU EXTRAKCIU CYPERMETRíNU Z ENVIRONMENTÁLNYCH VZORIEK
Barák, M., Špačková, A., Hroboňová, K. 3

POZOROVANIE PROFILU PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH ZLÚČENíN PRI RÔZNYCH MODULAČNÝCH PODMIENKACH V KOMPREHENZíVNEJ PLYNOVEJ CHROMATOGRAFII
Dugovič, F., Vyviurska, O., Špánik, I. 5

VÝBER VHODNÝCH PARAMETROV ASE-DLLME A GC-MS PRE STANOVENIE REZíDUí PESTICíDOV V PÔDE
Fehér, F. A., Viktoryová, N., Szarka, A., Hrouzková, S. 7

VÝVOJ VOLTAMETRICKÉ METODY STANOVENí FUNGICIDU FLUDIOXONILU
Holý, M., Matvieiev, O. 9

SROVNÁNí ANALYTICKÝCH TECHNIK PRO KOMPLEXNí STANOVENí PFAS V LYŽAŘSKÝCH VOSCíCH
Horáková, A. 11

MÁ VÝBER ROZPÚŠŤADLA VPLYV NA MATRICOVÉ FAKTORY PRI ASE-DLLME PESTICíDOV Z PÔDY?
Raganová, J., Fehér, F. A., Viktoryová, N., Szarka, A., Hrouzková, S. 13

VÝVOJ ANALYTICKEJ METÓDY NA DETEKCIU REZíDUí PESTICíDOV V MELIVE
Suran, R., Hrouzek, J., Grigová, N., Szarka, A., Hrouzková, S. 15

111IN - NANOČASTICE HYDROXYAPATITU: ADSORPČNÉ CHARAKTERISTIKY A MECHANIZMY
Bugriová, M., Rosskopfová, O., Viglášová, E., Hupian, M., Galamboš, M. 17

ASSESSING RADISH EXPOSURE TO A MULTI-PHARMACEUTICAL MIXTURE IN SOIL
Hamplová, M. 19

THE ASSESSMENT OF THE WATERCOURSE REGARDING THE CONTENT OF RISK ELEMENTS IN FISH BODIES
Jonášová, S., Komendová, R. 21

TOXICITY OF PHARMACEUTICALS AT THE ORGANISMAL AND SUBORGANISMAL LEVELS IN THE SOIL ECOSYSTEM
Marcinko, J., Zlámalová Gargošová, H. 23

Analytické a bioanalytické metódy v analýze zložitých vzoriek

DETEKCE XYLITOLU A INOSITOLU POMOCí JEJICH ELEKTROOXIDACE NA ZLATÉ ELEKTRODĚ
Dobiášová, K., Lytvynenko, A. 27

VOLBA VYBRANÝCH PARAMETROV PRE EXTRAKCIU BOSKALIDU A PYRAKLOSTROBíNU Z JAHÔD S NÁSLEDNOU GC-MS ANALÝZOU
Grigová, N. *29*
ELEKTROCHEMICKÉ STANOVENIE AMOXICILíNU S VYUŽITíM ELEKTRÓD NA BÁZE UHLíKA
Holka, T., Sarakhman, O. *31*
VÝBER PODMIENOK SELEKTíVNEJ EXTRAKCIE POMOCOU POLYMÉRNEHO ADSORBENTU S ODTLAČKOM MOLEKULY A SEPARÁCIE POMOCOU VYSOKOÚČINNEJ KVAPALINOVEJ CHROMATOGRAFIE PRE STANOVENIE β-DAMASCENÓNU V RUŽIACH
Hronček, J., Spišák, T., Hroboňová, K. *33*
SUBSTANTIATION OF SPECTRAL EFFECTS ARISING FROM FORMATION OF IONIC ASSOCIATES BETWEEN ORGANIC DYES AND COUNTER-IONS OF DIFFERENT NATURE USING ELECTRONIC STRUCTURE THEORY
Vishnikin, A., Kharadzha, A. *35*
VOLTAMETRICKÁ DETEKCE 27-HYDROXYCHOLESTEROLU NA BOREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ ELEKTRODĚ
Michnová, K. *37*
VYUŽITí KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFIE A HMOTNOSTNí SPEKTROMETRIE PRO HODNOCENí LIPIDOMU RŮZNÝCH BIOLOGICKÝCH VZORKŮ
Šůsová, E. *39*
HOW TO ACCESS ANIMALS STRESS USING HPLC-MS?
Švihovcová, K., Kahoun, D., Vodička, R., Berková, P., Opekar, S., Konečná, M., Vácha, F. *41*
OPTIMIZATION OF THE QUECHEERS METHOD FOR THE EXTRACTION OF DRUG RESIDUES FROM PLANT MATRICES AND ITS SUBSEQUENT APPLICATION TO REAL SAMPLES - CARROT (DAUCUS CAROTA)
Amrichová, A. *43*
HT-GC-FID METÓDA ANALÝZY PANČOVADIEL V ESENCIÁLNYCH OLEJOCH
Fulín, M., Blaško, J., Kubinec, R. *45*
DETERMINATION OF HAZARDOUS ELEMENTS IN PET AND RPET MATERIALS USING ATOMC ABSORPTION SPECTROMETRY
Kryštofová, P., Komendová, R. *47*

Analýzy, modifikácie a ochrana polymérnych materiálov
DEFORMÁCIA DOKUMENTU V PROCESE KOPíROVANIA
Dikošová, B., Hatala, M. *51*
FORENZNÁ ANALÝZA NOVODOBÝCH DOKUMENTOV
Ilina, S., Dvonka, V. *53*
POVRCHOVÁ AKTIVÁCIA 3D TLAČENÝCH UHLíKOVÝCH ELEKTRÓD VYUŽITEĽNÝCH V ELEKTROCHEMICKEJ ANALÝZE
Gregová, K. *55*

VÝSKYT ARZÉNU V ČASTIACH KNIŽNEJ VÄZBY V ZBIERKACH UNIVERZITNEJ KNIŽNICE V BRATISLAVE
Mruškovičová, A., Zajíčková Benžová, R., Kučíková, K. *57*
REŠTAUROVANIE DRUHÉHO VYDANIA BIBLIJ CZESKÉ Z ROKU 1537
Sabolová, A. *59*
SLEDOVANIE STUPŇA DEGRADÁCIE PLASTOV V OBJEKTOCH KULTÚRNEHO DEDIČSTVA POMOCOU DEGRADAČNÝCH INDEXOV
Mrkvicová, M. A., Urbanová, P. *61*
FTIR AND RAMAN SPECTROSCOPY ANALYSES OF PVC-P AFTER PLASMA EXPOSURE
Smatanová, D., Tiňo, R. *63*
ŠTÚDIUM VZÁJOMNÉHO OVPLYVŇOVANIA SA MÄKČENÉHO POLYVINYLCHLORIDU A CELULÓZOVÉHO NOSIČA
Mencáková, L., Klempová, S. *65*

Anorganická chémia
VYUŽITí MX2 SOLí (M II = MN, CO, NI, CU) PRO ZAVEDENí PYRIDINIOVÉ FUNKČNí SKUPINY NA 2-HYDROXYBENZALDEHYDY
Brázdová, J. *69*
LADĚNí HALOGENOVÝCH VAZEB VE SKUPINĚ TETRAKOORDINOVANÝCH CO(II) KOMPLEXŮ S VYSOKOU HODNOTOU MAGNETICKÉ ANIZOTROPIE
Havlíčková, K., Fellner, O. F., Nemec, I. *71*
SEMIKOORDINACE V TETRAKOORDINOVANÝCH CO(II) KOMPLEXECH S N-SULFONYLOVANÝMI LIGANDY: STRUKTURA, MAGNETISMUS A STABILITA
Kobelka, Š. *73*
VARIACE PROTI-IONTŮ U FE(III) KOMPLEXŮ ODVOZENÝCH OD SULFONYLOVANÝCH LIGANDŮ PRO DOSAŽENí SCO
Polášek, V., Fellner, O. *75*
SYNTÉZA JEDNOJADROVÝCH HEXAKOORDINOVANÝCH CO(II) KOMPLEXOV NA BÁZE SCHIFFOVYCH ZÁSAD
Rosík, J., Rajnák, C. *77*
ŠTÚDIUM MAGNETICKÝCH VLASTNOSTí KOORDINAČNEJ ZLÚČENINY [COL3](CF3SO3)2H2O S FOTOAKTíVNYM PYRIDYL-BENZIMIDAZOLOVÝM LIGANDOM
Šoltésová, K. *79*
PRíPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA JEDNOJADROVÝCH ŽELEZITÝCH KOMPLEXOV
Šušuková, V., Rajnák, C. *81*
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, COMPUTATIONAL AND PHARMACOLOGICAL STUDIES OF PREGABALIN DERIVATIVES AND THEIR METAL COMPLEXES
Asbat, A. *83*

EXPERIMENTÁLNE A TEORETICKÉ ŠTÚDIUM MAGNETIZMU A BIOLOGICKEJ AKTIVITY KOMPLEXOV PRECHODNÝCH KOVOV
Červeňáková, M., Titiš, J. *84*
SYNTÉZA HETEROMETALICKÝCH 3D-4F KOMPLEXOV
Kendrová, D., Bielková, Z., Mičová, R., Rajnák, C. *86*
ŠTVORJADROVÉ KOMPLEXY MEDI
Rusová, R., Rajnák, C. *88*

Aplikovaná organická chémia
PYROLIDíNOVÉ ANALÓGY NUKLEOZIDOV AKO INHIBíTORY SARS-COV-2 RNA POLYMERÁZY
Könözsiová, E. *93*
SYNTÉZA BIORELEVANTNÝCH ESTEROV KYSELINY β-REZORCILOVEJ
Jurík, M. *95*
SYNTÉZA DIASTEREOIZOMÉROV VARITRIOLU S POTENCIÁLNOU CYTOSTATICKOU AKTIVITOU
Ondruška, A., Lásiková, A. *96*
PRíPRAVA AMIDOV OSELTAMIVIRU Z JEHO AKTíVNYCH ESTEROV
Polnišerová, P. *98*
SYNTÉZA NOVÝCH FOTOIZOMERIZOVATEĽNÝCH ARYLAZOPYRIDíNOV: ŠTÚDIUM PRíPRAVY A FOTOCHEMICKÝCH VLASTNOSTí
Matuška, J., Nemčovič, A. *100*
SYNTÉZA HYDROXYLAMIDŮ ODVOZENÝCH OD KYSELINY SQUAROVÉ S POTENCIÁLNíM ANTIMYKOBAKTERIÁLNíM ÚČINKEM
Lyková, A., Brulíková, L. *102*
ŠTÚDIUM PRíPRAVY IMOBILIZOVANÝCH REAGENTOV A ICH VYUŽITIE V MAKROLAKTONIZAČNÝCH REAKCIÁCH
Kormančík, F., Malatinský, T. *104*
PŘíPRAVA SUPRAMOLEKULÁRNíHO LIGANDU S ADAMANTYLACETYLENOVÝM MOTIVEM
Bagová, A., Prucková, Z., Janovský, P., Rouchal, M., Vícha, R. *106*
SYNTÉZA NOVÉHO BINAFTYLOVÉHO FOTOPREPíNAČA S ÉTEROVÝM MOSTíKOM
Huska, L., Kmentová, I., Putala, M. *108*
OPTIMALIZÁCIA SYNTÉZY LUMINOGÉNNYCH DIOXETÁNOV AQUASPARK
Sagová, S., Babjak, M. *110*
SYNTÉZA NOVÝCH THIAZOLINON-HYDRAZONŮ JAKO POTENCIÁLNíCH INHIBITORŮ MYKOBAKTERIÁLNí ATP SYNTASY
Rezková, L., Brulíková, L. *111*
MECHANOREDOX ENABLED SYNTHESIS OF DIARYL SULFONES
Das, R. *113*

Biochémia a mikrobiológia

IDENTIFIKÁCIA, KLASIFIKÁCIA, KOMPARATíVNA A EXPRESNÁ ANALÝZA GÉNOV KÓDUJÚCICH MULTIMEĎNATÉ OXIDÁZY V RODE TRICHODERMA
Frundina, Y., Kryštofová, S. *117*
SLEDOVANIE OČNEJ FOTOTOXICITY VYBRANÝCH FARMACEUTíK IN VITRO S POUŽITíM 3D MODELU REKONŠTITUOVANEJ ROHOVKY
Palenčárová, A. M., Pôbiš, P., Kanďárová, H. *119*
ŠTÚDIUM POTENCIÁLNYCH ZMIEN V BUNKOVÝCH PROCESOCH PO OVPLYVNENí NOVOSYNTENTIZOVANÝMI ZLÚČENINAMI NA LEUKEMICKÉ BUNKOVÉ LíNIE S RÔZNOU EXPRESIOU P-GLYKOPROTEíNU
Dostálková, N. *122*
VPLYV MIKROFLUIDNÝCH SYSTÉMOV NA BUNKOVÉ A TKANIVOVÉ KULTÚRY
Kubalcová, J., Pôbiš, P., Kanďárová, H. *124*
VYUŽITí BIOINFORMATICKÝCH NÁSTROJŮ PŘI TVORBĚ NOVÉ KLASIFIKACE L-ASPARAGINAS
Štětina, M., Tedeschi, G., Benešová, E. *126*
PREJAVY SKOREJ ADAPTíVNEJ ODPOVEDE VLÁKNITEJ HUBY ASPERGILLUS FUMIGATUS NA PRíTOMNOSŤ AZOLOVÝCH ANTIMYKOTíK
Schlettová, D., Jakubová, K., Pagáč, T., Víglaš, J., Olejníková, P. *128*
NEIONIZUJÚCE ELEKTROMAGNETICKÉ ŽIARENIE AKO INDUKTOR OXIDAČNÉHO STRESU V TKANIVE SEMENNíKOV
Bučko, M. *129*

Biochémia a mikrobiológia pre pokročilých

DEVELOPING BIOFUNCTIONALIZED MAGNETIC BEADS FOR COXIELLA BURNETII ISOLATION FROM ANIMAL TISSUES
Štubňa, A. *137*
SUBCELLULAR FRACTION-SPECIFIC INTERACTOMES OF THE TICK-BORNE ENCEPHALITIS VIRUS CAPSID PROTEIN
Jaklová, K., Dyčka, F., Tykalová, H., Vavreková, A., Selinger, M., Štěrba, J. . . . *139*
IMAGING - DÔLEŽITÝ ZDROJ INFORMÁCIí PRI DIAGNOSTIKE RAKOVINY
Szebellaiová, V. *141*
APLIKÁCIA DIAMANTOVÝCH POVRCHOV V BIOSENZINGU ONKOLOGICKÝCH OCHORENí
Hornychová, M. *143*
ŠTÚDIA FOTODYNAMICKEJ INAKTIVÁCIE A DIFERENCIÁLNEJ EXPRESIE PROTEíNOV PRI RICKETTSIÁLNYCH INFEKCIÁCH
Peresh, Y. Y. *145*
PERSPEKTíVY IN-VITRO DIAGNOSTIKY LIEKOVEJ HYPERSENZITíVNEJ REAKCIE IV. TYPU
Madrová, N., Szabová, M., Surmová, J., Nováková, E., Šupolíková, M., Horváthová, M. *148*

Biotechnológie, potraviny a výživa

FYZIOLOGICKÁ ODPOVĚĎ SOLVENTOGENNíCH KLOSTRIDIí NA INHIBITORY ODVOZENÉ OD LIGNOCELULÓZY
Burianová, L. *153*
VÝSKYT CELKOVÝCH A REZISTENTNÝCH VYBRANÝCH INDIKÁTOROVÝCH BAKTÉRIí V JEDLOM HMYZE
Molnár, O. *155*
HODNOCENí OBSAHU AKRYLAMIDU V PIVECH DOSTUPNÝCH NA ČESKÉM TRHU
Stará, L., Pírová, H., Hradecká, B. *157*
VÝSKYT MYKOTOXINŮ V ŠIROKÉM SPEKTRU PIVNíCH SPECIÁLŮ
Hádek, J. *159*
CHARAKTERIZACE VYBRANÝCH SÝRŮ POMOCí INFRAČERVENÉ SPEKTROMETRIE VE STŘEDNí OBLASTI
Zhivaeva, A. *161*
POSUN PH- AKTIVITNÉHO PROFILU ENZÝMOV TECHNIKAMI IMOBILIZÁCIE
Dočolomanská, N., Štefuca, V. *163*
BIOTECHNOLOGICKÁ PRíPRAVA G4-AMYLÁZY
Bílek, T. B. *165*
ZÁMENA ESENCIÁLNEHO GÉNU ERG1 V SACCHAROMYCES CEREVISIAE HOMOLÓGOM Z YARROWIA LIPOLYTICA
Lúčan, M., Krajčiová, D., Alföldiová, K., Garaiová, M., Holič, R. *167*
ANALÝZA KRYŠTALICKEJ ŠTRUKTÚRY REVERZNEJ TRANSKRIPTÁZY A JEJ CIELENÁ MUTAGENÉZA
Karatkevich, I., Berzedyová, P., Křížová, A., Peresh, Y., Struhárňanská, E., Levarski, Z., Stuchlík, S. *169*
STANOVENí BIOAKTIVNíCH LÁTEK V HROZNECH JAKO POMOCNÝ UKAZATEL JEJICH KVALITY V KONTEXTU KLIMATICKÉ ZMĚNY
Gross, M. *171*

Environmentálne inžinierstvo

VPLYV PREDÚPRAVY LIGNOCELULÓZOVEJ BIOMASY FUGÁTOM Z BIOPLYNOVEJ STANICE
Krajči, M., Jankovičová, B., Hutňan, M. *175*
TĚKAVÉ ORGANICKÉ LÁTKY VE VNITŘNíM PROSTŘEDí A MOŽNOSTI JEJICH STANOVENí
Sojková, V., Fraenkl, M., Janíková, L. *177*
BIOUHLIE AKO FILTRAČNÁ NÁPLŇ PRE ELIMINÁCIU ZNEČISTENIA ODTEKAJÚCICH ZRÁŽKOVÝCH VÔD
Gábrišová, D., Pipíška, M. *179*
VYUŽITIE ADSORPCIE NA KVARTÉRNE DOČISŤOVANIE ODPADOVEJ VODY
Miklušová, T., Zakhar, R., Juríк, J. *181*

VYUŽITIE TERMOCHEMICKEJ KONVERZIE NA ZHODNOTENIE TRUSU SLONA AFRICKÉHO
Ďurišová, S., Frišták, V., Soja, G. *183*
MONITOROVÁNí OBSAHU DUSIČNANŮ A FOSFOREČNANŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH
Krejčí, J., Chýlková, J. *185*
EKOTOXIKOLOGICKÝ VPLYV ČIERNEHO LÚHU NA VYBRANÉ DRUHY ORGANIZMOV
Vojčíková, K., Šoltýsová, N., Zakhar, R. *187*
KINETICKÉ TESTY ANAERÓBNEHO ROZKLADU MATEČNÝCH LÚHOV Z VÝROBY METYLOLALKÁNOVÝCH KYSELíN
Wolfová, P., Sammarah, M., Hutňan, M., Jankovičová, B. *189*
BIOLOGICKÁ ROZLOŽITEĽNOSŤ PRIEMYSELNEJ ODPADOVEJ VODY V POROVNANí JEJ MOŽNOSTI ČISTENIA POMOCOU SORPCIE
Žgančíková, Z., Imreová, Z. *191*
ODSTRAŇOVANIE ŠPECIFICKÝCH LÁTOK Z ODPADOVEJ VODY KOREŇOVÝMI ČISTIARŇAMI
Lóthyová, H. *193*
SPRACOVANIE VYBRANÝCH POTRAVíN PROCESOM BSFL
Takács, F., Bodík, I. *195*
KOAGULÁCIA A OZONIZÁCIA AKO TERCIÁRNE DOČISTENIE VYČISTENEJ ODPADOVEJ VODY
Jurík, J., Šoltýsová, N., Zakhar, R. *197*
VYUŽITIE MODIFIKOVANÉHO BIOUHLIA PRE INTENZIFIKÁCIU PROCESOV V PRíRODNÝCH SYSTÉMOCH ČISTIARNí ODPADOVÝCH VÔD
Ščavnická, K., Imreová, Z. *199*

Fyzikálna chémia a chemická fyzika
ŠTÚDIUM TERMODYNAMIKY VZNIKU ORTO-CHINÓNOVEJ ŠTRUKTÚRY VYBRANÝCH FLAVONOIDOV
Boldišová, L., Uhliar, M. *203*
ORGANICKÉ HOST-GUEST SYSTÉMY VYKAZUJíCí EMISI BíLÉHO SVĚTLA POMOCí FRET MECHANISMU
Čekal, J., Smolka, R., Vala, M. *205*
STANOVENIE ÚČINNÉHO PRIEREZU DVOJFOTÓNOVEJ ABSORPCIE
Sarvaš, D. *207*
TEORETICKÉ ŠTÚDIUM ŠTIEPENIA VYBRANÝCH VÄZIEB JEDNODUCHÝCH PRíRODNÝCH KUMARíNOV
Vanková, V., Uhliar, M. *209*
3D TLAČENÉ ELEKTRÓDY V TERMOELEKTROCHÉMII
Mydla, G., Vaněčková, E., Sándor, Z., Kapdos, Á., Vesztergom, S., Kolivoška, V., Sebechlebská, T. *211*

NEJEN ELEKTROCHEMICKÁ STUDIE DPIBF, NADĚJNÉHO KANDIDÁTA PRO ZVÝŠENí ÚČINNOSTI SOLÁRNíCH ČLÁNKŮ
Gabaj, D. *213*
KVANTOVO-KRYŠTALOGRAFICKÁ CHARAKTERIZÁCIA ELEKTRÓNOVEJ ŠTRUKTÚRY KOMPLEXOV S INTERAKCIOU KOV-KOV
Fülöp, T., Bučinský, L., Hlinčík, A. *215*
INFLUENCE OF PLASMA TREATED WATER ON THE PLANT GROWTH AND VITALITY
Vozár, T. *217*
ŠTÚDIUM MECHANIZMU REAKCIE FENYLACETYLÉNU S BENZYLAZIDOM KATALYZOVANEJ MEĎNATÝM KOMPLEXOM
Hrubják, M. *219*
MIXED METAL OXIDES AS CATALYSTS FOR PREPARATION OF HIGHER ALCOHOLS FROM ETHANOL
Buriánek, P. *221*
ADSORPCIA VODÍKA NA UHLÍKATÝCH NANOMATERIÁLOCH
Tkáč, O., Malček, M. *223*
SELEKTíVNA IZOLÁCIA BIOMARKEROV POMOCOU MIKROČASTíC MODIFIKOVANÝCH ŠPECIFICKÝMI OLIGONUKLEOTIDMI.
Štefancová, V. *225*

Chemické a biochemické inžinierstvo
VYUŽITIE VODíKA AKO NíZKOEMISNÉHO PALIVA V RAFINÉRSKOM A METALURGICKOM PRIEMYSLE
Dúbravská, D., Variny, M. *229*
VYUŽITIE NíZKOPOTENCIÁLNEHO TEPLA V PROSTREDí RAFINÉRIE
Mócová, M., Polakovičová, D., Cibulka, T. *231*
VÝROBA BIOPLYNU NA SLOVENSKU A MOŽNOSTI ÚPRAVY NA BIOMETÁN
Nagy, B., Variny, M. *233*
POTENTIAL DIGESTATE VALORIZATION OPTIONS IN BIO-WASTE TREATMENT
Danielič, M. *235*
ESTIMATION OF HEAT LOSSESS FROM UNINSULATED SURFACES IN A PETROCHEMICAL REFINERY
Holienka, K., Gašparovič, L., Variny, M. *237*
CHP PLANT WITH FIRED HRSG AND HEAT PRODUCTION PLANT REPOWERING
Turinič, N. F., Variny, M. *239*

Chemické technológie a materiály
SYNTÉZA, CHARAKTERIZÁCIA A APLIKÁCIE STRIEBORNÝCH NANOČASTíC
Balážová, S., Svitková, V., Gemeiner, P., Nemčeková, K. *243*

PRíPRAVA NOVÝCH TERMOELEKTRICKÝCH MATERIÁLOV
Bujňák, J., Matejdes, M., Záchenská, J., Bača, L. *245*
SYNTÉZA ANTIDEPRESíVA MOKLOBEMID V KONTINUÁLNOM PRIETOKOVOM SYSTÉME
Dian, F., Paxian, S., Lopatka, P. *247*
HUSTOTA A VISKOZITA PCM
Chudá, J., Jurišová, J. *249*
PRíPRAVA BIONAFTY Z ODPADNÝCH A ČISTÝCH KUCHYNSKÝCH OLEJOV
Kovárová, E. P., Bérešová, M. *251*
VLIV KONCENTRACE UHLíKU NA TVRDOST A STRUKTURU ENTROPICKY STABILIZOVANÝCH MATERIÁLŮ
Ronschak, J. *253*
STUDIUM DĚJŮ PROBíHAJíCíCH BĚHEM KARBONATACE PÁNVOVÉ STRUSKY
Sadílek, L., Másilko, J. *254*
BIOLOGICKY VÝZNAMNÉ LÁTKY A ICH DETEKCIA POMOCOU APTAMÉROV
Simonidesová, P. *256*
VÝVOJ FUNKČNE GRADIENTNÉHO NITRIDU KREMIČITÉHO PRE BIOAPLIKÁCIE
Sivčáková, T., Tatarko, P., Bača, Ľ. *258*
VLASTNOSTI A OBMEDZENIA MIKROSCAFFOLDOV NA BÁZE HYDROXYAPATITU
Fialka, R., Janek, M. *260*
VPLYV SURFAKTANTOV NA SYNTÉZU ZNO
Foltin, A. *262*

Obnoviteľné zdroje a materiály a ich využitie
CHARAKTERIZÁCIA HLBOKO EUTEKTICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A OPTIMALIZÁCIA EXTRAKCIE BIOAKTíVNYCH LÁTOK Z JEDĽOVEJ KÔRY (ABIES ALBA) POMOCOU PLÁNOVANÉHO EXPERIMENTU
Stašová, M., Štosel, M. *267*
EKOLOGICKY ORIENTOVANÉ PRíSTUPY K IZOLÁCII LIGNíNU: KOMPARATíVNA ANALÝZA KYSLÉHO ZRÁŽANIA A KAVITÁCIE
Majerčiak, M., Ház, A., Nadányi, R., Nagarajan, S. *269*
OPTIMALIZÁCIA VÝROBNÝCH PROCESOV PRE VÝROBU BUNIČINY Z JEDNOROČNÝCH RASTLíN
Janigová, K., Majová, V. *271*
ŠTÚDIUM ELASTICKÝCH VLASTNOSTí PAPIERA S MECHANICKOU ÚPRAVOU
Holubová, A., Skotnicová, I. *273*
ELASTICITA PAPIERA A JEJ FYZIKÁLNA MODIFIKÁCIA
Kyseľová, K., Chrvalová, L., Skotnicová, I. *275*

OVPLYVŇOVANIE ELASTICKÝCH VLASTNOSTí PAPIERA FYZIKÁLNYMI A CHEMICKÝMI MODIFIKÁCIAMI
Chrvalová, L., Skotnicová, I., Šuty, Š. *277*

Potravinárska a kozmetická chémia a technológia
POTENCIÁL STRUKOVíN PRI PRODUKCII INOVATíVNYCH BEZLEPKOVÝCH CESTOVíN
Dvořáková, L. *281*
VITAMíN D V POTRAVINÁCH
Nováková, M. *283*
VPLYV FERMENTÁCIE VÝLISKOV Z PLODOV ARÓNIE A RAKYTNíKA NA CELKOVÝ OBSAH POLYFENOLOV A FLAVONOIDOV
Jančarik, O., Kreps, F. *285*
ANTIOXIDAČNÝ POTENCIÁL VČELíCH PRODUKTOV V KOZMETIKE
Brnáková, L. *287*
ANTIOXIDAČNÝ POTENCIÁL C-GLYKOZIDOV
Palová, L., Martiniaková, S. *289*
UMELÉ MÄSO
Turská, B., Staruch, L. *291*
UDRŽATEĽNÉ FOTOPROTEKTíVNE KOZMETICKÉ VÝROBKY: ZDRAVOTNÉ A ENVIRONMENTÁLNE ASPEKTY
Peter, A., Hojerová, J. *293*
BRUSNICE BORŮVKA (VACCINIUM MYRTILLUS) JAKO ZDROJ BIOAKTIVNíCH A AROMATICKY AKTIVNíCH LÁTEK
Knapovská, P. *295*
APPLICATION OF RAPESEED PROTEIN ISOLATE FOR THE PLANT-BASED DRINK PRODUCTION
Kafková, V., Kohajdová, Z., Rondoš, A. *297*
ENHANCING THE FUNCTIONALITY OF FILIPENDULA ULMARIA EXTRACTS IN FOOD PRODUCTS THROUGH LIPOSOMAL ENCAPSULATION
Rychetský, M., Vítová, E. *299*
FUNKČNÉ VLASTNOSTI BEZLEPKOVÝCH MÚK A RYŽOVÉHO PROTEíNU
Píri, V., Lauková, M. *301*

Riadenie procesov podporené informačnými technológiami
PROGRAMMING A MOBILE APPLICATION FOR INTERACTION WITH THE SMART GREENHOUSE VESNA
Belušková, M. *305*
CONTROL OF A MEMBRANE FILTRATION SYSTEM
Gaborčík, J. *306*
STANOVENIE BODU EKVIVALENCIE PRI TITRÁCII S VYUŽITíM STROJOVÉHO VIDENIA
Pavíková, E., Habara, M., Jankovičová, B. *308*

ROOT-LOCUS MATLAB TOOL FOR TIME-DELAY SYSTEMS
Kahánek, M. *310*
UNIVERZÁLNA ROBOTICKÁ PLATFORMA PRE STOLOVÉ HRY S FIGÚRKAMI
Tóth, T., Habara, M. *313*
VYUŽITIE UMELEJ INTELIGENCIE NA INTELIGENTNÉ VYHĽADÁVANIE V UČEBNICIACH
Dobrová, B. *315*
NAVIGÁCIA BEZPILOTNÉHO LIETAJÚCEHO PROSTRIEDKU V PROSTREDí BEZ VYUŽITIA GPS SIGNÁLU
Babej, R., Habara, M. *316*

Syntetická organická chémia
LET'S SHINE A LIGHT ON THE SYNTHETIC CHAMELEON
Ratajová, L., Marčeková, M., Jakubec, P. *321*
MECHANOCHEMICAL RADICAL NITRATIONS OF AROMATIC COMPOUNDS WITH METAL NITRATES
Dudáš, P., Andrejčák, S., Májek, M. *322*
SIDEROMYCíNY AKO POTENCIÁLNA STRATÉGIA V BOJI PROTI MIKROBIÁLNEJ REZISTENCII
Jurišová, N., Pažitná, P., Jakubec, P. *323*
ASYMMETRIC POVAROV REACTION CATALYZED BY CHIRAL ORGANOCATALYSTS IN BALL-MILL
Doblejová, T., Kisszékelyi, P., Šebesta, R. *325*
VÝVOJ METÓD PRE PREDIKCIU REDOXNÝCH POTENCIÁLOV ORGANICKÝCH ZLÚČENíN S VYUŽITíM KVANTOVEJ CHÉMIE
Puffler, M. *327*
ENANTIOSELECTIVE SYNTHESIS OF INDOLYL SUBSTITUTED 1-BENZAZEPIN-2-ONES
Freudová, E., Berkeš, D. *329*
SYNTÉZA NOVÝCH INHIBITORŮ MYKOBAKTERIÁLNí ATP SYNTHASY
Belošová, S., Chasák, J., Brulíková, L. *331*
VYUŽITIE ORGANOZINOČNATÝCH ZLÚČENíN V MECHANOCHEMICKÝCH C-C KAPLINGOCH
Steinhüblová, B., Čarný, T., Šebesta, R. *333*
SYNTÉZA LUMINOGÉNNEHO ENZÝMOVÉHO SUBSTRÁTU PRE DVOJITÚ DETEKCIU LISTERIA MONOCYTOGENES.
Mrenková, P., Babjak, M. *335*
STUDIUM CHOVÁNí 3-(3-CHLORPROPYLAMINO)CHINOLONŮ V BAZICKÉM PROSTŘEDí
Šteiglová, A., Kimmel, R., Janovský, P., Rouchal, M., Vícha, R., Kafka, S. *336*
MECHANISTIC INSIGHTS INTO PHOTOINDUCED AMIDATION AND IMINATION REACTION
BISWAS, A. *338*

Posterová sekcia - stredoškolskí účastníci

PRíPRAVA BIONAFTY Z KÁVOVÉHO ODPADU
Šuška, M. *343*
ODSTRAŇOVANIE CHOLESTEROLU Z MLIEČNYCH VÝROBKOV ZA POMOCI β-CYKLODEXTRíNU
Olejár, T. *345*
POTENCIÁL MANGOLDU NA FYTOREMEDIÁCIU ZINKU Z KONTAMINOVANEJ PÔDY
Kulichová, K. *347*
VÝSKYT MN V USADENÝCH HORNINÁCH HUTIANSKO-ZUBERECKÉHO SÚVRSTVIA PRI JALOVCI A RÁZTOČNE (HORNONITRIANSKA KOTLINA)
Liener, J. J. *350*
VYUŽITIE EKOLOGICKÝCH EXTRAKČNÝCH ROZPÚŠŤADIEL A POSTUPOV SPRACOVANIA VZORKY PRE IZOLÁCIU HERNIARíNU Z KÔRY LIMETKY
Matúšová, K., Hroboňová, K. *352*
VÝSKUM PRíTOMNOSTI PESTICíDOV NA TELÁCH VČIEL
Kralovičová, K., Hrouzek, J., Karpeľová, R., Hrouzková, S. *355*
ZABUDNUTÁ STRUKOVINA NAŠICH PREDKOV (BÔB ZÁHRADNÝ)
Halinárová, P. *357*
KÁVA, ZÁZRAČNÝ LIEK ORGANIZMU
Barošová, S. *359*
KOLAGÉNOVÉ NOSIČE S BIOAKTíVNYMI LÁTKAMI PRE ZÁSTAVU KRVÁCANIA A PODPORU HOJENIA RÁN
Serafinová, P. *361*
TERMOTERAPIA
Pajger, K. *363*
KVÁSKOVANIE - NÁVRAT K TRADíCIÁM
Sokach, V. *365*
OPTIMALIZACE KOIMUNOPRECIPITACE KAPSIDOVÉHO PROTEINU VIRU KLíŠŤOVÉ ENCEFALITIDY PRO NÁSLEDNOU IDENTIFIKACI INTERAKČNíCH PARTNERŮ V JEDNOTLIVÝCH BUNĚČNÝCH FRAKCíCH
Vavreková, A., Jaklová, K., Dyčka, F., Štěrba, J. *367*
SKÚMANIE MOŽNOSTí ZLEPŠENIA BIODEGRADOVATEĽNOSTI PLASTOVÝCH MATERIÁLOV VHODNÝCH PRE 3D TLAČ
Kovarčíková, K., Onduš, G., Ďurfina, M. *369*
EXTRAKCIA ROZMARíNOVEJ SILICE A JEJ ÚČINKY NA AKNÉ
Andorová, L. *371*
DECOMPOSITION OF BIODEGRADABLE PLASTICS ON THE DEEP-SEA FLOOR BY MICROBES
Najdeková, S., Truchlíková, H., Kudelová, L., Konrádová, N. *373*
BIODEGRADÁCIA POLYSTYRÉNU A JEHO VPLYV NA LARVY MÚČIARA OBYČAJNÉHO
Vasenková, V. *375*

VÝVOJ ZELENÝCH ANALYTICKÝCH METÓD NA STANOVENIE PESTICÍDOV V OPLACHOVEJ VODE Z TECHNOLÓGIE SPRACOVANIA JAHÔD
Moťovská, A., Hrouzek, J., Šebestová, S., Radvanský, M., Szarka, A., Hrouzková, S. 377
STANOVENIE ZLOŽIEK V ZUBNÝCH PASTÁCH
Kunková, V., Grznárová, B. 379
CHARAKTERISTIKA A VÝZNAM AMINOKYSELíN PRE BIOLOGICKÉ PROCESY A ICH VYUŽITIE
Žilková, E. 380
ANTIBAKTERIÁLNA A ANTIBIOFILMOVÁ AKTIVITA ŠALVIE LEKÁRSKEJ
Onduš, G. 382
OPOTREBENIE A DEGRADÁCIA GUMÁRSKYCH ZMESí S APLIKOVANOU BIOPOLYMÉRNOU ZLOŽKOU
Kulich, R., Džuganová, M., Kvasničáková, A., Kruželák, J. 384
ŠTÚDIUM FOTOINDUKOVANÝCH PROCESOV FOTOKATALYZÁTOROV MODIFIKOVANÝCH OXIDOM GRAFÉNU
Minarovská, K., Dyrčíková, Z., Dvoranová, D. 386
SLEDOVANIE ROZVOJA BUNKOVEJ KULTÚRY FIBROBLASTOV
Bezák, Š., Košútová, Z., Vašková, I. 388
VPLYV BIOPOLYMÉROV NA ĽUDSKÉ FIBROBLASTY
Matkovičová, N., Vach Agócsová, S., Vašková, I. 390
INDOLYL SUBSTITUOVANÉ BENZAZEPINÓNY
Straková, B., Kaniková, E., Freudová, E. 392
DESIGN AND SYNTHESIS OF NOVEL MUSKS AND PERFUME FIXATIVES DERIVED FROM AGRICULTURAL WASTE MATERIALS
Kovalčík, A. 393
SYNTÉZA A VLASTNOSTI NOVÝCH FURÁNOVÝCH KOMPLEXOV V ZELENEJ KATALÝZE PRE SYNTÉZU PTSD LIEČIV
Kovalčík, A., Horčík, M. 395

Analytická chémia v environmentálnej analýze

Príprava dvoch foriem polymérneho sorbentu pre selektívnu extrakciu cypermetrínu z environmentálnych vzoriek

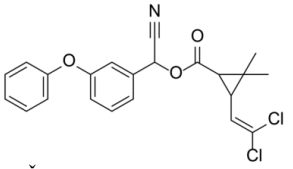
Marek Barák, Andrea Špačková, Katarína Hroboňová

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

xbarak@is.stuba.sk

Úvod

Cypermetrín (Obr. 1) je široko používaný insekticíd, ktorý má významné uplatnenie v poľnohospodárstve a domácnostiach.



Obr. 1 Štruktúrny vzorec cypermetrínu

Je veľmi toxický (orálna hodnota LD_{50} (letálna dávka pre 50 % testovanej populácie) sa pohybuje od 250 $mg.kg^{-1}$, keď je rozpustený v oleji, po viac ako 5000 $mg.kg^{-1}$ vo vodných roztokoch) [1] pre vodné organizmy a môže mať dlhodobý ekologický dopad na vodné ekosystémy. Existujú obavy z potenciálnych karcinogénnych účinkov cypermetrínu, keďže niektoré štúdie naznačujú, že pri dlhodobej expozícii živých organizmov môže zvyšovať riziko rakoviny či ovplyvniť reprodukčné zdravie a plodnosť [2].

Popri tradičných technikách extrakcie sa do popredia dostávajú aj modernejšie prístupy. Na extrakciu cypermetrínu z environmentálnych vzoriek je vhodná extrakcia v systéme kvapalina-kvapalina (LLE) alebo extrakcia tuhou fázou (SPE). V prípade SPE je výber sorbentu dôležitým krokom. V posledných rokoch sa do popredia dostávajú sorbenty s vysokou selektivitou pre cieľové analyty. Polyméry s odtlačkom molekuly (MIP) sú syntetické materiály navrhnuté na selektívne rozpoznávanie cieľových molekúl, ktoré ponúkajú významný potenciál v rôznych analytických aplikáciách [3].

V práci sme sa venovali príprave dvoch foriem sorbentu, MIP pripravený blokovou polymerizáciou a MIP pripravený na povrchu magnetických častíc (Fe_3O_4@MIP) pre templát cypermetrín. Ešte pred extrakciou analytu z reálnych vzoriek boli pre polyméry sledované napučiavacie a sorpčné vlastnosti.

Experimentálna časť

MIP bol pripravený blokovou polymerizáciou a Fe_3O_4@MIP suspenznou polymerizáciou na povrchu magnetitu pri zvýšenej teplote (60 °C, 24 h) pre templát cypermetrín. Ako funkčný monomér sa použila kyselina metakrylová a zmes acetonitril:acetón (9:1, v/v) bola použitá ako porogénne rozpúšťadlo. Iniciátor bol azoizobutyronitril a sieťovacie činidlo etylénglykoldimetakrylát. Templát sa z dutín polyméru vymyl extrakčným činidlom metanol : kyselina octová (9:1, v/v) Soxhletovou extrakciou (24 h). Na posúdenie miery špecifických interakcií polymérnych sorbentov s analytom boli pripravené aj sorbenty bez odtlačku molekuly, NIP a Fe_3O_4@NIP. Pre pripravené polyméry sa sledovali hodnoty napučiavacích pomerov v rozpúšťadlách voda, metanol, etanol, acetonitril, zmes acetonitril:acetón (9:1, v/v) a zmes metanol

: kyselina octová (9:1, v/v). Sorpčné vlastnosti sorbentov sa vyhodnotili vsádzkovým spôsobom, kde sa ku známemu množstvu sorbentu pridal roztok so známou koncentráciou cypermetrínu v rozmedzí 0,01 – 1 $mg.ml^{-1}$. Na stanovenie cypermetrínu sa využila HPLC so spektrofotometrickou detekciou (λ = 210 nm). Na separáciu sa použila kolóna Nucleosil 100-5 C18 (4,6 x 125 mm, 5 µm) a ako mobilná fáza zmes voda : acetonitril (30:70, v/v) s prietokom 1 $ml.min^{-1}$.

Výsledky a diskusia

Bol pripravený MIP a aj jeho magnetická verzia Fe_3O_4@MIP pre templát cypermetrín spolu s ich nepotlačenými formami NIP a Fe_3O_4@NIP. Experimentálne výsledky ukázali, že hodnota napučiavacieho pomeru S_r pre MIP a Fe_3O_4@MIP bola vo väčšine prípadoch vyššia v porovnaní s NIP a Fe_3O_4@NIP, čo je v súlade s literatúrou [4]. Znamená to, že sa počas polymerizácie vytvorilo bohaté množstvo dutín. Ako vhodné elučné rozpúšťadlo pre SPE sa preto navrhla zmes metanol : kyselina octová (9:1, v/v), kde hodnoty S_r pre MIP a NIP boli 3,9 a 3,8 a pre Fe_3O_4@MIP a Fe_3O_4@NIP boli hodnoty 4,6 a 3,4. Väčšie rozdiely v hodnotách S_r medzi potlačenou a nepotlačenou formou pre všetky testované rozpúšťadlá boli v prípade polyméru s odtlačkom molekuly na povrchu magnetických častíc. Extrakty sa analyzovali HPLC metódou so spektrofotometrickou detekciou. Odozva detektora bola lineárna v rozsahu koncentrácií od 0,014 do 1,0 $mg.ml^{-1}$. Hodnota LOD sa určila výpočtom z parametrov kalibračnej závislosti a má hodnotu 4,2 $\mu g.ml^{-1}$.

Záver

Boli pripravené a porovnané niektoré vlastnosti dvoch foriem polymérneho sorbentu pre templát cypermetrín. MIP je polymér vhodnejší na uskutočnenie SPE v kolónke, zatiaľ čo Fe_3O_4@MIP je vhodnejší pre vsádzkovú extrakciu a umožňuje jednoduché oddelenie tuhej fázy od kvapaliny pomocou magnetického poľa. Ďalším krokom bude prešetrenie možnosti použitia pripravených polymérnych sorbentov pri extrakcii cypermetrínu z environmentálnych vzoriek. V práci sa tiež navrhli podmienky pre HPLC-UV separáciu cypermetrínu. Metóda bola čiastočne validovaná, pričom dosiahnuté hodnoty LOD a LOQ boli na úrovni $\mu g.ml^{-1}$.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená výzvou pre doktorandov a mladých výskumných pracovníkov STU na naštartovanie výskumnej kariéry (Grant 23-04-01-A) a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-21-0178.

Literatúra

[1] https://echa.europa.eu/documents/10162/468982d9-a8b4-9370-44d5-1242ff7cc718, 29.10.2024
[2] Singh, A. K.; Tiwari, M. N.; Prakash, O.; Singh, M. P. Curr Neuropharmacol. **2012,** 10, 64-71.
[3] BelBruno, J. J. Chem. Rev. **2019**, 119, 94-119.
[4] Vasapollo, G.; Sole, R. D.; Mergola, L.; Lazzoi, M. R.; Scardino, A.; Scorrano, S.; Mele, G. Int. J. Mol. Sci. **2011**, 12, 5908-45.

Pozorovanie profilu prchavých organických zlúčenín pri rôznych modulačných podmienkach v komprehenzívnej plynovej chromatografii

František Dugovič*, Olga Vyviurska, Ivan Špánik

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie, Ústav Analytickej Chémie, Radlinského 9, 812 07 Bratislava

frantisek.dugovic.acch@gmail.com / xdugovicf1@stuba.sk

Úvod

S rozvojom priemyslu sa zvyšuje potreba analýzy produktov, ktoré sú čoraz komplexnejšie z hľadiska zloženia. Bežné analytické techniky častokrát nestačia a pristupuje sa k pokročilejším metódam. Ako jedna z najúčinnejších sa javí metóda komprehenzívnej plynovej chromatografie (GC×GC) v kombinácii s preletovým hmotnostným spektrometrom (TOFMS) [1]. Táto metóda nachádza svoje uplatnenie prevažne v analýze ropy a ropných produktov, ale aj v environmentálnych analýzach a potravinovom priemysle [2]. Bežne sa pri vývoji metódy a testovaní vhodných separačných podmienok využívajú zmesi prchavých organických zlúčenín (VOCs), ktoré sú prítomne v reálnych vzorkách. Metóda GC×GC uplatňuje dve za sebou zapojené kolóny, ktoré sú prepojené modulátorom. Modulátor periodicky zachytáva, fokusuje a posiela frakcie eluentu do druhej kolóny bez toho, aby sa narušila separácia uskutočnená v prvej kolóne [1]. Týmto spôsobom modulátor efektívne zabezpečuje úplnú separáciu zložiek vzorky. Kryogénny modulátor pracuje na princípe chladenia analytov pod teplotu výrazne nižšiu ako je teplota GC×GC systému [3]. Tak spôsobuje ich zadržanie a fokusáciu pred vstupom do druhej kolóny. Zahriatím na teplotu blízku teplote v systéme sa analyty transportujú do druhej kolóny. Dvoj-tryskový kryogénny modulátor na tento účel využíva trysky, ktoré chladia a zohrievajú kolónu v pulzných cykloch na dvoch miestach [3].

Cieľom práce bolo sledovanie vplyvu zmien chromatografických podmienok na profil, separáciu a tvar píkov pre zmes VOCs.

Experimentálna časť

Testovanú vzorku prchavých organických zlúčenín tvorila zmes alkoholov, aldehydov, furánov, ketónov, laktónov, organických kyselín, ich esterov a terpénov rozpustených v hexáne. Na ich analýzu sa použil GC systém Agilent 6890 vybavený kryogénnym modulátorom, termostatom pre sekundárnu kolónu a preletovým hmotnostným spektrometrom Pegasus TOF. Merania sa uskutočnili na kolónach Supelco SLB-IL 100 (30 m x 0.25 mm x 0.2 μm) v prvej dimenzii a Agilent HP-5 (2.6 m x 0.25 mm x 0.25 μm) v druhej dimenzii. Teplotný program systému bol nastavený na počiatočnú teplotu 40 °C po dobu 10 minút, s teplotným gradientom 2 °C/min po teplotu 220 °C, ktorá bola udržiavaná rovnako 10 minút. Prvá, testovacia, analýza prebiehala pri modelových podmienkach: modulačná perióda 10 s, teplý pulz 1.60 s, chladný pulz 3.40 s, prietok mobilnej fázy 1 mL/min a rozdiel teplôt medzi primárnou a sekundárnou kolónou 5 °C. Pre nasledujúce merania sa vždy menil jeden z parametrov v rozpätí: modulačná perióda 8-10 s, pulzy 1.28-1.60 s a 2.72-3.40 s, prietok mobilnej fázy 0.80-1.00 mL/min a teplotný rozdiel medzi kolónami 5-10 °C. Hmotnostný spektrometer bol nastavený v m/z rozsahu od 40 do 400 amu, rýchlosť zberu dát 100 Hz a na teplotu iónového zdroja 250 °C. Ako vyhodnocovací program bol použitý LECO Chroma TOF (4.50.8.0).

Výsledky a diskusia

Zmenou chromatografických podmienok sa zistilo, že všetky zo spomínaných parametrov ovplyvňujú elučné časy v oboch dimenziách. Vo všeobecnosti bol hlavným problémom vznik wrap-around efektu. Pri testovaných podmienkach sa ho nepodarilo eliminovať a preto ostáva predmetom budúceho výskumu. Každá analýza prebiehala zmenou jedného zo spomínaných parametrov voči modelovým podmienkam. Znížením hodnôt parametrov kryogénneho modulátora z modulačnej periódy 10 s na 8 s a trvania pulzov z 1.60 s a 3.40 s na 1.28 s a 2.72 s sa docielil posun retenčných časov zlúčenín v druhej dimenzii. Výrazný posun elučných časov sa pozoroval pre väčšinu esterov organických kyselín, terpény a terpenoidy. Neovplyvnené zostali alkoholy, aldehydy, estery kyseliny octovej, furány, ketóny a laktóny, ktorých retenčné časy v oboch dimenziách zostali až na pár výnimiek nezmenené. Konkrétny príklad je oktanál, u ktorého sa posunul elučný čas v druhej dimenzii z 0.110 s na 2.110 s. Posun spomínaných skupín zlúčenín ovplyvňoval separáciu. Napríklad spôsobil prekrytie furfuryl alkoholu a kamfénu po zmene modulačných podmienok. Rovnako aj farnesén eluoval spolu s butyrolaktónom a 2,6-dimetyl naftalén koeluoval so zlúčeninami karvón a kreosol. Ovplyvnené boli prevažne zlúčeniny v prvej polovici chromatogramu, kde bol vplyv wrap-around efektu najvýraznejší a fokusácia píkov najslabšia. Chvostovanie píkov ostalo nezmenené oproti modelovým podmienkam. Druhý signifikantný vplyv na profil a separáciu zlúčenín mala zmena teplotného rozdielu medzi kolónami z 5 °C na 10 °C. To malo za následok zníženie retenčných časov v druhej dimenzii pre väčšinu analytov a zmenšenie chvostovania píkov v druhej dimenzii. Ako dôsledok sa zmenšil wrap-around efekt pre terpineol, limonén, isoborneol, nonán-2-ol a 3-karén. Okrem toho sa podarilo dosiahnuť separáciu eukalyptolu a hexán-2-ónu. Ďalej bolo pozorované znížené chvostovanie píkov v druhej dimenzii, pričom sa zhoršila separácia zlúčenín *cis*- a *trans*- karveolu a pinénu. Zníženie prietoku v prvej dimenzii z 1.00 mL/min na 0.80 mL/min nemalo výrazný vplyv na profil chromatogramu, separáciu zlúčenín a tvar píkov.

Záver

V analýze prchavých organických zlúčenín pomocou GC×GC bola testovaná súprava kolón Supelco SLB-IL 100 (30 m x 0.25 mm x 0.2 μm) a Agilent HP-5 (2.6 m x 0.25 mm x 0.25 μm) pri rôznych experimentálnych podmienkach a sledoval sa ich vplyv na profil a separáciu zlúčenín. Experimentálne sa zistilo, že modulačné podmienky a teplotný rozdiel medzi kolónami majú významný vplyv na sledované elučné charakteristiky. Naopak, prietok mobilnej fázy vykazuje nízky vplyv na profil a separáciu zlúčenín.

Poďakovanie

Táto práca bola podporovaná VEGA 1/0298/23.

Literatúra

[1] Beldean-Galea, M. S.; Thiebaut, D.; Vial, J.; Sassiat, P.; Bouzige, M.; Coman, M.-V. Rev. de Chim. **2012**, 63, 8, 754-758.

[2] Resende, G. AP; Amaral, M. SS; Botelho, B. G.; Marriott, P. J. Metabolites. **2024**, 14, 4, 237

[3] Boswell, H.; Chow, H.-Y.; Gorecki, T. Academic Press. **2020**, 12, 89-140, 1877-1718.

Výber vhodných parametrov ASE-DLLME a GC-MS pre stanovenie rezíduí pesticídov v pôde

Fruzsina Anna Fehér, Nicolette Viktoryová, Agneša Szarka, Svetlana Hrouzková

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

xfeher@stuba.sk

Úvod

Pesticídy sú neodmysliteľnou súčasťou environmentálnych obáv kvôli nebezpečenstvám, ktoré predstavujú voči živým organizmom a životnému prostrediu. Bez ohľadu na ich negatívne účinky sú neoddeliteľnou súčasťou poľnohospodárskej praxe. Slúžia na zabránenie významným stratám, ochranu plodín a na podporovanie bohatej úrody. Pesticídy, ako široko rozšírené polutanty životného prostredia, majú legislatívou určené hodnoty maximálnych reziduálnych limitov (MRL), ktoré sa môžu nachádzať v životnom prostredí pri dodržiavaní dobrej poľnohospodárskej praxe. Databáza hodnôt MRL sa neustále aktualizuje na reguláciu pesticídov v životnom prostredí. Spomenuté dôvody zdôrazňujú potrebu vývoja a rozvoja citlivých a selektívnych analytických metód na monitorovanie rezíduí pesticídov v rôznych typoch environmentálnych vzoriek [1].

Pôda patrí medzi komplexné vzorky, ktorých analýza predurčuje zavedenie krokov predúpravy extrakčnými technikami na odstránenie interferentov, zakoncentrovanie a prevedenie analytov do vhodnej formy pre následnú inštrumentálnu analýzu [2].

Cieľom tejto práce bola voľba vhodných extrakčných parametrov a podmienok separácie pesticídov v rámci vývoja kombinovanej extrakčnej metódy: urýchlenej extrakcie rozpúšťadlom (ASE) a disperznej mikroextrakcie v systéme kvapalina-kvapalina (DLLME) na izoláciu pesticídov z pôdy a následnú analýzu extraktov plynovým chromatografom s hmotnostným spektrometrom (GC-MS).

Experimentálna časť

Úprava vzorky pôdy sa uskutočnila kombináciou dvoch extrakčných techník. Na vylúhovanie analytov z tuhej vzorky pôdy slúžila ASE do acetonitrilového extrakčného rozpúšťadla, a na zakoncentrovanie analytov pesticídov bola použitá DLLME s dvomi rôznymi extrakčnými rozpúšťadlami, chloroformom a chlórbenzénom.

Analýza extraktov sa uskutočnila pomocou GC-MS. Na separáciu analytov bol použitý plynový chromatograf Agilent 6890N (Agilent Technologies, USA) so split/splitless dávkovačom v nastavení splitless módu. Analyty boli separované na kapilárnej kolóne CP-SIL 8 CB (Agilent Technologies, USA) s rozmermi 15 m x 0,15 mm I.D. x 0,15 µm a so zložením stacionárnej fázy: 5 % difenylu a 95 % dimetylsiloxánu. Na detekciu analytov sa používal hmotnostný spektrometer 5975B (Agilent Technologies, USA) vybavený kvadrupólovým analyzátorom.

Výsledky a diskusia

Počiatočným krokom experimentálnej časti bolo testovanie rozpúšťadiel pre DLLME extrakciu, kde na základe dosiahnutých výťažností sme vybrali dve rozpúšťadla: chloroform (CHF) a chlórbenzén (CHB).

V druhej časti experimentu sme sa sústredili na voľbu GC parametrov, ako splitless čas a teplotný program pece. Splitless dávkovanie je mód dávkovania roztokov, pri ktorom skoro celé množstvo (cca 95 %) splynenej vzorky zmiešanej s nosným plynom prechádza cez dávkovač priamo do kolóny. Tento proces prebieha až do okamihu, kedy sa otvorí deliaci ventil a neanalyzovaný zvyšok vzorky (cca 5 %) sa odvedie von zo systému. Čas, počas ktorého zostáva deliaci ventil uzavretý, má významný vplyv na chromatografický profil analytov. Experimentálne sme testovali tri rôzne splitless časy: 0,6 minúty, 1,0 minútu a 1,6 minúty, aby sme zistili ich vplyv na chromatografické vlastnosti píkov, ako sú výška, tvar a chvostovanie.

Vhodne nastavený teplotný program je základom pre dosiahnutie vysokej separačnej účinnosti pri multireziduálnej analýze pesticídov, kde koelúcia jednotlivých analytov má vysokú pravdepodobnosť. Teplotný gradient zvyšuje citlivosť, skracuje čas analýzy a je výhodný aj z environmentálneho a z finančného hľadiska. Preto sa pozorovali rôzne nastavenia teplotného programu pre rozpúšťadlá CHF a CHB, a na základe porovnania rozlíšenia vybraných analytov a separačnej účinnosti sa následne vybral vhodný teplotný program pre chromatografickú separáciu.

Záver

V rámci výskumu sa realizoval výber vhodných extrakčných a inštrumentálnych parametrov na analýzu pesticídov vo vzorkách pôdy pomocou kombinovanej techniky ASE-DLLME-GC-MS pre dosiahnutie rýchlej a citlivej analýzy. Sledoval sa vplyv parametrov, ako je splitless čas a teplotný program, na priebeh a účinnosť separácie pri multireziduálnej analýze pesticídov pre 2 extrakčné rozpúšťadlá (CHF a CHB). Výsledky s použitím dvoch rôznych extrakčných rozpúšťadiel (CHF a CHB) a rôzne nastavenia teplotného programu sa porovnali, a na základe rozlíšenia vybraných analytov boli vybrané parametre pre novú ASE-DLLME-GC-MS metódu.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-19-0149 a Programom na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov (Greener).

Literatúra

[1] Rohani, G.; Mahdavi, V.; Assari, M. J. Environ. Sci. Pollut. Res. **2024**, 31, 25227-25237.

[2] Kaikiti, K.; Omirou, M.; Ioannides, I. M.; Agapiou, A. Microchem. J. **2024**, 207, 111851.

VÝVOJ VOLTAMETRICKÉ METODY STANOVENÍ FUNGICIDU FLUDIOXONILU

Martin Holý[a], **Oleksandr Matvieiev**[a]

[a] *Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10, Pardubice, Česká republika*

martin.holy1@student.upce.cz

Úvod

Fludioxonil (FLU) patří mezi fungicidy, což jsou látky využívané v zemědělství pro hubení nežádoucích hub a plísní. FLU je derivátem fenylpyrrolu a je v dnešní době hojně využíván pro ochranu ovoce, zeleniny a obilovin. Dnes se můžeme s FLU setkat v řadě komerčních pesticidů, a tedy i zemědělských produktů. Hlavní problém použití pesticidů je jejich persistence a schopnost kumulace v životním prostředí a v potravním řetězci. Několik studií ukazuje že FLU je persistentní v životním prostředí a má nežádoucí účinky i na necílové organismy, obzvlášť na řasy a vodní živočichy. Nežádoucí účinky byly pozorovány i na lidech, přičemž FLU je zařazen mezi endokrinní disruptory, tedy látky schopné interferovat s hormonálním systémem [1]. Cílem této práce bylo prostudovat voltametrické chování FLU a vyvinout metodu stanovení za pomoci borem dopované diamantové elektrody (BDDE).

Experimentální část

Pro samotné voltametrické měření bylo využito tříelektrodové uspořádání článku, skládající se z referentní nasycené argentchloridové elektrody (Monokrystaly, CZ), pracovní BDDE (BioLogic, FR) a pomocné platinové elektrody (Monokrystaly, CZ), a potenciostat Autolab PGSTAT302N (Metrohm, NL) se softwarem Nova 2.1.5. Dále byly použity tištěné senzory s BDDE pracovní elektrodu (STU Bratislava, SK). Pro zakoncentrování roztoků byla využita sestava pro extrakci na tuhé fázi Visiprep SPE Vacuum Manifold (Merck, DE) s adsorbčními kolonkami Chromabond C18e (Macherey-Nagel, DE). Zdrojem podtlaku byla membránová vývěva (KNF Laboport, CH) a k odpařování roztoků byla využita rotační vakuová odparka Laborota 4001 (Heidolph, DE). K pipetážím roztoků byly využity automatické pipety (Eppendorf, CZ a Fisher Scientific, CZ). K odplynění roztoků, regeneraci pracovní elektrody a rozpouštění látek byla využita ultrazvuková lázeň (BANDELIN Sonorex, DE). K měření pH roztoků byl použit pH metr (Fisher Scientific, CZ).

Pracovní elektroda byla vždy na začátku dne aktivována v roztoku H_3PO_4 (0,1 mol/l) za pomoci cyklické voltametrie (CV, 20 cyklů, $E_{poč}$ = −1,5 V, E_{obratu} = +2,5 V, E_{kon} = +2,5 V, v = 100 mV/s). Pro studium elektrochemického chování FLU byla využita CV ($E_{poč}$ = −1,0 V, E_{obratu} = +2,5 V, v = 100 mV/s). Pro stanovení FLU byly testovány diferenčně pulzní (DPV) a square wave (SWV) voltametrie ($E_{poč}$ = −1,0 V, E_{kon} = +2,5 V, v = 50 mV/s, A = 50 mV, t = 20 ms (DPV), f = 10 Hz (SWV)). Pro analýzu přírodních vod byla odebraná voda z řeky Loučná v okolí města Dašice, která byla před analýzou zfiltrována a obohacena o FLU na požadovanou koncentraci. FLU byl stanovován metodou standardního přídavku. Při analýze vzorků s nízkou koncentrací FLU byl vzorek extrahován na tuhé fázi a eluován acetonitrilem. Eluát byl odpařen do sucha a odparek rozpuštěn opět v acetonitrilu. Takto zakoncentrovaný roztok byl analyzován pomocí SWV s optimalizovanými parametry s využitím metody standardního přídavku.

Výsledky a diskuse

FLU poskytuje při CV 2 oxidační píky, první v okolí potenciálu +1,50 V a druhý kolem potenciálu +2,05 V. V katodické části nebyly pozorovány žádné píky a jedná se tedy o ireverzibilní reakci. Analýzou při různých hodnotách pH základního elektrolytu (Brittonova-Robinsonova pufru) byl pozorován nárůst signálu se snižující se hodnotou pH, přičemž také docházelo k posunu oxidačního potenciálu ke kladnějším hodnotám. Dály byly testovány i roztoky zředěných minerálních kyselin. Pro následující měření byla jako vhodný elektrolyt vybrána 0,1 M H_3PO_4. Intenzita signálu také rostla s rychlostí polarizace elektrody, přičemž byla řídícím dějem reakce stanovena difuze. Pro stanovení FLU byly optimalizovány parametry DPV a SWV a byly porovnány statistické parametry koncentračních závislostí. Obě metody poskytly velice podobné výsledky, ale o něco vyšší proudová odezva a lepší opakovatelnost měření byla pozorována u SPV, která byla vybrána jako vhodnější pro stanovení FLU. Protože jsou vlastnosti BDDE významně ovlivněny stavem povrchu, byly testovány různé postupy předúpravy, konkrétně zařazení CV, katodická a anodická polarizace a mechanické leštění na alumině. Nejvyšší a nejlépe opakovatelné píky FLU byly zaznamenané po cyklování v prostředí základního elektrolytu. Protože nedocházelo k pasivaci povrchu BDDE, byla předúprava zařazena pouze na začátek práce a v průběhu měření nebyl povrch elektrody nijak regenerován.

Ze změřených koncentračních závislostí FLU s využitím SWV byly stanoveny základní statistické parametry jako limit detekce $2{,}3\times10^{-7}$ mol/l, mez stanovitelnosti $7{,}7\times10^{-7}$ mol/l a využitelný koncentrační rozsah $2{,}5\times10^{-7}$ až $5{,}0\times10^{-5}$ mol/l. Relativní směrodatná odchylka (RSD) opakovaného stanovení FLU při koncentraci $2{,}5\times10^{-7}$ mol/l v modelových roztocích byla 5,1 % (n = 5). Metoda byla aplikována při analýze říční vody, kde při koncentraci analytu 5×10^{-7} mol/l dosahovala správných výsledků s velmi dobrou opakovatelností (RSD = 4,2 %, n = 5). Metoda je tedy využitelná i při analýze vzorků se složitější matricí. Očekávané koncentrace pesticidů v přírodních vodách jsou však mnohem nižší. Proto byl vyvinut postup zakoncentrování vzorku říční vody pomocí extrakce na tuhou fázi s následnou elucí acetonitrilem a odpařením rozpouštědla. Analyzovány byly vzorky říční vody o koncentraci FLU 1×10^{-8} mol/l. Po zakoncentrování byla aplikována SWV a analýza byla vyhodnocena opět metodou standardního přídavku. Výsledek stanovení FLU byl správný ($1{,}05\pm0{,}048\times10^{-8}$ mol/l), dobře opakovatelný (RSD = 4,6 %, n = 3) a výtěžnost se pohybovala v rozsahu 95,0-110,3 %.

Na závěr byla vyvinutá metoda aplikována při testování tištěných senzorů s BDDE pracovní elektrodou a byly porovnány statistické parametry získané na těchto senzorech lišících se velikostí plochy pracovní elektrody.

Závěr

V rámci této práce bylo prostudováno voltametrické chování FLU na BDDE a byla vyvinuta SWV metoda jeho stanovení v prostředí 0,1M H_3PO_4. Nová metoda byla úspěšně aplikována jak při analýze modelových roztoků, tak při analýze říční vody obohacené přídavkem FLU. V obou případech byly získány správné a dobře opakovatelné výsledky. Současně byla vyvinuta metoda zakoncentrování vzorku na tuhé fázi pro stanovení nízkých koncentrací pesticidu v přírodních vodách.

Literatura

[1] Imen, G.; Hiba, H.; Salwa, A. E.; Joël E. Food Chem. Toxicol. **2022,** 170, 113464. DOI: 10.1016/j.fct.2022.113464

Srovnání analytických technik pro komplexní stanovení PFAS v lyžařských voscích

Alžběta Horáková, Ondřej Pařízek, Jana Pulkrabová

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 1905/5 Praha, 160 00, ČR

horakoaz@vscht.cz

Per- a polyfluorované látky (PFAS) tvoří obsáhlou skupinu, zahrnující až tisíce chemických sloučenin. Tyto látky již v minulosti představovaly významné znečišťovatele životního prostředí, přičemž jejich negativní vliv přetrvává dodnes. V současné době jsou zařazovány mezi všudypřítomné kontaminanty, které vzbuzují rostoucí zájem kvůli svému komplexnímu dopadu jak na zdravotní stav organismů, tak na ekologickou rovnováhu v kontextu environmentálních výzev jednadvacátého století [1]. Dne 4. července 2020 nabylo účinnosti nařízení Komise (EU) 2020/784, které stanovuje limit obsahu perfluoroktanové kyseliny (PFOA) na 0,025 mg/kg v určitých produktech prodávaných v EU, včetně lyžařských vosků. Od zimní sezóny 2023/2024 je aplikace fluorouhlíkových vosků na mezinárodních soutěžích zakázána rozhodnutím Mezinárodní lyžařské federace a Biatlonové unie [2].

Tato studie zahrnovala vývoj nových metod pro stanovení PFAS ve 46 voscích pro běžecké lyžování za použití: i) infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR); ii) ultra účinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC-MS/MS) a iii) ve spojení s vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií (UHPLC-HRMS).

Cílená analýza 46 PFAS odhalila velmi vysoký podíl perfluorkarboxylových kyselin (PFCA C4-C16) s celkovými koncentracemi v rozmezí 26 až 178 709 ng/g, nejvíce zastoupené PFCA s delším uhlíkovým řetězcem (C10-C14). Parciální regrese nejmenších čtverců (PLS) umožnila identifikovat zvýšený obsah vazeb uhlík-fluor ve vzorcích na základě dat z UHPLC-MS/MS a predikčních údajů z FTIR.

Studie dále zahrnovala cílený screening 60 vybraných látek zaměřený na jejich přesnou identifikaci na základě hmotnostní spektrometrie. Tento screening byl založen na shodě přesné molekulové hmotnosti jednotlivých analyzovaných sloučenin, jejich izotopového vzoru a fragmentačních hmotnostních spekter. Látky byly klasifikovány na základě identifikace navrženou skupinou Schymanski a kol. [3]. Díky tomuto cílovému screeningu byly v lyžařských voscích identifikovány perfluorkarboxylové kyseliny s dlouhým uhlíkovým řetězcem (C17–C24) na úrovni 3 (předběžní kandidáti).

Literatura

[1] Renfrew, D.; Pearson, T. The Social Life of the "Forever Chemical": PFAS Pollution Legacies and Toxic Events. *Environment and Society* **2021**, *12*, 146-163. DOI: 10.3167/ares.2021.120109.

[2] Fang, S.; Plassmann, M. M.; Cousins, I. T. Levels of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in ski wax products on the market in 2019 indicate no changes in formulation. *Environ Sci Process Impacts* **2020**, *22* (11), 2142-2146. DOI: 10.1039/d0em00357c From NLM.

[3] Schymanski, E. L.; Jeon, J.; Gulde, R.; Fenner, K.; Ruff, M.; Singer, H. P.; Hollender, J. Identifying Small Molecules via High Resolution Mass Spectrometry: Communicating Confidence. *Environmental Science & Technology* **2014**, *48* (4), 2097-2098. DOI: 10.1021/es5002105.

Má výber rozpúšťadla vplyv na matricové faktory pri ASE-DLLME pesticídov z pôdy?

Janka Raganová, Fruzsina Anna Fehér, Nicolette Viktoryová, Agneša Szarka, Svetlana Hrouzková

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

xraganova@stuba.sk

Úvod

Pesticídy majú významnú úlohu pri potláčaní nežiadúcich organizmov či burín, avšak dokážu svojimi toxickými, karcinogénnymi či endokrinne disrupčnými účinkami uškodiť ľuďom i životnému prostrediu [1]. Vývoj metód na analýzu pesticídov v environmentálnych vzorkách sa neustále posúva vpred, keďže sú potrebné spoľahlivé metódy na identifikáciu a stanovenie pesticídov na nízkych koncentračných úrovniach [2]. Environmentálne vzorky, ako napríklad pôda, predstavujú komplexné matrice pre chromatografickú analýzu, preto sa kladie veľký dôraz na úpravu vzoriek. Cieľom úpravy vzoriek je izolácia cieľovej zložky, ale aj odstránenie interferencií a komponentov matrice, ktoré môžu ovplyvniť výsledky analýzy [3]. Extrakčné metódy v kombinácii s disperznou mikroextrakciou kvapalina-kvapalina (DLLME) sa používajú pri stopovej analýze vzoriek životného prostredia s účelom zlepšiť citlivosť a znížiť interferencie matrice [4].

Cieľom našej práce bola extrakcia 36 pesticídov z pôdy pomocou kombinovanej extrakčnej metódy, urýchlenej extrakcie rozpúšťadlom s DLLME (ASE-DLLME) a štúdium matricových efektov pri použití rôznych extrakčných rozpúšťadiel.

Experimentálna časť

ASE sa používala na prečistenie a extrakciu pesticídov z pôdy, pričom extrakcia prebiehala 5 minút pri 100 °C. Testovali sa tieto extrakčné rozpúšťadlá: acetonitril, etylacetát a zmes acetón : hexán v pomere 1 : 1. Následne sa extrakty z ASE podrobili DLLME, ktorá slúžila na zakoncentrovanie analytov.

Na analýzu vzoriek sa používal plynový chromatograf 6890N (Agilent Technologies, USA), ktorý disponoval split/splitless automatickým dávkovačom. Separácia analytov sa uskutočnila na kapilárnej kolóne CP-Sil 8 CB (15 m x 0,15 mm x 0,15 µm). Stacionárna fáza obsahovala 95 % dimetylsiloxánu a 5 % difenylu. Detekcia analytov sa uskutočnila hmotnostným spektrometrom (MS) s jednoduchým kvadrupólovým analyzátorom (Agilent Technologies, USA).

Na štúdium matricových efektov sa analyzovali matricou značené štandardy a rozpúšťadlové štandardy. Vplyv matrice na analýzu pesticídov sme skúmali výpočtom matricových faktorov dvomi spôsobmi: na základe plôch píkov na jednej koncentračnej hladine a na základe smerníc kalibračných kriviek. Porovnávali sa aj výsledky získané aplikáciou rôznych extrakčných rozpúšťadiel.

Výsledky a diskusia

Matricové efekty sa porovnávali pri používaní rôznych rozpúšťadiel v ASE-DLLME a posúdil sa ich vplyv na analýzu pesticídov. Najprv sme študovali matricové efekty na základe plôch píkov na jednej koncentračnej úrovni (500 µg/l) a vyhodnocovali ich pomocou výpočtu matricových faktorov. Zistilo sa, že matrica nemala významný vplyv na analýzu 25 pesticídov pri použití acetonitrilu ako extrakčného rozpúšťadla v ASE, na 28 pesticídov pri použití etylacetátu a na 20 pesticídov pri použití zmesi acetón : hexán (1 : 1).

Následne sme rozšírili analýzu porovnávaním matricových faktorov na základe smerníc kalibračných závislostí v rozsahu koncentrácií 0,5 – 250 µg/l v rôznych extrakčných rozpúšťadlách. Tento prístup poskytol komplexný prehľad o vplyve matrice v celom kalibračnom rozsahu. Zistili sme, že analýza viacerých pesticídov je ovplyvnená matricou v širšom koncentračnom rozsahu. V prípade použitia acetonitrilu mala matrica minimálny vplyv len v prípade 11 pesticídov, pri použití etylacetátu v prípade 18 pesticídov a pri použití zmesi acetón : hexán bolo s minimálnym vplyvom matrice 19 pesticídov. Pri použití etylacetátu a zmesi acetón : hexán sme zistili podobné matricové efekty, pričom v oboch bolo 12 pesticídov s negatívnym a 5 pesticídov s pozitívnym matricovým efektom.

Záver

Pri porovnávaní hodnotenia matricových faktorov dvomi spôsobmi sa v ASE-DLLME ako najlepšie ukázalo použitie etylacetátu. Pri hodnotení matricových faktorov na základe plôch píkov na jednej koncentračnej hladine bolo až 28 pesticídov detegovaných s minimálnym vplyvom matrice pri použití etylacetátu a pri hodnotení matricových faktorov na základe smerníc kalibračných kriviek to bolo 18 pesticídov.

Zistili sme, že výber rozpúšťadla má vplyv na matricové faktory pri ASE-DLLME. Vzhľadom na to, že matricové efekty boli väčšie pri porovnávaní pomocou smerníc kalibračných kriviek, je potrebné pri validačných experimentoch používať matricou značené štandardy na rôznych koncentračných úrovniach a hodnotiť vplyv matrice v celom lineárnom rozsahu analytickej metódy.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-19-0149 a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaM SR a SAV na základe projektu VEGA 01/0412/20 a Programom na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov (Greener).

Literatúra

[1] Yadav, I. Ch.; Devi, N. L. Studium Press LLC: USA. **2017**, 140-158.

[2] Pirsaheb, M.; Moradi, N. RSC Adv. **2020**, 10, 7396-7423.

[3] Hrouzková, S.; Szarka, A. Nova Science Publishers: New York. **2016**, 1-60.

[4] Zhao, P.; Zhao, J.; Lei, S.; Guo, X.; Zhao, L. Chemosphere. **2018**, 204, 210-219.

Vývoj analytickej metódy na detekciu rezíduí pesticídov v melive

Róbert Suran, Ján Hrouzek, Natália Grigová, Agneša Szarka, Svetlana Hrouzková

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

xsuran@stuba.sk

Úvod

Včely hrajú významnú úlohu v ekosystéme ako hlavné opeľovače, pričom ich činnosť podporuje biodiverzitu a poľnohospodársku produkciu. V posledných desaťročiach však celosvetovo dochádza k hláseniam masívneho úbytku včelích kolónií. Jedným z faktorov prispievajúcim k tomuto fenoménu je rozsiahle využívanie pesticídov. Kontakt včely s pesticídmi spôsobuje jej okamžitú smrť alebo rôzne subletálne účinky [1]. Ak sa však takáto včela dokáže vrátiť do úľa, dochádza ku kontaminácii celého spoločenstva. Preto je nesmierne dôležité zdokonaľovať detekčné techniky pre rezíduá pesticídov a pravidelne kontrolovať včelie kolónie na prítomnosť pesticídov. Mnohé štúdie sa pri analýze pesticídov zaoberajú bežnými včelími produktmi, prípadne včelami [2]. Avšak niektoré štúdie naznačujú, že neinvazívne vzorkovanie poskytuje vyššie spoľahlivosti detekcie rezíduí pesticídov [3]. Melivo je „odpad“, ktorý padá do spodnej časti úľa, kde je zachytávaný na zbernej doske. Ide o veľmi komplexnú zmes, ktorá obsahuje časti včelích plástov, med, materskú kašičku, prípadné parazity či škodcov, rastliny a samotné mŕtve včely.

Vzhľadom na to, že melivo je neprebádaná matrica, nepoznáme vhodné metodologické postupy extrakcie a čistenia tejto veľmi komplexnej matrice. Preto je cieľom našej práce vývoj extrakčnej a čistiacej metódy s využitím postupu QuEChERS, ktorý je pri príprave extraktov zo vzoriek včelích produktov bežne využívaný.

Experimentálna časť

Vzorky meliva poskytli viacerí včelári z rôznych oblastí Slovenskej republiky, pričom z jednotlivých vzoriek sme pripravili zmesnú vzorku. Vzorky meliva boli upravované piatimi rôznymi modifikáciami techniky QuEChERS s využitím rôznych sorbentov. Základom všetkých modifikácií bola extrakcia acetonitrilom a vysolenie pomocou chloridu sodného a síranu horečnatého. Nasledovalo pretrepanie s využitím vortexu a sedimentácia častíc pomocou centrifúgy. Jednotlivé modifikácie čistiaceho kroku vo forme disperznej extrakcie tuhou fázou sa vykonávali nasledovne:

- spôsob čistenia 1: prečistenie extraktu pomocou $MgSO_4$, PSA (primárny sekundárny amín), C18 (silikagél modifikovaný oktadecylsilánom) a následné prečistenie pomocou ENVI Carb SPE kolónky,
- spôsob čistenia 2: prečistenie extraktu pomocou $MgSO_4$, PSA a C18,
- spôsob čistenia 3: prečistenie extraktu pomocou EMR-Lipidu, pričom sme postupovali podľa pokynov výrobcu,
- spôsob čistenia 4: prečistenie extraktu pomocou $MgSO_4$, PSA a Florisilu,
- spôsob čistenia 5: prečistenie extraktu pomocou $MgSO_4$, PSA, C18 a Florisilu.

Všetky extrakty s pridanými sorbentami sa premiešali na vortexe, centrifugovali a alikvótne množstvo sa odobralo na analýzu.

Separácia látok sa realizovala pomocou plynového chromatografu 6890N (Agilent Technologies, USA) s detekciou látok na hmotnostnom spektrometri Agilent 5975. Chromatograf bol vybavený PTV dávkovačom (dávkovač s programovanou teplotou vyparovania) a kapilárnou kolónou CP-Sil 8 CB (15 m x 0,15 mm x 0,15 μm). Hmotnostný spektrometer pracoval v dvoch módoch – FS (záznam celkového iónového toku) a SIM (monitorovanie vybraných iónov).

Výsledky a diskusia

V rámci výsledkov sme sa zameriavali na kvalitu jednotlivých čistení, ktorú sme hodnotili na základe vypočítaných výťažností jednotlivých pesticídov. Celkovo sme v extraktoch fortifikovanej vzorky a matricou značených štandardov skúmali výskyt 47 pesticídov. Výsledky čistení 3 až 5 predbežne považujeme, napriek využitiu rôznych sorbentov, za porovnateľné. Preukázalo sa, že čistenie 2 s využitím sorbentov $MgSO_4$, PSA a C18 bolo účinnejšie oproti ostatným, pretože sme pri ňom detegovali najvyšší počet pesticídov v požadovaných hodnotách výťažností (70 – 120 %) a to až 34.

Spôsob čistenia 1 v kombinácii s SPE na ENVI Carb kolónkach sa ukázal byť najmenej účinný, nakoľko výťažnosti pesticídov boli mimo požadovaného intervalu. Zo 47 skúmaných pesticídov bolo až 31 pod medzou detekcie. Podarilo sa nám detegovať len 16 pesticídov, pričom aj tie vykazovali nedostatočné hodnoty výťažností.

Hlavným problémom bola detekcia 11 pesticídov, ktoré sme nedetegovali ani pri jednom z čistení, čo bolo pravdepodobne spôsobené signifikantnými matricovými efektami.

Záver

Prínos práce spočíval vo vývoji vhodnej analytickej metódy na extrakciu a prečistenie komplexnej matrice meliva s využitím postupu QuEChERS. Z piatich skúmaných spôsobov čistenia sa ako najúčinnejší preukázal druhý spôsob čistenia, teda s kombináciou sorbentov $MgSO_4$, PSA a C18. V práci budeme naďalej pokračovať a hľadať optimálne extrakčné a čistiace techniky s využitím zelenších analytických prístupov. Taktiež bude potrebné realizovať detailnú štúdiu matricových efektov.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-19-0149, projektu VEGA č. 1/0332/24 a Programu na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov STU (Greener).

Literatúra

[1] Abati, R.; Sampaio, A. R.; Maciel, R. M. A.; Colombo, F. C.; Libardoni, G.; Battisti, L.; Lozano, E. R.; Ghisi, N. C.; Costa-Maia, F. M.; Potrich, M. Environ. Sci. Pollut. Res. **2021,** 28, 32282-32298.
[2] Hrouzek, J.; Grigová, N.; Pócsová, T.; Szarka, A.; Hrouzková, S. Chem. listy. **2023**, 117, 433-437.
[3] Murcia-Morales, M.; Vejsnæs, F.; Brodschneider, R.; Hatjina, F.; Van der Steem, J. J. M.; Olles-Serrano, J. L.; Fernández-Alba, A. R. Sci. Total Environ. **2023**, 884, 163847.

^{111}In – Nanočastice hydroxyapatitu: Adsorpčné charakteristiky a mechanizmy

Oľga Rosskopfová, Martina Bugriová*, Eva Viglašová, Marek Hupian, Michal Galamboš

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

**martina.bugriova@uniba.sk*

Úvod

Indium, hoci sa v prírode vyskytuje v nízkych koncentráciách, má široké spektrum priemyselných využití vďaka svojim polovodičovým a optoelektronickým vlastnostiam. ^{111}In vyžaruje gama fotóny s energiami 171 a 245 keV , pričom má dobu polpremeny 2,81 dňa. Rádiofarmaká značené ^{111}In sa čoraz viac používajú ako náhrady na štúdie biodistribúcie tých istých zlúčenín označených ^{90}Y pre využitie na terapiu v nukleárnej medicíne. ^{111}In vyžaruje konverzné a Augerove elektróny, čo ho robí vhodným pre molekulárnu radiónuklidovú terapiu, najmä pri liečbe malých metastáz a cirkulujúcich nádorových buniek. Hydroxyapatit sa vďaka svojej biodegradovateľnosti, biokompatibilite stal atraktívnym materiálom pre systémy na dodávanie liekov a nosiče rádioliekov. Existuje rastúci záujem o substitúcie iónov ako účinné nástroje na zlepšenie biologických vlastností hydroxyapatitov (HA). Hydroxyapatitové nanočastice sú vysoko biokompatibilné, pričom ide o resorbovateľný materiál, ktorý môže ľahko cirkulovať v krvnom obehu, čo ho robí obzvlášť vhodným nosičom pre cielené molekuly. Častice hydroxyapatitu označené rádionuklidmi sa používajú v internej rádioterapii na liečbu metastáz a paliatívnu úľavu od bolesti. ^{111}In sa široko používa v nukleárnej medicíne vo forme acetátu, citrátu alebo fosfonátu. Cieľom experimentov je štúdium sorpcie ^{111}In na hydroxyapatit v rôznych podmienkach a zároveň sledovanie vplyvu konkurenčných iónov.

Experimentálna časť

Sorpcia india vo vzorke hydroxyapatitu bola študovaná prostredníctvom metódy indikácie rádioizotopu ^{111}In. Na tento účel bol navrhnutý statický experimentálny systém, ktorý využíval dávkovú metódu za aeróbných podmienok pri izbovej teplote. Sorpčné parametre sa stanovovali pri podaný 3 ml vodnej fázy k 30 mg hydroxyapatitu v plastovej skúmavke s uzáverom, pričom obe fázy boli premiešavané v laboratórnom extraktore pri konštantnej rýchlosti merania. Na odhadnutie reverzibility sorpcie ^{111}In z častíc hydroxyapatitu boli vykonané desorpčné experimenty s použitím roztokov obsahujúcich rôzne katióny a anióny.

Výsledky a diskusia

Účinnosť sorpcie iónov In^{3+} na hydroxyapatit klesala s rastúcou počiatočnou koncentráciou india v roztoku. Pri nižších koncentráciách je mechanizmus sorpcie primárne poháňaný povrchovou komplexáciou a iónovou výmenou medzi iónmi In^{3+} a aktívnymi miestami na povrchu

hydroxyapatitu. S rastúcou koncentráciou In^{3+} sa roztok nasýti, čo vedie k zrážaniu hydroxidu india ($In(OH)_3$). Počiatočná sorpcia ^{111}In s vysokou afinitou je dobre opísaná Langmuirovým modelom. Porovnaním korelačného koeficientu (R2) medzi dvoma modelmi sorpcie lepšie vyhovuje Langmuirov model sorpcii ^{111}In na hydroxyapatit, čo naznačuje sorpciu v monovrstve. Vypočítaná hodnota maximálnej sorpčnej kapacity pre ^{111}In bola 0,437 mmol·g^{-1} a 0,605 mmol·g^{-1} pre Langmuir a Freudlichov model.

Konkurenčné správanie pri adsorpcii je významné v prírodných a priemyselných vodných systémoch. Prítomnosť konkurenčných katiónov ovplyvnila účinnosť sorpcie ^{111}In na povrchu hydroxyapatitu v rôznych stupňoch. Katióny ako Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} a Zn^{2+} nemali významný vplyv na hodnoty R vo všetkých intervaloch c_i. Ióny medi ukázali mierny konkurenčný efekt. Pri nižších koncentráciách zostala účinnosť sorpcie vysoká, ale pri vyšších koncentráciách sa sorpcia ^{111}In výrazne znížila. Ióny železa, konkrétne Fe^{2+} a Fe^{3+}, mali významný vplyv na sorpciu ^{111}In, pričom Fe^{3+} konkuroval na sorpčných miestach už pri nižších koncentráciách. Al^{3+} mal veľmi silný konkurenčný efekt na sorpciu ^{111}In, pričom účinnosť sorpcie klesla z 12,85 % pri 0,1 mol/L na približne 0,70 % pri vyšších koncentráciách. Znížená účinnosť sorpcie v prítomnosti týchto katiónov zdôrazňuje význam interakcií povrchového náboja a úlohu mechanizmov iónovej výmeny v procese sorpcie.

Záver

Štúdia preukázala, že hydroxyapatit je životaschopný sorbent pre ^{111}In za rôznych podmienok. Langmuirov model sorpcie popisoval počiatočnú sorpciu s vysokou afinitou, zatiaľ čo Freundlichov model lepšie sedel pri vyšších koncentráciách, čo naznačuje heterogénny a zložitejší povrch hydroxyapatitu. Maximálne sorpčné kapacity boli vypočítané na 0,437 a 0,605 mmol·g^{-1} pre Langmuirov a Freundlichov model. Organické ligandy ako trisodná soľ citrátu a amónny oxalát si zachovali vysoké percentá sorpcie ^{111}In vďaka stabilizácii pH. Prítomnosť konkurenčných katiónov v roztoku mala minimálny vplyv na sorpciu ^{111}In, okrem Fe^{3+} a Al^{3+}, ktoré prejavili konkurenčné správanie aj pri nižších koncentráciách. Šťaveľová kyselina bola najúčinnejším elučným roztokom na desorpciu india z povrchu hydroxyapatitu, dosahujúc takmer 100 % účinnosť, nasledovaná kyselinou askorbovou a citrónovou. Celkové zistenia zdôrazňujú potenciál hydroxyapatitu ako účinného sorbentu pre ^{111}In a poskytujú základ pre ďalšiu optimalizáciu a praktické aplikácie.

Literatúra

[1] Unni, P. R.; Chaudhari P. R.; Venkatesh, M. Nucl. Med. Biol., **2002,** 29, 199-209.

[2] Narasaraju, T. S. B.; Phebe, D. E. J. Mater. Sci. **1996,** 31, 1-21.

[3] Hagara Pivarciova, L.; Rosskopfová, O.; Hupian, M. J. Radioanal. Nucl. Chem. **2024,** 333,1991-1998.

[4] Ong, H. T.; Loo, J. S. C.; Boey, F. Y. C. J. Nanopart. Res. **2008,** 10.141-150.

[5] Liepe, K.; Murray, I.; Flux, G. Semin. Nucl. Med. **2021,** 52,178-190.

[6] Mitterhauser, M.; Toegel, S.; Wadsak, W. Bone **2005,** 37,404-412.

[7] Fletcher, C.; Unni, K.; Mertens, F. IARC Press 3rd Edition, Lyon **2002.**

[8] Hassan, M.; Benquet, P.; Biraben, A. Cortex **2015**, 73, 276-88.

Assessing radish exposure to a multi-pharmaceutical mixture in soil

M. Hamplová, A. Amrichová, J. Fučík, L. Mravcová, H. Zlámalová Gargošová

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno

Marie.Hamplova@vutbr.cz

Introduction

The global consumption of pharmaceuticals (PhACs) is rising with population growth, leading to increased environmental contamination. Households and hospitals release PhACs into wastewater, which treatment plants often cannot fully process, contaminating watercourses. In agriculture, the use of wastewater for irrigation and livestock manure containing drug residues introduces these substances into the soil [1]. Even at low concentrations, the presence of antibiotics and their metabolites contributes to the development of antimicrobial resistance in bacteria, posing a significant risk to human health [2]. Pharmaceutical residues that reach the soil undergo various biotic and abiotic processes, including uptake by plants. Plants uptake PhACs through their roots from soil water and subsequently, they are translocated to the above-ground parts and accumulated in tissues. The accumulation of PhACs in crops for human consumption poses potential health risks due to long-term intake of trace amounts [3]. Therefore, this study aimed to investigate the accumulation of a mixture of pharmaceutical residues in the root vegetable radish (*Raphanus sativus*).

Experimental design

Radish (*Raphanus sativus L. var. Sativus*) was grown in pots under controlled conditions in a grow box, in soil pre-spiked with 32 pharmaceuticals at a concentration of 1000 ng/g d.w. Samples of radish sprouts, roots, and leaves were collected after 7 and 35 days to assess pharmaceutical accumulation. After 35 days, soil samples were also collected to determine the degradation rate of the pharmaceuticals.

The optimized and validated QuEChERS method was used to extract PhACs from plant roots and leaves [4]. From soil samples, PhACs were separated using the optimized and validated ultrasound-assisted extraction method, followed by solid-phase extraction (SPE) [4]. The content of 33 PhACs in all prepared samples was determined using ultra-high-performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry (UPLC-ESI-TQ) with an optimized method for their quantification. Statistical analysis was performed on the measured contents of PhACs in samples.

Results and discussion

Translocation and accumulation of PhACs in radish was studied. The content of all 33 individual PhACs in sprouts after 7 days and in roots and leaves after 35 days was compared using PLS-DA analysis. Accumulation varied significantly among the individual PhACs. A higher content was measured in sprouts (tens to hundreds of µg/kg d.w.) than at the end of the experiment. After 35 days, a greater amount was detected in the roots (units to tens of µg/kg d.w.) compared to the radish leaves. Also, the translocation factors (TF) from roots to leaves for individual PhACs, except for ketoprofen, were not higher than 1. This is consistent with the results of other studies on various plants [5; 6]. Therefore, root vegetables may pose a higher risk to human health compared to leafy vegetables.

However, the total accumulated amount of all tested PhACs in radish roots was 109±22 μg/kg f.w, of which only 22±11 μg/kg f.w, were antibiotics and a person of weight 70 kg would have to consume over 32 kg of radishes per day to exceed the acceptable daily intake of antibiotics set by FAO and WHO, which is 50 μg/kg body weight [2].

Within one group of PhACs, similar degradation rates in the soil after 35 days were observed. Sulfonamide antibiotics exhibited the highest rate of degradation, whereas fluoroquinolones and macrolides demonstrated the lowest degradation rates. This confirms that the degradation of pharmaceuticals depends on their chemical structure.

The phytotoxicity of the PhACs was also evaluated. Their presence in the soil negatively impacted sprout growth; however, no adverse effect on the weight of aboveground biomass was observed at the end of the experiment. This was likely due to the lower concentration of PhACs in the leaves at the end of the experiment compared to the sprouts.

Conclusions

The uptake of pharmaceuticals from the soil, their accumulation in the roots, and translocation to the leaves were assessed, as well as their degradation rate in the soil and phytotoxic effect. The risk of pharmaceutical accumulation in radish roots was not demonstrated to pose a threat to human health based on the dosage of pharmaceuticals ingested through food. However, the results could be misleading, as the main health concern related to antibiotics is not their toxicity but the development of antimicrobial resistance in bacteria. Numerous studies have shown that this can occur even at very low concentrations of antibiotics in soil or food. Further studies should include the quantification of PhAC metabolites and degradation products, as these compounds may be taken up and translocated by crops along with the parent compounds, potentially affecting the accuracy of the results.

References

[1] Moermond, C. T. A.; Berg, C.; Bergstrom, U.; Bielská, L.; Evandri, M. G.; Franceschin, M.; Gildemeister, D.; Montforts, M. H. M. M. Regul. Toxicol. Pharmacol. **2023**, *143*, 105443. https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2023.105443.

[2] Kuppusamy, S.; Kakarla, D.; Venkateswarlu, K.; Megharaj, M.; Yoon, Y.-E.; Lee, Y. B. Agric., Ecosyst. Environ. **2018**, *257*, 47–59. https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.01.026.

[3] Li, Y.; He, J.; Qi, H.; Li, H.; Boyd, S. A.; Zhang, W. J. Hazard. Mater. **2020**, *398*, 122852. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122852.

[4] Mravcová, L.; Amrichová, A.; Navrkalová, J.; Hamplová, M.; Sedlář, M.; Gargošová, H. Z.; Fučík, J. Environ. Sci. Pollut. Res. **2024**. https://doi.org/10.1007/s11356-024-33492-7.

[5] Malchi, T.; Maor, Y.; Tadmor, G.; Shenker, M.; Chefetz, B. Environ. Sci. Technol. **2014**, *48* (16), 9325–9333. https://doi.org/10.1021/es5017894.

[6] Yin, L.; Wang, X.; Li, Y.; Liu, Z.; Mei, Q.; Chen, Z. J. Agric. Food Chem. **2023**, *71* (11), 4561–4570. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.3c01052.

The assessment of the watercourse regarding the content of risk elements in fish bodies

Simona Jonášová, Renata Komendová

Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 464/181, 612 00 Brno

Simona.Jonasova@vut.cz

Introduction

Potentially toxic elements (PTE) are a group of substances that in higher amounts can cause intoxication of the organism and disruption of physiological processes, irreversible histopathological changes, carcinogenicity, and more. Fish are great bioindicators, reflecting the quality of the stream in which they live. An important factor is how the organism is exposed to PTE, i.e. what are the routes of exposure (gills, gastrointestinal tract, skin), how long the exposure period is and how long are these elements able to persist in the organism before they are eliminated from the body. Higher concentrations of the elements in water could induce certain behavioral changes and associated reproductive problems, even death of individuals in extreme conditions. In the case of lower exposure concentrations, accumulation of the elements in the bodies of the fish predominates. Within trophic levels, biomagnification may occur.

Fish often form part of the human diet. In the event of accumulation of PTE in fish flesh, humans are exposed to these contaminants which may lead to negative effects on the human body. With regard to food legislation, only cadmium, lead and mercury are regulated and should be carefully monitored when fish is placed on the market.

This study focuses on the PTE in the bodies of fish that have been obtained from the Jihlava River which has long been assessed by the Ministry of the Environment as a polluted watercourse. The aim of the study was to assess the pollution of the watercourse and to evaluate whether these fish are suitable for consumption.

Experimental part

A total of 20 samples were provided by the Moravian Fishing Association from the Jihlava River. The samples consisted of 8 fish species – bream, chub, carp, perch, nase, roach, trout and pike. The following tissues were sampled: muscle, heart, liver, genitalia, gills, intestine. Samples were placed in polyethylene resealable bags and stored at –20 °C until analysis.

The samples were digested using the ETHOS EASY microwave system. The weight of the samples was 0,3–1 g depending on the organ quantity. Certified reference material DORM-3 was prepared together with the samples. The samples were digested with a mixture of HNO_3 and H_2O_2 in a ratio of 8:2. The reaction time before digestion was set to 50 min. The digestion itself took 50 min. Afterwards, the samples were stored in plastic metal-free containers in a cool and dark place at 4 °C.

The elements of concern (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) were determined using ContrAA 800 D atomic absorption spectrometer. Elements Cd, Cr, Cu, Ni, Pb were measured by electrothermal atomization method where temperature conditions were optimized. The matrix modifiers were used for the measurements. Zinc was determined by flame atomization (acetylene-air) due to its high content in the samples. The absorbance of calibration points and samples was measured three times. Total mercury was determined using an AMA 254 single beam instrument equipped with a solid sample dispenser.

Results and discussion

Based on the analyzed elements, their content in the fish organs was assessed. The sample set was divided into fish with a residency period in the river of less than or more than one year, considering that some fish species are regularly restocked in the river.

Chromium accumulation was confirmed to be in intestine, and to a lesser extent, in gills. The studied species mostly inhabit the bottom of the watercourse, and this could indicate bioconcentration from the surrounding environment. Cadmium accumulation was demonstrated by liver, gills and intestine in most samples, reflecting the exposure pathways of cadmium in individual samples. Nickel was primarily found in the heart, followed by the gills. All species showed significantly higher lead levels in the gills compared to other organs. Lead, as a calcium analog, easily passes through the gills via calcium channels from the surrounding environment. The detected mercury content depended on both the organ type and the feeding habits. The highest mercury levels were found in the muscle of predatory fish and fish with a longer residency period in the river, exceeding one year.

In terms of fish consumption, the element contents in the muscle were assessed. Only one sample (perch) contained mercury exceeding the regulatory limit. All other samples met the required limits.

Copper and zinc are essential elements contributing to normal physiological processes, therefore the concentrations of these elements were the highest compared to the other elements. The copper content in fish was highly dependent on the individual organs, with the liver being the primary site of accumulation in all species. In females, copper concentrations were higher than in males. A potential source of copper may be the feed used in the rearing ponds from where the fish are subsequently restocked into the river. Higher concentrations of zinc were found in the genitals. In all females, increased zinc levels were observed in the eggs, which, according to the literature, is due to the increased zinc requirement for egg development.

Conclusion

The assessment of the watercourse based on the content of the above elements in fish bodies can be assessed by fish that have resided in the Jihlava River for more than 1 year. Due to the fact that individual fish species are regularly restocked, it is not possible to determine the origin of these elements with certainty for all fish samples. Individuals that are expected to be in the Jihlava River for more than 1 year (chub, roach, nase, perch, bream) had elevated levels of chromium, copper, mercury and nickel compared to the other samples. It can be assumed that these samples reflect the quality of the watercourse. In terms of consumption, all fish are deemed safe except for one sample of perch.

References

[1] Jonášová, S. Diplomová práce, FCH VUT Brno. **2024**.

[2] Szebedinszky, C.; McGeer, J. C.; McDonald, D. G.; Wood, C. M. *Environ. Toxicol. Chem.* **2001**, *20* (3), 597–607. DOI: 10.1002/etc.5620200320.

[3] Mager, E. M. *Fish Physiol.* **2011**, 185–236. DOI: 10.1016/s1546-5098(11)31026-6.

[4] Hogstrand, C. *Fish Physiol.* **2011**, 135–200. DOI: 10.1016/s1546-5098(11)31003-5.

Toxicity of pharmaceuticals at the organismal and suborganismal levels in the soil ecosystem

Marcinko Juraj, Zlámalová Gargošová Helena

Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

Juraj.Marcinko@vut.cz

Introduction

Soil quality can be influenced by xenobiotics introduced into the soil through anthropogenic activities. The application of animal fertilizers leads to the accumulation of pharmaceuticals in the soil, where these substances can subsequently affect the ecosystem and degrade its quality. The overall assessment of soil quality can be performed using various methods, including the application of ecotoxicological principles at both the organismal and suborganismal levels. The organismal level is represented by endpoints such as biomass parameters, while the suborganismal level focuses on biochemical parameters in the soil or within organisms. By monitoring these endpoints at both levels, the effects of contaminants on different parts of ecosystems can be better understood.

Experimental Section

To investigate the impact of pharmaceuticals on terrestrial environments, a soil-plant experiment was conducted using *Lactuca sativa* as the model organism. The experiment took place under controlled conditions of humidity (55-60 % RH), light (18/6) and temperature (22 °C). Two pharmaceuticals (NSAID - ketoprofen, antibiotics - oxytetracycline) were applied to the soil in a concentration series of 0 $mg \cdot kg^{-1}$, 1 $mg \cdot kg^{-1}$, 10 $mg \cdot kg^{-1}$ and 100 $mg \cdot kg^{-1}$. Both suborganismal and organismal endpoints were evaluated. Suborganismal endpoints included soil enzymatic activities (dehydrogenase, β-glucosidase, and urease), assessed every seven days. For phytotoxicity, photosynthetic pigment content was evaluated at the experiment's end. Organismal endpoints, such as root length, leaf number, and biomass weight, were also measured.

Results and discussion

No significant changes were observed in the activity of dehydrogenase and β-glucosidase throughout the experiment. In contrast, urease activity was significantly inhibited at the highest concentration compared to the control group (0 $mg \cdot kg^{-1}$). This inhibition, observed throughout the experiment, may have been caused by the presence of pharmaceuticals. A study by B. Liu et al. pointed out that tetracycline antibiotics could negatively impact the microbial ability to utilize substrates [1].

One of the endpoints for assessing the phytotoxicity of selected pharmaceuticals was root length. Root length in each concentration showed a statistically significant difference compared to the control. The respective concentrations (1, 10, and 100 $mg \cdot kg^{-1}$) caused root elongations of 16,79 %, 25,55 % and 72,99 % on average compared to the control. Organic substances can induce oxidative stress in plants, which may disrupt the synthesis of cytokinin's and auxins. These two hormones play

a crucial role in root structure formation, as they induce lateral root formation at specific ratios [2]. According to Sartorius et al., these responses to the presence of antibiotics may result from disrupted auxin synthesis, which could manifest as root inhibition or elongation [3].

Another useful piece of information for assessing phytotoxic potential is the ratio between chlorophyll *a* and chlorophyll *b*. The chlorophyll (*a*/*b*) ratios at different concentrations (1, 10, and 100 $mg \cdot kg^{-1}$) increased by 19.02 %, 10.73 %, and 15.66 %, respectively, compared to the control. Some organic pollutants can block electron transport from photosystem II to photosystem I, potentially leading to oversaturation of the reaction centers in photosystem II. This induces photochemical oxidation of the complex associated with chlorophyll (*b*), which may manifest as an increase in the chlorophyll (*a*/*b*) ratio [4].

Conclusion

Urease activity appears to be a suitable biochemical indicator for assessing microbial activity in the soil, as changes were observed at each concentration compared to the control. This change could be due to the disruption of soil microbial activity caused by the presence of pharmaceuticals. At the organismal level, significant root elongation was observed at each concentration of the pharmaceutical mixture compared to the control, which may be explained by the organism's attempt to avoid the contaminated environment. An interesting finding regarding photosynthetic pigments was that the chlorophyll (*a*/*b*) ratio significantly increased at each concentration compared to the control. This disruption may have been caused by the presence of pharmacological substances, potentially affecting photosynthesis and plant health.

Acknowledgements

This research was financially supported by the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic (Project No. FCH-S-24-8591)

Literatúra

[1] Liu, B.; Li, Y.; Zhang, X.; Wang, J.; Gao, M. *Soil Biology and Biochemistry* **2014**, *74*, 148–155.
[2] Jan, M.; Muhammad, S.; Jin, W.; et al. *Frontiers in Plant Science* **2024**, *15*.
[3] Sartorius, M.; Riccio, A.; Cermola, M.; Casoria, P.; Patriarca, J. E.; Taté, R. *Chemosphere* **2009**, *76* (3), 306–312.
[4] Marwood, C. A.; Solomon, K. R.; Greenberg, B. M. Hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2001**, *20* (4), 890–898.

Analytické a bioanalytické metódy v analýze zložitých vzoriek

Detekce xylitolu a inositolu pomocí jejich elektrooxidace na zlaté elektrodě

Klára Dobiášová, Anton Lytvynenko

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 00 Praha 2, Česká republika

dobiasokl@natur.cuni.cz

Úvod

Elektrooxidace alifatických alkoholů je perspektivní zelená metoda zkoumaná především pro své využití ve výrobě alkoholových palivových článků a v organických syntézách [1], a může také najít využití při vývoji senzorů pro klinické, forenzní a environmentální účely. Alifatické alkoholy se běžně vyskytují v lidském těle i v životním prostředí v podobě endogenních látek, léků a jejich metabolitů apod. Xylitol a inositol jsou polyoly s velkým biologickým významem [2,3]. Inositol se např. vyskytuje v podobě fosfolipidů buněčných stěn všech eukaryot a mnoho druhů archaea, kde plní signální funkce. Xylitol se pak používá jako sladidlo a přípravek k prevenci zubního kazu. Elektrooxidace alkoholů je komplikovaný proces a těžko probíhá na většině elektrodových materiálů. Nejlépe probíhá na zlaté elektrodě v zásaditém prostředí, které podporuje deprotonaci alkoholů jakožto první krok jejich oxidace [4]. Práce byla věnována vývoji elektrochemické metody detekce xylitolu a inositolu přes jejich elektrochemickou oxidaci na zlaté elektrodě v zásaditém prostředí a zjištění parametrů této analytické metody.

Experimentální část

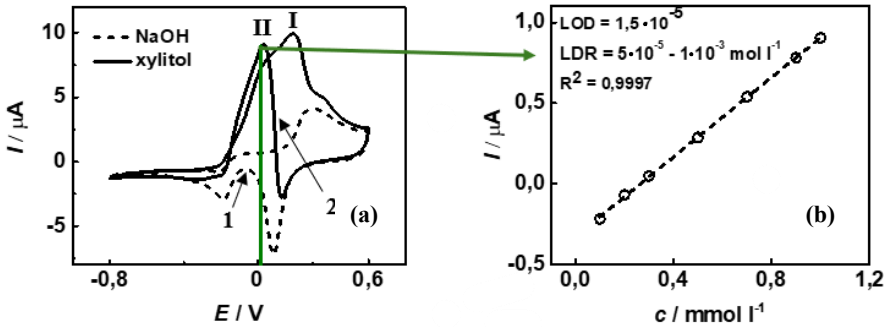
Veškerá měření byla provedena na potenciostatu Autolab PGSTAT302N řízeným softwarem Nova 2.1 s pomocí tříelektrodového zapojení pracovní diskové zlaté elektrody o průměru disku 2 mm (Metrohm, Herisau, Švýcarsko), referentní argentchloridové elektrody (Ag | AgCl | 3 mol l^{-1} KCl) a pomocné platinové elektrody (obě Elektrochemické detektory, Turnov, Česká republika).

Byly měřeny cyklické voltamogramy roztoků xylitolu a inositolu v základním elektrolytu 1 mol l^{-1} NaOH. Vždy bylo naměřeno 8 cyklů CV od počátečního potenciálu 0 V, anodickým skenem do konečného potenciálu + 0,6 V a zpět katodickým skenem do potenciálu – 0,8 V rychlostí polarizace 20 mV s^{-1}. Roztoky byly vždy čerstvě připravené. Před každým měřením byla pracovní elektroda leštěna pomocí vodné suspenze oxidu hlinitého (velikost částic 1,1 μm).

Výsledky a diskuse

Podobně jako glycerol [4], xylitol i inositol poskytují na zlaté elektrodě metodou cyklické voltametrie (CV) v zásaditém prostředí výraznou proudovou odezvu (viz Obr. 1 (a) pro xylitol). Bez přítomnosti alkoholu se na zlaté elektrodě na cyklickém voltamogramu 1 mol l^{-1} NaOH vyskytuje anodický pík na potenciálu + 0,25 V a katodické píky na potenciálech + 0,09 V a – 0,18 V. Přidání malých koncentrací alkoholu pak vede ke vzniku a růstu proudů nových anodických píků v rozmezí potenciálů – 0,4 V až + 0,5 V, zatímco proudy katodických píků zlata klesají. Při vyšších koncentracích anodické píky alkoholu splývají v jeden výrazný pík, který se s měnící se koncentrací pohybuje v rozmezí potenciálů + 0,25 V až + 0,36 V. Kromě toho je na katodickém skenu vidět další „anodický“ pík, který je pro alkoholy na těchto elektrodách charakteristický [5]. Během prvního cyklu CV se u nižších koncentrací objevuje jeden anodický pík, který se během dalších cyklů rozdělí na více píků jejichž výška postupně klesá do ustáleného stavu v 8. cyklu CV. Tyto píky by mohly odpovídat meziproduktům oxidace vzniklých štěpením C-C vazeb [5].

Jelikož se spolu se změnou koncentrace mění potenciál píků, byla vytvořena řada kalibračních závislostí z proudů odečtených jak z vrcholů píků, tak i na daných potenciálech v jejich okolí na 8. a 2. cyklu CV. Nejlepší kalibrační závislosti bylo u inositolu dosaženo odečtením proudu na potenciálu + 0,25 V anodického skenu 8. cyklu CV s lineárním dynamickým rozsahem (LDR) $5 \cdot 10^{-5} – 1 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} a mezí detekce (LOD) $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1}. U xylitolu odečtením proudu na potenciálu + 0,04 V katodického skenu 2. cyklu CV s LDR = $1 \cdot 10^{-4} – 5 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} a LOD = $3 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1}.



Obr. 1: (a) Cyklické voltamogramy (1) 1 mol l^{-1} NaOH a (2) $1 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} xylitolu v prostředí 1 mol l^{-1} NaOH na Au elektrodě s vyznačením píků na (I) anodickém a (II) katodickém skenu; (b) kalibrační závislost proudové odezvy I [μA] na koncentraci xylitolu c [mmol l^{-1}].

Závěr

Xylitol a inositol lze podobně jako menší alkoholy oxidovat na zlaté elektrodě metodou CV v zásaditém prostředí s využitím proudové odezvy pro jejich elektrochemickou detekci. Nejlepší způsob odečtení odezvy spočíval v použití hodnoty proudu na daném potenciálu + 0,25 V anodického skenu 8. cyklu pro inositol (získaný LDR = $5 \cdot 10^{-5} – 1 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1}) a + 0,04 V katodického skenu 2. cyklu pro xylitol (LDR = $1 \cdot 10^{-4} – 5 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1}).

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Specifického vysokoškolského výzkumu (SVV 260690).

Literatura

[1] Rajeev, R.; Sharma, B.; Mathew, A. T.; George, L.; N, S. Y.; Varghese, A. Review—Electrocatalytic Oxidation of Alcohols Using Chemically Modified Electrodes: A Review. J. Electrochem. Soc. **2020**, 167 (13), 136508.

[2] Gasmi Benahmed, A.; Gasmi, A.; Arshad, M.; Shanaida, M.; Lysiuk, R.; Peana, M.; Pshyk-Titko, I.; Adamiv, S.; Shanaida, Y.; Bjørklund, G. Health Benefits of Xylitol. Appl. Microbiol. Biotechnol. **2020**, 104 (17), 7225–7237.

[3] Michell, R. H. Inositol Derivatives: Evolution and Functions. Nat. Rev. Mol. Cell. Biol. **2008**, 9 (2), 151–161.

[4] Li, T.; Harrington, D. A. An Overview of Glycerol Electrooxidation Mechanisms on Pt, Pd and Au. ChemSusChem **2021**, 14 (6), 1472–1495.

[5] De Souza, N. E.; Gomes, J. F.; Tremiliosi-Filho, G. Reactivity of 3-Carbon-Atom Chain Alcohols on Gold Electrode: A Comparison to Understand the Glycerol Electro-Oxidation. J. Electroanal. Chem. **2017**, 800, 106–113.

Voľba vybraných parametrov pre extrakciu boskalidu a pyraklostrobínu z jahôd s následnou GC-MS analýzou

Natália Grigová, Ján Hrouzek, Agneša Szarka, Svetlana Hrouzková

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

xgrigova@stuba.sk

Úvod

Aplikácia pesticídov je nevyhnutnou súčasťou dnešného poľnohospodárstva. Bez použitia pesticídov by celosvetová produkcia ovocia klesla až o 78% [1]. Ústredný kontrolný a skúšobný ústav poľnohospodársky v Bratislave zverejňuje zoznamy autorizovaných prípravkov a povolených účinných látok na ochranu rastlín v integrovanej produkcii v ovocinárstve, zeleninárstve či vinohradníctve. Prípravok obsahujúci dva fungicídy – pyraklostrobín a boskalid, je používaný na väčšinu druhov ovocia a zeleniny [2], čo je dôvodom ich výberu ako analytov v predloženej práci. Vystavenie sa pyraklostrobínu a boskalidu výrazne znižuje zásoby ATP (adenozíntrifosfát) v ľudských bunkách. Zatiaľ čo nízka koncentrácia oboch látok pri jednotlivom požití nemala žiaden účinok, ich kombinácia viedla k zníženej obranyschopnosti buniek [3].

Jahody sú z nutričného hľadiska významnou plodinou. Sú zdrojom množstva vitamínov – A, skupiny B, C, E, K, a množstva minerálov – draslíka, horčíka, vápnika, selénu, sodíka a ďalších. Ich prítomnosť v bežnej strave má pozitívny vplyv na riešenie problémov ako sú zápalové ochorenia, vysoký krvný tlak a rôzne srdcové a nervové poruchy [4]. Z hľadiska chemickej analýzy jahody obsahujú rôzne pigmenty, cukry a polyfenoly, ktoré potenciálne komplikujú analýzu s využitím GC-MS (plynová chromatografia s hmotnostnou spektrometriou). Pre analýzu pesticídov vo vzorkách ovocia a zeleniny je najrozšírenejšou metódou úpravy vzorky postup QuEChERS – Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (rýchly, jednoduchý, lacný, účinný, robustný a bezpečný) [5].

Práca je zameraná na výber vhodného variantu postupu QuEChERS a na výber optimálneho rozpúšťadla z pohľadu zelenej prípravy vzorky a následná GC-MS analýza.

Experimentálna časť

Vzorky jahôd boli získané na samozbere jahôd v Rajke a následne sa vzorky uchovali pri teplote -20 °C až do času vykonávania analýz. V tejto práci sa porovnávali tri verzie postupu QuEChERS. Originálny postup QuEChERS zahŕňa v prvom kroku extrakciu v systéme kvapalina-kvapalina s acetonitrilom a vysolenie pomocou NaCl a $MgSO_4$. V druhom kroku ide o disperznú extrakciu tuhou fázou, kedy sa do zmesi pridáva sorbent PSA (primárny sekundárny amín) a $MgSO_4$. Verzia postupu AOAC 2007.01 sa líši množstvom vzorky, objemom extrakčného rozpúšťadla, prídavkom 1% kyseliny octovej do rozpúšťadla a nahradením NaCl bezvodým octanom sodným. Verzia CEN 15662 sa zhoduje s originálnym postupom v používanom množstve vzorky a objeme rozpúšťadla, avšak namiesto NaCl sa do zmesi pridávajú dve citrátové soli na úpravu pH.

Pri výbere optimálneho extrahovadla sa testovalo 7 rozpúšťadiel alebo zmesí: acetonitril, etylacetát, acetón:hexán (1:1, v/v), acetón, hexán, amylacetát a hexylacetát. Analýza extraktov sa uskutočnila s využitím plynového chromatografu GC 8890 (Agilent Technologies, USA) s multimódovým vstupom (MMI inlet). V systéme boli použité dve za sebou zapojené kapilárne

kolóny HP-5MS UI s parametrami 15 m x 0,25 mm x 0,25 μm. Detekcia bola zabezpečená hmotnostným spektrometrom Agilent 5977C, ktorý využíval na zber údajov metódu FS (sken všetkých iónov) a SIM (záznam vybraných iónov).

Výsledky a diskusia

Práca bola zameraná na výber vhodnej modifikácie z konvenčných postupov QuEChERS, ktorú následne bolo potrebné modifikovať pre účely predmetu analýzy. V tejto fáze štúdie sme sa sústredili aj na výber vhodného extrakčného rozpúšťadla. Vo vzorkách jahôd sme sledovali dva pesticídy – pyraklostrobín a boskalid. Na základe záznamov z GC-MS analýz matricových štandardov a extraktov fortifikovaných vzoriek sme pre každý pesticíd vypočítali extrakčnú účinnosť pre jednotlivé verzie postupu QuEChERS. Následne sme pre vyhodnotenie výsledkov využili štatistickú metódu ANOVA, ktorá poukázala na to, že medzi výsledkami z postupov úpravy vzorky nebol významný štatistický rozdiel. Pre ďalšie analýzy bol zvolený originálny postup, nakoľko sa používa menšie množstvo vzorky aj rozpúšťadla a je ekonomicky aj časovo najmenej náročný.

Pri voľbe rozpúšťadla sme taktiež vypočítali extrakčnú výťažnosť pre oba pesticídy po extrakcii s každým z testovaných extrakčných činidiel a použili metódu ANOVA, ktorá preukázala významný štatistický rozdiel medzi dosiahnutými výťažnosťami. Za optimálne rozpúšťadlá na extrakciu považujeme acetonitril a amylacetát. Amylacetát je však bezpečnejšia chemikália a podľa hodnotenia EcoScale je ako rozpúšťadlo hodnotený 1 trestným bodom na rozdiel od acetonitrilu, ktorému prislúchajú 4 trestné body, preto zaradenie amylacetátu do ďalšieho vývoja metódy považujeme za dôležité.

Záver

Predložená práca sa venuje výberu vhodného variantu postupu QuEChERS – Original 2003, AOAC 2007.01 a CEN 15662 a následne výberu extrakčného rozpúšťadla. Extrakty sa analyzovali pomocou systému GC-MS. Medzi extrakčnými výťažnosťami získanými jednotlivými variantami postupu QuEChERS sa nepreukázal významný štatistický rozdiel. Z extrakčných rozpúšťadiel sa vybral acetonitril a amylacetát pre ďalšie štúdie. Najbližším cieľom práce bude výber vhodných sorbentov pre čistiaci krok, potenciálna miniaturizácia a ďalšie úpravy v postupe s cieľom nasledovania aspektov zelenej analytickej chémie.

Poďakovanie
Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. SK-SRB-23-0020, Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV na základe projektu VEGA 1/0332/24 a Programom na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov (Greener).

Literatúra

[1] Tudi, M.; Ruan, H. D.; Wang, L.; Lyu, J.; Sadler, R.; Connell, D.; Chu, C.; Phung, D. T. Int. J. Environ. Res. Public Health **2021**, 18(3), 1112.

[2] *Dokumenty*. Uksup.sk. https://pripravky.uksup.sk/pripravok/zelena-kniha/list (accessed 2024-10-21).

[3] Carbone, M.; Mathieu, B.; Vandesande, Y.; Gallez, B. Molecules **2023**, 28(20), 7013.

[4] Rapuru, R.; Bathula, S.; Kaliappan, I. Phytochemical Constituents and Pharmacological Activities of Strawberry. www.intechopen.com.

[5] Anastassiades, M.; Lehotay, S. J.; Stajnbaher, D.; Schenck, F. J. J. AOAC Int. **2003**, 86(2), 412-31.

Elektrochemické stanovenie amoxicilínu s využitím elektród na báze uhlíka

***Tomáš Holka, Olha Sarakhman**

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

**tomasholka2000@gmail.com*

Úvod

Napriek veľkému rozvoju medicíny sú antibiotiká stále prvá voľba liečiva pre pacientov s infekčným ochorením [1]. Medzi najčastejšie používané antibiotiká na liečbu bakteriálnych infekcií u detí aj dospelých patrí Amoxicilín (AMX). Je to polosyntetický penicilín, ktorého mechanizmus účinku prebieha na proteínoch, ktoré viažu penicilín. Princíp mechanizmu je založený na inaktivácii procesu syntézy bunkovej steny baktérií, a následne k smrti bunky [2].

Cieľom tejto práce bol vývoj jednoduchej a rýchlej metódy na stanovenie AMX vo farmaceutických vzorkách s využitím na elektróde zo sklovitého uhlíka (GCE, z anglického názvu *glassy carbon electrode*), bórom dopovanej diamantovej elektróde (BDDE, z anglického názvu *boron-doped diamond electrode*).

Experimentálna časť

Všetky voltampérometrické merania boli uskutočnené na potenciostate AUTOLAB PGSTAT 101 od firmy Metrohm (Utrecht, Holandsko). Využil sa trojelektródový systém, pričom ako pracovná elektróda (WE) bola použitá BDDE alebo GCE. Referenčnou elektródou bola argentochloridová (Ag/AgCl/3M KCl) elektróda a platinový drôtik slúžil ako pomocná elektróda. Zásobný roztok 1 mM AMX sa pripravil rozpustením referenčného materiálu v deionizovanej vode a skladoval sa v chladničke pri teplote 4 - 6 °C. Brittonov-Robinsonov pufor (BR) v rozsahu pH od 2 do 12 bol pripravený zmiešaním kyseliny fosforečnej, kyseliny octovej a kyseliny boritej (koncentrácia každej zložky bola 0,04 M) a jeho pH bolo upravené pomocou 0,2 M roztoku hydroxidu sodného. Na elektrochemickú aktiváciu GCE sme využili 0,1 M fosfátový pufor (PBS) s pH 7,4; ktorý bol pripravený zmiešaním heptahydrátu hydrogénfosforečnanu sodného, monohydrátu dihydrogénfosforečnanu sodného a kyseliny chlorovodíkovej na upravenie jeho pH. Merania boli vykonané pomocou cyklickej voltampérometrie (CV), diferenčnej pulzovej voltampérometrie (DPV) a štvorcovo-vlnovej voltampérometrie (SWV).

Výsledky a diskusia

V prvom rade sme zvlášť na GCE a BDDE, ako pracovných elektródach, preskúmali elektrochemické správania AMX pomocou CV v BR pufri v rozmedzí pH od 2 po 12. Na základe výsledkov elektrochemickej štúdie AMX bolo pre GCE vybrané pH 3 a pre BDDE pH 8, pri ktorých bola dosiahnutá najvyššia prúdová odozva oxidácie AMX, a to pri potenciáli +0,92 V na GCE a +1,2 V na BDDE. Pri spätnom (katodickom) skene nebol pozorovaný žiadny redukčný pík, čím považujeme elektródovú reakcia AMX za ireverzibilnú na obidvoch elektródach. Vzhľadom na nízku

a nereprodukovateľnú odozvu AMX na BDDE sme v ďalších experimentoch pokračovali len na GCE. Ďalší parameter, ktorý má vplyv na veľkosť prúdovej odozvy a zohráva dôležitú úlohu pri určovaní charakteru elektródového deja je polarizačná rýchlosť (*v*). Vplyv polarizačnej rýchlosti sa študoval pre 0,1 mM AMX v BR pufri v rozsahu polarizačných rýchlostí od 5 do 300 mV s^{-1} na GCE. Z lineárnej závislosti medzi prúdovou odozvou AMX a druhou odmocninou z polarizačnej rýchlosti v rozsahu 5–150 mV s^{-1} možno usúdiť, že elektrochemická oxidácia AMX na GCE je proces riadený difúziou. Potvrdzuje to aj lineárna závislosť dekadického logaritmu prúdovej odozvy AMX od dekadického logaritmu polarizačnej rýchlosti, kde sa smernica s hodnotou 0,51 priblížila k hodnote 0,50 udávanej v literatúre [3] pre dej riadený difúziou. V ďalšom kroku sme hľadali vhodné experimentálne parametre pre SWV (modulačná amplitúda, frekvencia a potenciál kroku) a pre DPV (modulačný čas, čas intervalu a modulačná amplitúda), pričom sa sledoval vplyv týchto parametrov na odozvu AMX. Zvolené experimentálne parametre SWV a DPV boli následne použité na zostrojenie kalibračnej krivky. Kalibračná krivka bola lineárna v rozsahu koncentrácií od 4 do 40 µM pri použití SWV a DPV s koeficientmi determinácie (R^2) vyššími ako 0,993 pre obe metódy. Hodnoty medze detekcie (LOD, z anglického názvu limit of detection) sú 3,2 µM a 1,7 µM pomocou SWV a DPV. Metódu sme následne aplikovali na analýzu tabliet *Amoksiklav*® a *Amoxil*® s rôznym obsahom AMX pomocou metódy kalibračnej krivky. Dosiahnuté výťažnosti boli na úrovni 109 % (*Amoksiklav*®) a 112 % (*Amoxil*®).

Následne, na zvýšenie citlivosti, bola GCE elektrochemicky aktivovaná v 0,1 M PBS aplikovaním +1,6 V počas rôznych časov v rozmedzí od 30 s do 300 s, pričom ako optimálny čas aktivácie bol vybraný čas 150 s. Elektrochemická aktivácia je priamo spojená s tvorbou funkčných skupín na povrchu elektródy, čím sa zlepšuje schopnosť prenosu elektrónov [4]. AGCE sme ďalej využili na zostrojenie kalibračnej závislosti pomocou SWV. Kalibračná krivka bola lineárna v rozsahu od 0,6 do 10 µM s R^2 = 0,997 a hodnota LOD bola 0,34 µM.

Záver

V tejto štúdií sme sa zamerali na vývoj vhodnej metódy na elektrochemické stanovenie amoxicilínu vo farmaceutických vzorkách pomocou elektród na báze uhlíka. Porovnávali sme pri tom GCE a elektrochemicky aktivovanú GCE pri rôznych časoch aktivácie. Elektrochemickou aktiváciou sme oproti neaktivovanej GCE dosiahli takmer 10-násobne nižšiu LOD. Avšak pri AGCE bol lineárny rozsah do 10 µM oproti GCE, kde bol lineárny rozsah do 30 µM. Smerovanie tejto práce bude v ďalšom kroku zamerané na interferenčné štúdium a aplikovanie AGCE na reálne vzorky.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Výzvou pre doktorandov a mladých výskumných pracovníkov STU na naštartovanie výskumnej kariéry (Grant 23-04-01-B), Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaM SR a SAV (č. 1/0036/24) a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-23-0066.

Literatúra

[1] Baran, A.; Kwiatkowska, A.; Potocki, L. Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 5777.

[2] Lisboa, T.P. a kol. Anal. Bioanal. Chem. 2024, 416, 215-226.

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

[4] Farissi, S. a kol. Chemosphere 2023, 345, 140415.

Výber podmienok selektívnej extrakcie pomocou polymérneho adsorbentu s odtlačkom molekuly a separácie pomocou vysokoúčinnej kvapalinovej chromatografie pre stanovenie β-damascenónu v ružiach

Ján Hronček [a,*], Tomáš Spišák [a], Katarína Hroboňová [a]

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

**xhroncek@stuba.sk*

Úvod

β-Damascenón, známy aj ako (E)-1-(2,6,6-trimetyl-1-cyklohexa-1,3-dienyl)but-2-én-1-ón, je jednou z hlavných zložiek oleja z ruží. Kvôli sladkej kvetinovej vôni sa táto organoleptická látka využíva ako prídavná látka v kozmetickom, potravinárskom a farmaceutickom priemysle [1].
Separačné metódy, plynová chromatografia s plameňovoionizačným detektorom (FID) alebo hmotnostnou spektrometriou (MS) ako aj vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (HPLC) so spektrofotometrickou detekciou (UV-VIS) alebo MS sú vhodné na stanovenie β-damascenónu [2-4]. Izolovanie β-damascenónu z prírodných materiálov je alternatívou k syntetickému spôsobu prípravy.

Extrakcia kvapalinou s následným prečistením primárneho extraktu extrakciou na tuhej fáze (SPE) je vhodný spôsob pre izolovanie cieľovej látky z prírodného materiálu. Výber extrakčného média (extrakčné rozpúšťadlo pre extrakciu kvapalinou, adsorbent pre SPE) a podmienok extrakcie má vplyv na účinnosť extrakcie. Polymérne SPE adsorbenty s odtlačkom molekuly (MIP) sa ukazujú ako sľubná technológia hlavne z hľadiska zvýšenia selektivity. MIP sú pripravované „otlačením" cieľovej molekuly (templát) do polymérnej matrice, čím vzniknú dutiny so špecifickým tvarom a veľkosťou schopné selektívne zachytávať templát [5].

Cieľom tejto práce bolo otestovať použiteľnosť laboratórne pripraveného MIP pre extrakciu β-damascenónu z lupeňov ruží. Pre prípravu primárneho extraktu sa použila extrakcia kvapalinou podporená ultrazvukom (UAE). Na separáciu β-damascenónu sa vyvinula HPLC-UV metóda v systéme s obrátenými fázami.

Experimentálna časť

MIP bol pripravený pomocou blokovej polymerizácie, pričom templátom bol β-damascenón. Ako funkčný monomér slúžil akrylamid, sieťovacím činidlom bol etylénglykoldimetakrylát a iniciátorom polymerizácie azobisizobutyronitril. Porogénom bol acetonitril. Reakčná zmes v pomere 6:28:1 (templát:monomér:iniciátor, mol/mol/mol) polymerizovala v olejovom kúpeli pri teplote 60 °C počas 24 hodín. Po polymerizácii bol MIP rozdrvený, preosiaty a templát bol odstránený Soxhletovou extrakciou pomocou zmesi metanolu a kyseliny octovej (9:1, v/v).

Extrakcia kvapalinou: Lupene ruží (100 mg) s prídavkom β-damascenónu (75 µg) sa zmiešali s 1,5 ml rozpúšťadla etanol:voda alebo etylester kyseliny octovej:etanol v pomeroch (50:50, 60:40, 75:25, 80:20). Zmes sa podrobila UAE (15 min, 30 ^{o}C) a následne centrifugovala 3 min, 3000 rpm. Kvapalná fáza bola oddelená a extrahovaná pomocou SPE s pripraveným MIP.

SPE: MIP (197 mg) bol umiestnený v kolónke pre SPE. Adsorbent sa kondicionoval zmesou metanolu a kyseliny octovej (9:1 v/v) a premyl deionizovanou vodou. Po aplikácii primárneho extraktu (0,5 ml) sa analyt eluoval roztokom metanolu a kyseliny octovej (9:1 v/v) (0,5 ml; 3 frakcie). β-damascenón bol vo frakciách stanovený pomocou HPLC-UV.

Na HPLC separáciu β-damascenónu boli testované kolóny Nucelosil C18 (4 x 125 mm, 5 µm) a Kintex Core-Shell Biphenyl (4,6 x 100 mm, 5 µm). Chromatogramy sa snímali pri vlnovej dĺžke 226 nm. Mobilná fáza bola zložená z roztoku 1% H_3PO_4 a acetonitrilu alebo metanolu v pomere (10:90 - 90:10, v/v). Prietok mobilnej fázy bol 0,7 ml/min, teplota kolóny 25°C a dávkovaný objem 20 µl.

Výsledky a diskusia

Na extrakciu β-damascenónu z lupeňov ruží (vzorka s prídavkom analytu) sa testovali dva typy rozpúšťadlových zmesí, etanol:voda a etylester kyseliny octovej:etanol. Zvolenou extrakčnou technikou bola UAE. Z testovaných podmienok sa ako vhodnejšia ukázala zmes etylester kyseliny octovej:etanol , kde sa dosiahla výťažnosť vyššia ako 80% pre všetky testované pomery.

V ďalšej fáze práce sa na prečistenie extraktu a selektívne izolovanie β-damascenónu laboratórne pripravil MIP blokovou polymerizáciou. Pre MIP boli uskutočnené testy napučiavania v rozpúšťadlách chloroform, acetonitril, metanol, etylacetát, voda, a testy účinnosti sorpcie v závislosti od času (kinetika sorpcie). Zistilo sa, že adsorbent najviac napučiaval v chloroforme a najväčší rozdiel medzi napučiavaním MIP a NIP (adsorbent bez odtlačku molekuly) bol pozorovaný v metanole. Maximálna sorpcia β-damascenónu na MIP bola dosiahnutá po 30 minútach.

MIP sa použil pre SPE v kolónkovej forme. Kvantitatívna analýza eluovaných frakcií sa uskutočnila pomocou vyvinutej HPLC-UV metódy. Výťažnosť extrakcie β-damascenónu bola vyššia ako 90 %. Tieto výsledky potvrdzujú schopnosť MIP zachytávať β-damascenón aj v prítomnosti ďalších zložiek ružového extraktu. Navyše, MIP vykazoval mechanickú a chemickú odolnosť pri rôznych extrakčných podmienkach.

Pre separáciu β-damascenónu sa zvolil HPLC separačný systém s obrátenými fázami (RP). Testovali sa stacionárne fázy typu C18 a bifenyl v kombinácií s mobilnou fázou obsahujúcou 1% H_3PO_4 a acetonitril alebo metanol. Zistilo sa, že so zvyšovaním obsahu organickej zložky v mobilnej fáze sa pozorovalo znižovanie retenčného faktora analytu pre oba kolóny. Ako najvhodnejší separačný systém sa zvolilo zloženie mobilnej fázy 1% H_3PO_4 : acetonitril 40/60 (v/v) a stacionárna fáza typu C18. Pre navrhnutú metódu boli zistené niektoré validačné parametre, LOD 0,24 µg/ml a lineárny koncentračný rozsah 0,75-100 µg/ml (R^2 = 0,999).

Záver

Laboratórne pripravený MIP pre templát β-damascenón sa ukázal ako perspektívny adsorbent pre izoláciu tejto organoleptickej látky. Štúdiom napučiavania, kinetiky sorpcie a SPE sa overili jeho vlastnosti a vhodnosť pre selektívne zachytávanie β-damascenónu z komplexného ružového extraktu.

Poďakovanie

Tento príspevok bol podporený projektom VEGA MŠ SR a SAV č. 1/0332/24.

Literatúra

[1] Mannschreck, A.; Angerer, E. J. Chem. Educ. **2011,** 88, 1501–1506.
[2] Muñoz-Redondo, J.M.; Ruiz-Moreno, M.J.; Puertas B.; Cantos-Villar E.; Moreno-Rojas J.M. Talanta, **2020,** 208, 120483.
[3] Guido, L.F.; Carneiro, J.R.; Santos, J.R.; Almeida, P.J.; Rodrigues, J.A.; Barros, A.A. J. Chromatog. A **2004**, 1032(1-2), 17-22.
[4] Kinoshita, T.; Hirata, S.; Yang, Z.; Baldermann, S.; Kitayama, E.; Matsumoto, S.; Suzuki, M.; Fleischmann, P.; Winterhalter, P.; Watanabe, N. Food Chem. **2010,** 123(3), 601-606.
[5] Machyňáková, A.; Hroboňová, K. Chem. Listy **2016**, 100, 609-615.

Substantiation of spectral effects arising from formation of ionic associates between organic dyes and counter-ions of different nature using electronic structure theory

Anatasii Kharadzha*, Andriy Vishnikin

Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, Pavol Jozef Šafárik University in Košice, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovak Republic

anastasiykharadzha@gmail.com

Introduction

Ion association complexes (IAs) formed between organic dyes and counter ions of different nature are one of the most important analytical forms. In recent time, extraction-less methods using the formation of IAs are developed in our work group. Two main types of such reactions are used including the shift of tautomeric equilibrium of a dye in the medium of an organic solvent [1] and dye aggregation phenomenon caused by the formation of low soluble IAs [2]. To this day, mechanism and nature of spectral effects accompanying the formation of such IAs is not elucidated. Quantum chemical calculations using the electronic structure theory are able to significantly clarify why these reactions occur and explain spectral effects observed.

Dye aggregation in such analytical systems leads to at least three types of spectral effects. Two examples can be given in this regard: 1) IAs of cationic dyes (triphenylmethane, rhodamine, polymethine, etc.) with iodide complexes of Bi (III), Cd (II), Hg (II) etc.; 2) IAs of xanthene dyes of fluorescein group with protonated forms of nitrogen-containing substances. In both cases low soluble finely dispersed nanoparticles of IAs stable at room temperature are formed which is accompanied by the appearance in the absorption spectrum of one or two new bands shifted bato- and/or hypso-chromically relative to the primary dye band. In addition, formation of specific IAs leads to fluorescence quenching and appearance in the emission spectrum of the bands associated with resonance light scattering (RLS).

Computational methods:

PCM10 software package was used for conformational analysis. Optimizations were done in MOPAC 2019, with Avogadro for input generation. DFT calculations were performed in Gaussian 09W and visualized in Gausview 6.

Results and Discussion

Main hypothesis put forward by us in this study is that all of the observed effects are due to aggregation of dyes. Changes in absorption spectra of the specific IAs we explain by the π-π dispersion interactions between dye ions caused by the forced proximity in the crystals. Most populated conformers of monomeric and aggregated forms of some dyes (Rhodamine 6G, Rhodamine 6B and Astra Phloxine) were calculated (Fig. 1a,b). Found structure reflected the intermediate slippage angle between the line of centers of a column of dye molecules and the long axis of any one of the parallel molecules which is compared to 32° [3]. With this position of chromophores, the appearance of both exciton electron transfers can be forecasted. In accordance with the exciton theory, J and H bands are present in all of observed absorption spectra of the studied systems [2,3].

As can be seen from Fig. 2 position of the RLS band exactly coincides with the position of absorbance band attributed to the band of aggregated form of the dye. This indicates close relationship between the processes of light absorption and other spectral effects: luminescence quenching and resonance amplification of scattered light intensity. Phenomenon of RLS appears when wavelengths of incident light is very close to the dimensions of nanoparticles. However, absorption of light plays a big role in the amplification of the scattered light intensity. It is not coincidental that the wavelength at which the maximum scattered light is observed is extremely close to wavelength of light that is absorbed by the dye aggregates. It is well known that phenomenon fluorescence quenching is often associated with formation of H-aggregates [4].

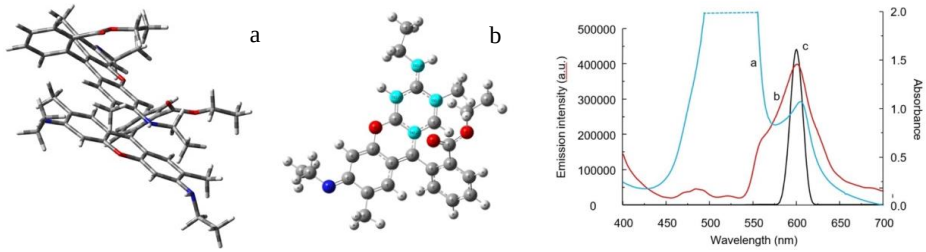


Fig. 1 Absorption spectrum (a) and RLS spectra obtained in synchronous (b) and luminescence mode (c) of AP-[BiI_4] complex

Fig. 2 a) Calculated Rhodamine 6G aggregate structure at RAPFD 6-31G (d,p)+ level of theory, *in vacuo* and with the BSSE correction b) monomer by the same methods, atoms partaking in $\pi - \pi$ dispersion interaction are marked in blue

The elucidation of aggregate structure (Fig. 1a) helped to assess the sites of charge redistribution in the chain of π-conjugated bonds identified via Natural Population Analysis (NPA). Based on calculations dimer formation leads to charge redistribution that serves as one of the proves of dye aggregation. Atoms partaking in $\pi - \pi$ dispersion interaction which have the most pronounced charge difference in monomer compared to a dimer ($\Delta > 0.01e^-$/atom) are marked in blue (Fig. 1b). Those atoms belong to aromatic system of the dye.

Binding energy of dimer subunits was evaluated. It was equal -29.32 kcal/mol by using RAPFD 6-31G (d,p)+. Calculated via semi-empirical PM6-D3H4 method (solvent=water, COSMO) free Gibbs energy of R6G dimerization formation reaction accounting for solvation is +0.3 kcal/mol that shows feasibility of the proposed reaction scheme.

References:

1. Al-Shwaiyat, M.; Vishnikin, A.; Kharadzha, A.; Bazel, Y. Talanta **2024**,125844
2. Hedjazi, M.; Vishnikin, A.B.; Okovytyy, S.I.; Miekh, Yu.V.; Bazel, Ya.R. J. Mol. Struct. **2022**, 1251, 132015.
3. Mishra, A.; Behera, R.K.; Behera, P.K.; Mishra, B.K.; Behera, G.B. Chem. Rev. 2000, 100, 1973–2011.
4. Heyne, B. Photochem. Photobiol. Sci. **2016**, 15, 1103–1114.

Acknowledgements: Funded by the EU NextGenerationEU through the Recovery and Resilience Plan for Slovakia under the project No. 09I03-03-V01-00106 (Andriy Vyshnikin).

Voltametrická detekce 27-hydroxycholesterolu na borem dopované diamantové elektrodě

Kristýna Michnová

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 00 Praha 2, Česká republika

michnovkr@natur.cuni.cz

Úvod

Cholesterol, jakožto jednu z nejdůležitějších chemických sloučenin v lidském těle, řadíme do skupiny sterolů. Molekula cholesterolu v lidském těle relativně snadno podléhá oxidaci, a to jak na vedlejším řetězci, tak na sterolovém jádře. Vzniklé deriváty se obecně nazývají oxysteroly a i přes řádově nižší koncentraci než cholesterol, mají v organismu velmi zásadní roli [1]. 27-hydroxycholesterol se podílí na řadě metabolických drah a tato molekula může být použita jako tzv. biomarker pro diagnostiku nemocí a průběžnou kontrolu jejich vývoje [2].

Cholesterol a jeho deriváty nemají ve své struktuře zpravidla konjugované dvojné vazby, fluoreskující skupiny a elektrochemicky aktivní jsou až při vysokých kladných nebo záporných potenciálech, což značně omezuje rozsah metod použitelných pro jejich stanovení [3]. Některé steroidy lze elektrochemicky oxidovat za pomocí dehydratačních účinků silných anorganických kyselin, čímž je analyt převeden na elektrochemicky aktivní formu [4]. Pro dehydrataci cholesterolu je běžně používána Liebermann-Burchardova reakce [3].

Experimentální část

Voltametrické měření bylo prováděno na přístroji Eco–Tribo Polarograf se softwarem MultiElChem (verze 3.2.0). Jako pracovní elektroda byla použita borem dopovaná diamantová (BDD) elektroda. Referenční elektrodou byla nevodná Pleskovova elektroda, která byla složena ze stříbrného drátku ponořeného v 0,01 mol l^{-1} $AgNO_3$ a 1 mol l^{-1} $NaClO_4$ v acetonitrilu. Pomocnou elektrodu představovala platinová elektroda. Jako základní elektrolyt byl použit 0,1 mol l^{-1} $NaClO_4$ nebo 0,1 mol l^{-1} $HClO_4$ v acetonitrilu. Měření bylo prováděno pomocí metod cyklické voltametrie a diferenční pulzní voltametrie. Před každým měřením byla BDD elektroda vyleštěna pomocí aluminy na leštící destičce po dobu přibližně 30 sekund.

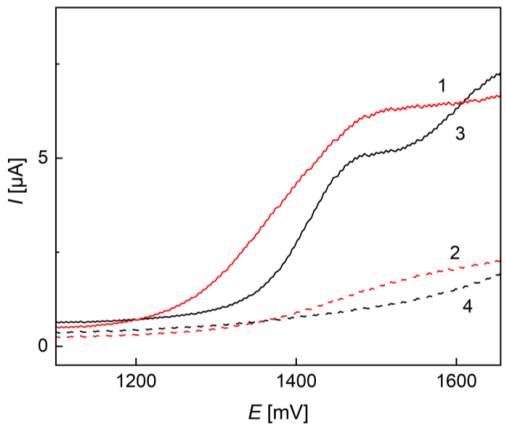
Výsledky a diskuze

Při měření cyklické voltametrie poskytoval 27-hydroxycholesterol na BDD elektrodě v prostředí 0,1 mol l^{-1} $NaClO_4$ nebo 0,1 mol l^{-1} $HClO_4$ v acetonitrilu (obsah vody 0,43 %) proudovou odezvu v anodické oblasti s potenciálem +1450 mV *vs.* Ag/0,01 mol l^{-1} $AgNO_3$ a 1 mol l^{-1} $NaClO_4$ v acetonitrilu (obr. 1). Daná elektrochemická reakce je ireverzibilní, jelikož při zpětném katodickém skenu 27-hydroxycholesterol nevykazoval žádnou změnu proudové odezvy oproti základnímu elektrolytu. S rostoucí koncentrací $HClO_4$ v základním elektrolytu nedocházelo ke zvyšování signálu proudové odezvy a nedocházelo k posunu anodického signálu. Nebylo možné prokázat dehydratační účinky kyseliny chloristé, avšak se stoupající koncentrací kyseliny chloristé stoupal i obsah vody, který mohl potenciální dehydrataci potlačovat.

Studiem vlivu rychlosti polarizace na proudovou odezvu bylo zjištěno, že elektrochemická reakce je řízena difúzí. Při zkoumání vlivu obsahu vody bylo zjištěno, že se stoupajícím obsahem dochází k vysrážení analytu a je ovlivněna jeho detekce. Prokázalo se, že pro stabilní detekci

analytu je vhodný základní elektrolyt s obsahem vody do 5 %. Studium vlivu pH ukázalo možnost detekce analytu v acetonitrilu s obsahem vodné pufrované složky 10 %, nicméně docházelo k zakalování roztoku, což by mohlo působit problémy v kapalinové chromatografii.

Měření kalibračních závislostí bylo provedeno pomocí metody diferenční pulzní voltametrie v prostředí 0,1 mol l^{-1} $HClO_4$ v acetonitrilu v rozmezí koncentrací $1{\cdot}10^{-6}$ mol l^{-1} až $1{\cdot}10^{-4}$ mol l^{-1}. Limit detekce (*LOD*) byl stanoven na 2,71 μmol l^{-1} a limit stanovitelnosti (*LOQ*) na 9,04 μmol l^{-1}. Kalibrační závislost byla měřena také pomocí metody voltametrie s lineárním nárůstem potenciálu, ovšem hodnoty *LOD* a *LOQ* prokázaly, že tato metoda nedosahuje srovnatelných limitních hodnot.



Obr. 1: Anodické skeny cyklických voltamogramů 27-hydroxycholesterolu o koncentraci $1{\cdot}10^{-4}$ mol l^{-1} v prostředí (1) 0,1 mol l^{-1} $HClO_4$ v acetonitrilu (obsah vody 0,43 %), (2) základní elektrolyt, (3) 0,1 mol l^{-1} $NaClO_4$ v acetonitrilu, (4) základní elektrolyt.

Závěr

Bylo dokázáno, že v prostředí 0,1 mol l^{-1} $NaClO_4$ i 0,1 mol l^{-1} $HClO_4$ v acetonitrilu (obsah vody 0,43 %) se 27-hydroxycholesterol oxiduje při srovnatelném potenciálu. Pro detekci je vhodnější prostředí 0,1 mol l^{-1} $HClO_4$ s limitem detekce 2,71 μmol l^{-1}.

Tato metoda v porovnání s dosavadně používanými technikami vyniká svou nenáročností, opakovatelností a citlivostí a může sloužit jako jejich alternativa. Výsledky této práce mohou posloužit jako základ pro rozvoj dalších citlivých elektroanalytických metod pro stanovení 27-hydroxycholesterolu.

Poděkování

Tento výzkum vznikl za podpory Grantové agentury Univerzity Karlovy (projekt GAUK 172823) a specifického vysokoškolského výzkumu (SVV 260690).

Literatura

[1] Kulig, W.; Cwiklik, L.; Jurkiewicz, P.; Rog, T.; Vattulainen, I. Chem. Phys. Lipids **2016**, 199, 144–160.
[2] Zmysłowski, A.; Szterk, A. Clin. Chim. Acta **2019**, 491, 103–113.
[3] Klouda, J.; Barek, J.; Nesměrák, K.; Schwarzová-Pecková, K. Crit. Rev. Anal. Chem. **2017**, 47, 384–404.
[4] Klouda, J.; Barek, J.; Kočovský, P.; Herl, T.; Matysik, T. F. et al. Electrochem. Commun. **2018**, 86, 99–103.

VYUŽITÍ KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFIE A HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE PRO HODNOCENÍ LIPIDOMU RŮZNÝCH BIOLOGICKÝCH VZORKŮ

Emílie Šůsová, Vít Kosek, Kamila Bechyňská, Monika Cahová, Jana Hajšlová, Milena Stránská

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

susovae@vscht.cz

Úvod

Subklinický zánět je hlavní promotor aterosklerózy, která je většinou následovaná různými onemocněními, mezi něž patří například infarkt nebo mozková mrtvice. Fytokanabinoidy z rostlin rodu *Cannabis* jsou skupinou sloučenin, která vykazuje zdraví prospěšné biologické účinky, mezi něž patří i účinky protizánětlivé. To z nich dělá potenciální kandidáty na medikaci zvýšeného zánětu. V rámci této práce, která byla realizována ve spolupráci s Institutem klinické a experimentální medicíny (IKEM), bylo ApoE-KO myším podáváno CBD a CBDA a byl sledován vliv těchto látek na progresi atherosklerózy.[1]

Experimentální část

V rámci experimentu byly zpracovány vzorky plasmy a jater myší rozdělených do skupin podle pohlaví a typu podávané látky. Vzorky jater byly před extrakcí zlyofilizovány a následně bylo 25 mg jater extrahováno směsí rozpouštědel methyl-tercbutylether:methanol:voda (v poměru 10:3:3) pro lipidomickou analýzu. Vzorky byly extrahovány ve zkumavkách obsahujících keramické kuličky usnadňující dezintegraci lyofylizované tkáně a účinnější extrakci v přístroji Fastprep. přístroji. Vrchní vrstva extraktu určená pro lipidomickou analýzu byla odpařena pomocí centrifugačního koncentrátoru SpeedVac a dále rekonstituována ve směsi rozpouštědel propan-2-ol:methanol:voda v poměru (65:30:5). Pro přípravu vzorků plasmy bylo odebráno 25 µl plasmy a toto množství bylo extrahováno směsí rozpouštědel methyl-tercbutylether:methanol:voda (v poměru 10:3:3). Horní fáze byla po odpaření rovněž rekonstituována ve směsi rozpouštědel propan-2-ol:methanol:voda pro lipidomickou analýzu. Rekonstituované vzorky byly měřeny pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií. Pro zpracování naměřených dat byl využit softwareLipidMatch, který extrahuje signály pomocí softwaru MZMine a následně identifikuje lipidy pomocí R skriptu. LipidMatch pro identifikaci používá databázi s in-silico fragmentačními spektry 250 000 lipidů, z 56 různých lipidických tříd. Pro statistické zpracování dat byla využita jednorozměrná i vícerozměrná statistická analýza v softwarech SIMCA a MetaboAnalyst.

Výsledky a diskuse

Po zpracování dat softwarem LipidMatch bylo detekováno 736 lipidů ve vzorcích plasmy a 1146 lipidů ve vzorcích jater. Analýza hlavních komponent realizovaná na všech detekovaných lipidech ukázala zřejmé rozdíly mezi vzorky, způsobené složením podávané výživy. Pro nalezení lipidů, které se lišily mezi skupinami, byla použita kombinace t-testu, diskriminační analýzy pomocí částečných nejmenších čtverců, kde byly zjištěná VIP skóre indikující důležitosti proměnné pro diskriminaci skupin a nakonec Receiver Operating Characteristic analýza s nastavenou prahovou hodnotou plochy pod křivkou 0,85. Mezi významné skupiny lipidů, které se lišily ve svých koncentracích mezi kontrolní a intervenovanou skupinou byly ceramidy, které hrají důležitou roli v rozvoji aterosklerózy. Působí jako mediátory zánětlivých procesů, jejich zvýšená hodnota může přispívat k narušení funkce endotelových buněk tvořících vnitřní výstelku cév a tím způsobuje tvorbu aterosklerotických plátů. Dále patřily mezi významně ovlivněné lipidy triacylglyceroly, diacylglyceroly a acylestery hydroxy mastných kyselin.

Závěr

Analýza plasmy a jaterní tkáně ApoE myší ukázala odlišné profily lipidů mezi skupinami vzorků, které vypovídají o vlivu podání fytokanabinoidů na jejich organismus. Typ podávané výživy nejvíce ovlivnil obsah ceramidů a větvených esterů oxidovaných mastných kyselin, které indikují možný výskyt zánětu.

Literatura:

[1] Nakashima, Y.; Plump, A. S.; Raines, E. W.; Breslow, J. L.; Ross, R.; *A Journal of Vascular Biology* **1994**, *14* (1), 133-140.

HOW TO ACCESS ANIMALS STRESS USING HPLC-MS?

Klára Švihovcová, David Kahoun, Roman Vodička, Petra Berková, Stanislav Opekar, Martina Konečná, František Vácha

Faculty of Science, University of South Bohemia in České Budějovice, Branišovská 1760, České Budějovice 37005, Czech Republic

svihok00@jcu.cz

To begin with, why is assessing animal stress important? This interest stems from the need to understand animal behaviour better, which in turn can aid in improving conservation efforts for endangered species and optimizing conditions for animals in captivity. During stressful situations, organisms produce and release a group of steroid hormones and release it into the bloodstream.

This study aims to develop an HPLC-MS method for measuring specific mammalian hormones—cortisol, corticosterone, estrone, estradiol, and progesterone—in the faecal samples of Gorilla gorilla gorilla. The faecal samples are used in order to minimise the stress caused to the animal during the sampling. We began with an established method for analysing sex hormones in the faeces of Hyaena brunnea, subsequently expanding it to include two stress hormones: cortisol and corticosterone. The addition of these analytes necessitated a comprehensive optimization of the method.

Unlike the original method, which was suitable for direct analysis, our revised approach required sample purification prior to analysis. To facilitate this, we incorporated a solid-phase extraction (SPE) step into the sample preparation process. Although our method validation yielded a method quantification limit (MQL) of 8 ng/g, subsequent analyses of real samples collected in collaboration with Prague Zoo did not detect any of the target analytes.

To enhance our detection capabilities, we introduced three additional metabolites (cortisone, 11β-hydroxyetiocholanolone, and 11-oxoetiocholanolone), aiming to capture the most common stress hormone metabolites. After validation, the method achieved an MQL of 8-80 ng/g, deemed adequate based on existing literature. However, when applied to real samples, none of the analytes were detected.

With the method optimized to its fullest potential, we sought to test it on more sensitive instrumentation than the linear ion trap (LIT) used previously. Collaborating with the Biology Centre CAS, we adapted the method for a triple quadrupole mass spectrometer, recognized as a leading technique for trace analysis. This modification successfully detected progesterone, although it is classified as a sex hormone rather than the primary target.

To further improve detection, we explored a novel approach involving derivatization. Through our partnership with the Biology Centre CAS, we acquired the 3QAO reagent, which alters the structure of the native hormones, allowing them to become charged. This modification significantly enhances their response in comparison to the native hormones. Preliminary data from this approach are highly promising, and further optimization and development are currently underway.

Acknowledgement

We extend our sincere gratitude to MVDr. Roman Vodička, Ph.D., for his invaluable advice on the zoological aspects of this project, as well as to the staff at the Prague Zoo for their crucial assistance in sample collection. We are also deeply thankful to Ing. Martin Moos, Ph.D., Ing. Petra

Berková, Ph.D., and Mgr. Stanislav Opekar, Ph.D., for facilitating the triple quadrupole measurements, providing the derivatization reagent, and offering their continuous support throughout this project.

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and by the Student Grant Agency of the Faculty of Science of the University of South Bohemia.

Optimization of the QuECheRS method for the extraction of drug residues from plant matrices and its subsequent application to real samples – carrot (*Daucus carota*)

A. Amrichová[a], L. Mravcová[a], M. Hamplová[a], K. Súkeníková[a], V. Farková[a], H. Zlámalová Gargošová[a]

[a]***Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic***

Anna.Amrichova@vut.cz

Introduction

In today's human medicine, various groups of drugs are used for treatment and prevention, with antibiotics being among the most widely used. Due to the continuous growth in the use of pharmaceuticals, especially antibiotics and persistence in the environment cause the increase of bacteria that are resistant to drugs. For this reason, antibiotics are among the most studied groups of drugs in terms of emerging resistance [1].

QuECheRS - Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe multiresidue extraction method that is environmentally friendly was used. QuEChERS can be easily modified to facilitate the process of pesticide and drug analysis, while its advantages also include overall cost-effectiveness, short extraction time, and high recovery [2].

HPLC-MS/MS is analytical method that combines liquid chromatography and mass spectrometry to detect low concentrations of contaminants in environmental samples. It offers high sensitivity and specificity, making it essential for monitoring pollutants and ensuring safety [3].

Experimental section

In this work, the QuEChERS extraction method for the determination of pharmaceuticals from the matrix - carrot (*Daucus carota*) was optimized. This method consists of three main steps, where each parameter was optimized separately for the above-ground and below-ground part of the matrix. Based on literature research the composition of the extraction agent was first determined, followed by the selection of separation salts and finally selection of the composition of the dSPE cleaning sorbents. This optimized method was then applied to real samples of *D. carota*, which grew under controlled conditions. The aim of experiment was to determine and compare the yield of drug at the end of experiment after 49 and 84 days of cultivation.

Four different extraction agents in the experiment were tested: (i)methanol:McIlvaine buffer pH 2.6:acetonitrile (2/5/18 V/V/V), (ii) 1% acetic acid in acetonitrile, (iii) acetonitrile: ultrapure Milli-Q water (50/50 V/V) and (iv) 100% methanol. In the second step (selection of separation salts) two different compositions of separation salts were used - sodium sulfate with sodium chloride and magnesium sulfate with sodium chloride. For the final step - the selection of appropriate composition of dSPE cleaning sorbents - three variants were used: (i)12.5 mg DSC-18, 12.5 mg PSA, 225 mg sodium sulfate, (ii) 75 mg magnesium sulfate, 12.5 mg C18 and 12.5 mg PSA, and the third (iii) 25 mg PSA, 25 mg C18 and 150 mg magnesium sulfate.

High performance liquid chromatography with electrospray ionization technique and tandem mass spectrometry were used for the final analysis. Chromatographic separation was accomplished using a Luna® Omega Polar C18 Phenomenex column (100 × 2.1 mm, 1.6 μm). The column

temperature was optimized at 35 °C, and the flow rate was set to 0.5 $mL \cdot min^{-1}$. The mobile phases consisted of A) 0.1% formic acid in water and B) acetonitrile, following a gradient program for the A eluent (%): t (0 min) = 90, t (0.5 min) = 90, t (13.0 min) = 35, t (13.1 min) = 5, t (15.5 min) = 90, t (15.9 min) = 90.

Results and discussion

The selection of a suitable parameter was primarily focused on the highest possible drug yield in the given matrix. Firstly, a solution of methanol:McIlvaine buffer of pH 2.6:acetonitrile in the ratio of 2/5/18 (V/V/V) was selected as the most suitable for both the above and below ground part of the plant. The second optimized parameter - composition of the separating salts. Different results were obtained for the aboveground and the belowground part of the plant, depending on the extraction reagent. For the aboveground part, the separation salts in the composition of sodium sulfate with sodium chloride were more suitable and for the underground part of the plant, magnesium sulfate and sodium chloride. The last optimized parameter was the composition of dSPE cleaning sorbents. The best composition of dSPE cleaning sorbents (12.5mg DSC-18, 12.5mg PSA and 225 mg sodium sulfate) was the same for the above and below ground part of the plant.

The optimalized extraction method was applied to real samples of *D. carota*, which were collected after 49 and 84 days of cultivation under controlled conditions. Drug accumulation was higher for *D. carota* sampled after 49 days than for those sampled after 84 days. The drugs were likely to have degraded in the plant over the 84 days, to have undergone metabolism or to have been transformed into other forms, which could not be determined.

Conclusion

In this work, the QuEChERS method was optimized for carrot (lat. *Daucus carota*). Optimized method was applied to real samples. As a result, the extraction procedure for both the above and below ground part of the plant consisted of an extraction reagent with a composition of methanol:McIlvaine buffer pH 2.6:acetonitrile in a ratio of 2/5/18 (V/V/V), separation salts for the above ground part of the plant with a composition of sodium sulfate with sodium chloride and for the below ground part of the plant with a composition of magnesium sulfate and sodium chloride. The last parameter was the composition of dSPE cleaning sorbents, which was optimized to a composition of 12.5mg DSC-18, 12.5mg PSA and 225mg sodium sulfate. In real samples, only two drugs were detected after 84 days out of all the drugs studied due to their degradation.

Acknowledgements

This research was financially supported by the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic (Project No. FCH-S-24-8591)

References

[1] Seifrtová, M.; Nováková, L.; Lino, C.; Pena, A.; Solich, P. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *649* (2), 158–179. https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.07.031.
[2] Kim, L.; Lee, D.; Cho, H.-K.; Choi, S.-D. *Trends Environ. Anal. Chem.* **2019**, *22*, e00063. https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00063.
[3] Mitchell, S. https://www.eag.com/app-note/liquid-chromatography-tandem-mass-spectrometry-lc-ms-ms/.

HT-GC-FID metóda analýzy pančovadiel v esenciálnych olejoch

Michal Fulín[1], Jaroslav Blaško[1], Róbert Kubinec[1]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej chémie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

fulin1@uniba.sk

Esenciálne oleje sú prírodné materiály široko používané v mnohých oblastiach po celom svete a stali sa neoddeliteľnou súčasťou každodenného života. Zvyšujúci sa dopyt po esenciálnych olejoch má za následok nárast prípadov falšovania. Medzi najčastejšie formy falšovania patrí pridávanie tzv. pančovadiel, iných zvyčajne lacnejších éterických olejov, pridávanie rastlinných olejov alebo syntetických chemikálií. Esenciálne oleje predstavujú z pohľadu chemickej analýzy zmes stoviek látok s rôznymi vlastnosťami, čo do výraznej miery komplikuje výber metódy vhodnej na popis jednotlivých zložiek. Bolo publikovaných množstvo vedeckých prác, kde sa na analýzu spomínaných zmesí využívali najmä chromatografické metódy (GC-MS, LC-MS) a spektroskopické metódy (IČ, NMR). Najpopulárnejšou metódou analýzy esenciálnych olejov je GC-MS, pretože takéto oleje sa skladajú predovšetkým z prchavých látok, ktoré GC-MS dokáže spoľahlivo separovať a analyzovať [1,2].

Cieľom práce bolo vyvinúť analytickú metódu vhodnú na odhalenie pančovadiel pridávaných do esenciálnych olejov za účelom navýšenia ich objemu. Vybrané pančovadlá (rastlinné oleje, biely parafínový olej, tekuté polyetylénglykoly) vykazujú charakteristické chromatografické profily. Pri výbere a optimalizácii plynovochromatografických podmienok sme vychádzali z odlišných vlastností zložiek esenciálnych olejov a jednotlivých pančovadiel. Vzhľadom na túto odlišnosť a potenciálnej možnosti diskriminácie analytov v separačnom systéme sme sa rozhodli použiť priame dávkovanie na kolónu (COC - cool on columm).

Jednotlivé vzorky boli pripravené jednoduchým riedením na 10% roztoky do chloroformu. Merania sa uskutočnili na 6890N GC systéme za daných podmienok: COC dávkovanie, teplotný program od 60°C do 380 °C držanej 8 minút (s gradientom 12°C/min), kapilárna kolóna HP-1 s rozmermi 30m x 0,53 mm x 0,88µm, s prietokom vodíka ako nosného plynu 15,3 ml/min s rýchlosťou 110 cm/min, FID detektor (350 °C).

Za daných podmienok sme dokázali odseparovať zložky esenciálneho oleja a jednotlivé pančovadlá a získali sme charakteristické profily pre tieto nežiadúce aditíva. Na základe týchto analýz

sme schopní stanoviť prítomnosť pančovadiel na koncentračnej úrovni 20-0,08 % pre rastlinný olej, 20-0,625 % pre biely parafínový olej, 20-0,15 % pre polyetylénglykol.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s finančnou podporou projektov UK/43/2023, APVV-20-0317, APVV-21-0323, APVV-23-0234.

Literatúra
[1] Do,T.K.T; Hadji-Minaglou,F.; Antoniotti, S.; Fernandez, X. Trends in Analytical Chemistry. **2015**, 66, 146-157.
[2] Dubnicka, M.; Cromwell, B.; Levine, M. Current Analytical Chemistry. **2020**, 16, 1-5.

DETERMINATION OF HAZARDOUS ELEMENTS IN PET AND rPET MATERIALS USING ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Petra Kryštofová, Elena Souček, Renata Komendová

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Institute of Chemistry and Environmental Technology, Purkyňova 118

Petra.Krystofova@vut.cz

Introduction

The recycling of polyethylene terephthalate (PET) is crucial in the context of sustainability, particularly due to the increasing demand for reducing plastic consumption and introducing a circular economy. The European Union has set binding targets for the recycled PET (rPET) content in beverage bottles – by 2025, they must contain at least 25 % recycled material, and by 2030, up to 30 % [1]. However, repeated recycling of PET can lead to contamination of the material with hazardous elements, posing a potential health risk. Special attention is paid to Antimony, which is used in the form of Sb_2O_3 as a catalyst in PET production. Therefore, it is necessary to monitor and control the presence of Sb and other hazardous elements in these materials and their potential migrations into beverages. This abstract summarizes the analysis of these elements in PET and rPET materials, focusing on their concentration and the study of the effects of various factors on their release into different types of beverages [2; 3; 4].

Experimental Section

Samples of PET and rPET were analyzed using AAA (atomic absorption spectrometry), employing both flame (FAAS) and electrothermal atomization (ETAAS) techniques. Prior to analysis, the samples were subjected to complete decomposition concentrated sulfuric and nitric acid under microwave radiation. The concentration of selected hazardous elements such as Sb, Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni and Zn were monitored. The study also included the monitoring of antimony migration under various conditions, including changes in temperature, pH, and type of food simulant (citric acid, acetic acid, ethanol) [2; 3; 4].

Results and Discussion

The analysis of PET bottle samples available in the Czech Republic retail market showed the presence of hazardous elements in varying concentrations. The concentrations in the packaging material ranged from 160 to 266 mg/kg for Sb, from 11.0 to 20.2 mg/kg for Pb, and from 0.10 to 7.50 mg/kg for Cu. However, it should be noted that Sb was confirmed in 4 out of 15 purchased samples and Cu in 3 out of 15 samples. In other samples, the concentrations of hazardous elements were below the limit of detection (LOD) [2].

Further analyses included PET flakes samples, where the presence of Sb, Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, and Ni was monitored. The concentrations of Sb and Zn were determined by FAAS, while Pb, Cu, Cd, Cr, and Ni were determined by ETAAS. Migration tests were also conducted to study the release of Sb into food simulants. The results showed that the concentrations of all hazardous elements remained below the specific migration limits (SML) set by Commission Regulation (EU) No. 2020/1245 [5].

The study of the influence of various factors on the migration of antimony from PET flakes into food simulants (citric acid, acetic acid and ethanol) showed that temperature and pH had the greatest impact on Sb release rates [3].

The analysis of regranulate samples showed that, compared to PET flakes, the average Sb values in rPET materials were generally lower see Tab. 1. These finding indicate a decrease in Sb content in the regranulate samples. Migration tests conducted on rPET under the same conditions confirmed that Sb levels did not exceed the specific migration limits[4].

The color of PET and rPET samples also influenced the results, with darker samples showing a higher tendency for Sb migration compared to clear or lighter samples. These differences suggest that color may play a significant role in the release of hazardous elements, which should be considered in the production of packaging materials intended for the food industry.

Tab. 1: Concentration of antimony in PET and rPET materials

PET bottles [mg/kg]	PET flakes [mg/kg]	rPET [mg/kg]
160 - 266	227 - 328	87,6 - 218

Conclusion

The study confirmed that while the recycling process of PET may introduce slight variations in the concentration of hazardous elements in the material, the observed levels in rPET remain within safe limits for food contact applications. The average concentrations of Sb in rPET were generally lower than in PET flakes, suggesting that the recycling process does not necessarily result in the accumulation of antimony. Additionally, migration tests demonstrated that the release of Sb from rPET into food simulants remains below the specific migration limits (SML), affirming the safety of rPET for food packaging use.

Further research is recommended to continue optimizing recycling processes, with a focus on minimizing the presence of undesirable substances in rPET. This ongoing effort will help to ensure that recycled PET materials consistently meet safety standards, supporting the sustainable and safe use of recycled materials in the food industry.

Literature

[1] SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (EU) 2019/904 ze dne 5. června 2019 o omezení dopadu některých plastových výrobků na životní prostředí. In: . Úřední věstník Evropské unie, 2019. Dostupné také z: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019L0904&from=EN.

[2] KRYŠTOFOVÁ, Petra. Studium PET lahví z hlediska obsahu rizikových prvků [online].Brno, 2021 [cit. 2024-10-23] Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/130414. Bakalářská práce.

[3] KRYŠTOFOVÁ, Petra. Výzkum obsahu rizikových prvků v materiálu PET lahví [online]. Brno, 2023 [cit. 2024-10-23]. Dostupné z: : https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/146158. Diplomová práce.

[4] SOUČEK, Elena. Analýza rizikových kovů v rPET granulátu. [online].Brno, 2021 [cit. 2024-10-23] Dostupné z: https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156661. Diplomová práce.

[5] Nařízení Komise (EU) 2020/1245 ze dne 2. září 2020 o materiálech a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami. In: Úřední věstník Evropské unie, L 288. 2020. Dostupné také z: https://op.europa.eu/cs/publication-detail/-/publication/55eb5fee-edaf-11ea-991b-01aa75ed71a1.

Analýzy, modifikácie a ochrana polymérnych materiálov

Deformácia dokumentu v procese kopírovania

Barbora Dikošová, Michal Hatala

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

xdikosovab@stuba.sk

Úvod

Elektrofotografia patrí v súčasnosti medzi jednu z dvoch najrozšírenejších techník digitálnej tlače. S dokumentami kopírovanými na takomto type zariadení dochádzame do kontaktu denne, pričom deformácia kresby a znížená kvalita kópií je bežne sa vyskytujúcim javom. S touto technológiou sa stretávame už pri malých stolných tlačiarňach, cez tie kancelárske až po výkonné produkčné komerčné tlačové systémy. Základnú tlačovú jednotku tvorí fotovodivý valec, ktorý je pred tlačou kladne nabitý. Na tento valec zobrazovacia jednotka premietne obrátený obraz. Osvietené miesta strácajú svoj náboj a dôjde k ich vybitiu. Práškový toner so záporným nábojom je následne prenášaný na tlačové miesta. Po tlači prechádza papier s nánosom toneru do zapekacej časti kde je k papieru tepelne fixovaný. Z vytlačeného dokumentu je následne možné vytvoriť fotokópiu, teda vernú kópiu originálu. Kópia má za úlohu zachytiť presný vzhľad originálu, vrátane textu, obrázkov a daného rozloženia. Jej výsledná kvalita môže závisieť od použitých technológií, kvality originálu a iných faktorov [1].

Experimentálna časť

Pre účely tejto práce bol vytvorený vzorový vektorový dokument (obr. 1), využívajúci iba čierny kanál, z dôvodu zabezpečenia rovnakých štandardizovaných vstupných dát. Dokument obsahoval: pozitívne a negatívne linky – horizontálne, vertikálne a šikmé; pozitívny a negatívny text písma Times New Roman a Calibri; farebnú škálu; siemensovu hviezdu; súbor bodiek, kociek a hviezd. Dokument bol vytlačený a následne kopírovaný v počte 10 nasledujúcich kópií, na dvoch tlačiarňach: 1. Xerox B225 a 2. Canon C5235i**.** Hodnotila sa celková rozmerová deformácia strany dokumentu (merané pomocou pravítka), zmena plochy a výšky písmen (merané pomocou mikroskopu), hrúbka čiar (merané pomocou mikroskopu) a denzita (meraná pomocou spektrofotokolorimetra).

Obr. 1 Digitálna predloha – testovací obrazec

Výsledky a diskusia

Z meraní celkovej dĺžky a šírky vzorového obrazca je zrejmé, že u obidvoch zariadení dochádza v procese kopírovania k výrazným rozmerovým zmenám. Nárast dĺžky obrazu nebol ani v jednom prípade konštantný na pravej a ľavej strane motívu. V prípade meranej šírky sa testované zariadenia správali rozdielne, pričom v jednom prípade dochádzalo k zväčšeniu a v druhom k zmenšeniu šírky motívu. Meranie plochy a výšky písmen nám poskytlo taktiež rozdielne výsledky. Kým pri tlačiarni 1 dochádza k neustálemu nárastu plochy písmen a taktiež k nárastu výšky. Tlačiareň 2 vykazuje pokles plochy a veľmi kolísavú zmenu výšok. Toto správanie môžeme pripísať vypadávaniu kresby, ktoré je výraznejšie na okrajoch písmen. Pri použití tlačiarne 1 dochádzalo k zmene šírky tlačených čiar, o niečo viac sa tento trend prejavil na vertikálnych ako horizontálnych čiarach. V prípade tlačiarne 2 dochádzalo k zmene hrúbky čiar bez možnosti jednoznačne určiť trend. Denzita rastrových polí bola meraná v celom rozsahu šedej tónovej škály, pričom ako referencia sa bral najtmavší čierny bod. Pri tlačiarni 1 bola denzita hornej a dolnej škály počas celého experimentu približne rovnaká. Tlačiareň 2 vykazuje značnú zmenu, kým pri hornej šedej tónovej škále denzita rastie, pri dolnej škále postupom kópií denzita klesá.

Záver

Na základe vyhodnotenia jednotlivých sledovaných parametrov možno skonštatovať, že v prípade kopírovania dokumentu pomocou kancelárskej tlačiarne využívajúcej technológiu elektrofotografie dochádza k výrazným zmenám prenášanej obrazovej informácie. Celkové rozmery kopírovaného dokumentu, rovnako ako rozmery, prípadne plochy jednotlivých prvkov strany (grafické prvky, písmo) sa výrazne menili. Tieto zmeny mali zásadný vplyv na celkový vzhľad dokumentu, dochádzalo k nárastu reprodukovaných tónových hodnôt, strate detailov jemných línií a k zhoršeniu vyfarbenia spôsobenému postupným vypadávaním kresby.

V prípade vzájomného porovnania zmien obrazu u oboch testovaných tlačiarní nebol trend zmien rovnaký. Možno preto hovoriť o prístrojovo závislých zmenách. Rovnako možno skonštatovať, že sledované zmeny v reprodukcii neboli rovnaké v celej ploche obrazu.

Literatúra

[1] Pai, D. M.; Springett, B. E. Rev. Mod. Phys. **1993**, 65 (1), 163–211. DOI: 10.1103/RevModPhys.65.163.

Forenzná analýza novodobých dokumentov

Sofiia Ilina, Vladimír Dvonka

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

sofiiailina433@gmail.com

Úvod

V dnešnom svete zohrávajú dokumenty základnú úlohu v živote každého človeka. Dokazujú našu identitu, umožňujú prístup k vzdelaniu, zamestnaniu, zdravotnej starostlivosti a sociálnym dávkam [1]. S rastúcim významom dokumentov sa však rozširuje aj problém ich falšovania. Falošné dokumenty sa používajú na podvody, získavanie nezákonných výhod a vyhýbanie sa zodpovednosti. V tejto súvislosti sa ochrana dokumentov pred falšovaním stáva úlohou prvoradého významu.

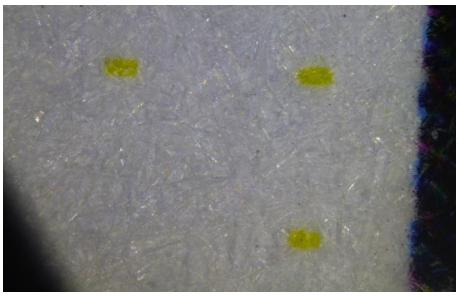
Moderné technológie tlače umožňujú zhotovovať originálne dokumenty s ochrannými prvkami, ktoré je mimoriadne ťažké napodobniť s cieľom falšovania. Vďaka znalostiam o jedinečných vlastnostiach dokumentov možno úspešne identifikovať falošné [2].

Cieľom tejto práce je forenzná analýza kópií originálnych dokumentov s využitím ich digitalizácie a obrazovej analýzy použitím digitálnej mikroskopie a skenovania s vysokým rozlíšením vo viditeľnej oblasti. Práca by mala poskytnúť informácie, na čo sa konkrétne sústrediť pri kontrole originality kópií úradných dokumentov, aby sa dalo overiť, či daná kópia dokumentu nebola napríklad dodatočne pozmenená.

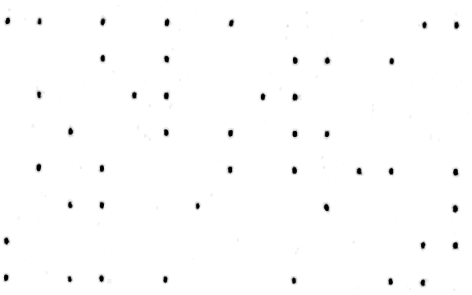
Experimentálna časť

V našej práci sme sa zaoberali deformáciou dokumentu spôsobenou jeho kopírovaním. Originálny dokument bol vytlačený na tlačiarni a následne sme vytvorili viacero kópií, čím sme sledovali, ako sa obraz mení s každým ďalším kopírovaním, pričom sme zistili, že výška obrazu sa zvýšila o 28 mm a šírka sa zmenšila o 5 mm.

V druhej časti sme sa snažili identifikovať najmenšie tlačené prvky, ktoré sa pri kopírovaní bez straty alebo len s minimálnymi stratami prenesú na kópiu. Boli vytvorené obrazce s rozlíšením 1200, 600, 300 ppi a tlačili sme ich na digitálnej tlačiarni elektrofotografickou tlačou. Iba v rozlíšení 2400 sa nám podarilo dostať veľmi detailný obraz. V podstate sme mali za úlohu simulovať steganografiu (žlté bodky) pomocou programu Photoshop, ale pri skúmaní pod mikroskopom boli zaznamenané ďalšie žlté bodky (obr. 1), ktoré sa nachádzali na rôznych miestach a vytvárali jeden všeobecný vzor, pri čiernobielom obrázku boli tieto bodky lepšie viditeľné, a tak sme mohli vzor identifikovať (obr. 2), čo veľmi pripomínalo steganografiu. Plocha týchto bodiek bola 28000 – 30000 μm^2. Ich šírka, resp. výška je približne 191 – 198 μm. Následne bol steganografický záznam rozdelený na samotné stĺpce a riadky. Pri počítaní v štvrtom stĺpci nesedeli čísla, vychádzalo viac ako 80, čo nie je možné pri označovaní času. Z tohto dôvodu sa nám steganografiu nepodarilo vyriešiť.



Obr. 1 Žlté bodky



Obr. 2 Odfotená steganografia z obrázku

Okrem toho sme skúmali vplyv deformácie na menšie súčasti dokumentu, ktoré sme reprezentovali rôznymi hrubými linkami orientovanými horizontálne a vertikálne. Počas experimentu sme vyhotovili 20 kópií dokumentu a porovnali sme originálny dokument s každou druhou kópiou, aby sme identifikovali rozdiely medzi týmito verziami a 20. kópiou.
Pri tenkých 0,25 bodových linkách sme pozorovali, že hodnoty šírky linky majú tendenciu rásť s počtom kópií. Tento trend je obzvlášť výrazný pri vertikálnych linkách. Na druhej strane, hrubé linky sa pri kopírovaní voči originálu vytlačenému na laserovej tlačiarni zmenšujú. Zistená klesajúca závislosť je opäť najvýraznejšia pri vertikálnych linkách, zatiaľ čo pri horizontálnych linkách sa zmienky o zmenšení šírky týkajú len prvých dvoch kópií.

Zaver

Zistili sme, že dosiahnutie dostatočnej detailnosti je možné len pri vyšších rozlíšeniach. Pri analýze vzorov pod mikroskopom sme objavili ďalšie bodky, ktoré vytvárali nový vzor, avšak výsledný steganografický záznam bol nepresný, čo sa prejavilo v nesprávnych údajoch pri počítaní stĺpcov a riadkov. Na základe týchto zistení doporučujeme konzultáciu s výrobcom tlačiarne, aby sme preskúmali nové metódy a technológie na zlepšenie reprodukcie steganografie.

Takže bolo zistených niekoľko dôvodov, prečo sa linky nekopírujú rovnomerne, či už by sa mali postupne rozširovať alebo zužovať. Jedným z faktorov môže byť už spomínaná stopa lasera, ktorá vykresľuje tlačený obraz na zobrazovacom valci laserovej tlačiarne. Stopa lasera pri vykresľovaní presnej horizontálnej línie lepšie reprodukuje túto linku, pričom jej šírka zostáva rovnaká po celej dĺžke. Naproti tomu pri kopírovaní šikmej linky môže dôjsť k deformácii časti kopírovaného obrazu, čo môže spôsobiť jeho zväčšenie alebo zmenšenie.

Literatúra

[1] Trestný zákon Ruskej federácie článok 327. Falšovanie, výroba alebo obeh falošných dokumentov, štátnych vyznamenaní, pečiatok, pečatí alebo tlačív. https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_10699/eb1160e707f86680589d651351beda77dbbde1f5/ (accessed 2024-10-30).

[2] Spôsoby ochrany bankoviek a foriem cenných papierov: metodika overovania. https://www.icpress.ru/news/19787/ (accessed 2024-10-30).

Povrchová aktivácia 3D tlačených uhlíkových elektród využiteľných v elektrochemickej analýze

Katarína Gregová

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

katarina_gregova@stuba.sk

Úvod

Technológia FDM (fused deposition modeling) sa radí medzi aditívne technológie s veľkým významom v oblasti produkcie polymérnych tlačených objektov. Množstvo výhod FDM technológie robia túto 3D tlačovú techniku vhodnou na výrobu 3D tlačených senzorov. Na ich produkciu sa využívajú vodivé polymérne filamenty [1].

Medzi nosné a stavebné materiály 3D tlačených senzorov patrí aj kyselina polymliečna (PLA). PLA je termoplastickým biodegradovateľným polymérom s pôvodom z obnoviteľných zdrojov. Ako vodivé častice a nanoplnivá sa aplikujú uhlíkové nanočastice, napr. sadze, grafén alebo uhlíkové nanorúrky. Za účelom zlepšenia elektrochemických vlastností 3D tlačených uhlíkových elektród sa realizuje aktivácia povrchu. K dnešnému dňu existuje viacero metód, akými je možné aktiváciu uskutočniť. Patria sem fyzikálne, chemické, elektrochemické a mechanické spôsoby aktivácie [2].

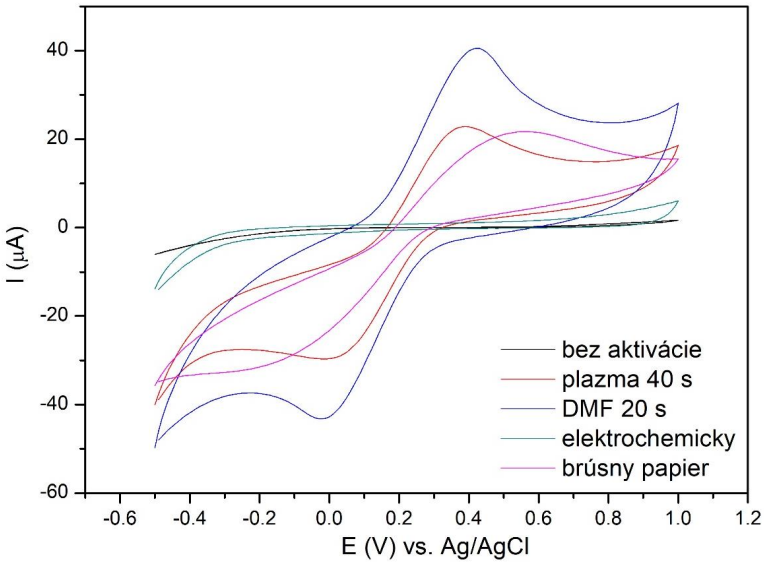
Práca bola zameraná na skúmanie a porovnanie vplyvu viacerých metód povrchovej aktivácie 3D tlačených uhlíkových elektród využiteľných v elektrochemickej analýze.

Experimentálna časť

Elektródy boli zhotovené technológiou 3D tlače, na ktorú bol použitý komerčný vodivý filament (Protopasta Composite Conductive PLA) obsahujúci sadze dispergované v matrici kyseliny polymliečnej. Plazmová aktivácia bola realizovaná prostredníctvom atmosférickej nízko-teplotnej plazmy s difúznym koplanárnym povrchovým bariérovým výbojom (DCSBD) pôsobením výboja v trvaní 40 s. Pre porovnanie boli uskutočnené tri ďalšie spôsoby aktivácie elektród. Bola zrealizovaná štandardná chemická aktivácia ponorením elektród do N,N-dimetylformamidu (DMF) po dobu 20 s. Elektródy boli taktiež podrobené elektrochemickej aktivácii pôsobením konštantného potenciálu 2 V po dobu 1200 s v prostredí fosfátového pufra. Pri tretej metóde bol povrch elektród bol opracovaný mechanicky brúsnym papierom so zrnitosťou 180 po dobu 20 s. Cyklická voltampérometria (CV) bola meraná trojelektródovým systémom, v ktorom 3D tlačená uhlíková elektróda figurovala ako pracovná. Meranie CV bolo uskutočnené v prostredí $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$.

Výsledky a diskusia

Meraním cyklickej voltampérometrie aplikáciou potenciálu boli získané hodnoty píkových prúdov a veľkosť separačného potenciálu (obr. 1). Elektróda bez aktivácie povrchu nevykazovala odozvu, rovnako ako aj elektrochemicky aktivovaná elektróda. Efektívnejšia metóda bola povrchová aktivácia mechanicky brúsnym papierom. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté chemickou aktiváciou prostredníctvom DMF a plazmovou úpravou povrchu.



Obr. 1 Cyklické voltampérogramy 3D tlačených uhlíkových elektród v prostredí $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ bez aktivácie a aktivovaných plazmou, chemicky, elektrochemicky a mechanicky

Záver

Aktiváciou povrchu 3D tlačených uhlíkových elektród je možné dosiahnuť zlepšenie elektrochemických vlastností. Aktivácia je realizovateľná viacerými metódami. Výsledky meraní cyklickej voltampérometrie poukazujú na efektívnosť chemickej aktivácie využívajúcej DMF a plazmovej úpravy. Ich výhodou je rýchlosť metódy, avšak chemická aktivácia produkuje toxický odpad, zatiaľ čo plazmová úprava nevyžaduje použitie toxických chemikálií a s jej pomocou je možné dosiahnuť porovnateľné výsledky so štandardnými metódami.

Literatúra

[1] Dudek, P. Archives of Metallurgy and Materials. **2013**, 58 (4), 1415–1418. DOI: 10.2478/amm-2013-0186.

[2] Kalinke, C. et al. Analyst. **2020**, 145 (4), 1207–1218. DOI: 10.1039/c9an01926j.

Výskyt arzénu v častiach knižnej väzby v zbierkach Univerzitnej knižnice v Bratislave

Alexandra Mruškovičová[1], Radka Zajíčková Benžová[2], Katarína Kučíková[1]

[1]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

[2]Univerzitná knižnica v Bratislave, Oddelenie reštaurovania dokumentov, Michalská 1, 814 17 Bratislava, Slovenská republika

xmruskovicova@stuba.sk

Úvod

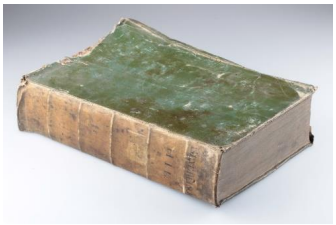
Informovanosť v súvislosti s ochranou zdravia a dodržiavaním bezpečnosti pri práci je v oblasti chemicko-technologického prieskumu a reštaurovania zbierkových predmetov relatívne vysoká. V prípade iných profesií, kde taktiež dochádza k častej manipulácii s takýmito objektami, sa však často sústreďuje pozornosť viac na ochranu samotných objektov (napríklad používaním bavlnených rukavíc) než na bezpečnosť pracovníkov. Podnetom pre tento príspevok boli informácie o projekte *Poison Books Project* [1], zameranom predovšetkým na analýzu farebných vrstiev vyskytujúcich sa v knižných väzbách z obdobia 19. storočia. V súvislosti s podozrením na prítomnosť arzénu na niektorých knižných väzbách reštaurovaných na pracovisku Oddelenia reštaurovania dokumentov Univerzitnej knižnice v Bratislave (ďalej len ORD UKB) sme boli prizvaní k analýze týchto zbierkových predmetov. Analýzy prvkového zloženia prebehli na vybraných knihách z fondu Jezuitskej knižnice, ktorého systematické ošetrenie prebieha už od roku 2018 aj v rámci vedecko-výskumnej činnosti ORD UKB.

Experimentálna časť

Pri prieskume fyzického stavu po prevzatí časti fondu na reštaurovanie sa na pracovisku ORD UKB do centra pozornosti dostalo 8 takmer identických (líšia sa hrúbkou knižného bloku) celopergamenových väzieb s pokryvom zelenej farby, ktorý sa na predošlých reštaurovaných knihách nenachádzal. Na základe informácií z článkov venovaných projektu *Poison Books Project* [1], ale predovšetkým pri porovnaní ich fotodokumentácie, resp. farebnosti skúmaných objektov s odtieňom zelenej na zbierke z Univerzitnej knižnice v Bratislave (ďalej len UKB), vznikla domnienka, že by farba mohla obsahovať arzén.

Všetkých 8 skúmaných kníh malo rovnakú signatúru 17.AB.311, a z tohto dôvodu sú označené aj písmenami abecedy (A – H) (obr. 1). Na každej z týchto kníh boli vykonané merania na troch miestach, a to na pokryve prednej dosky, na chrbte a na oriezke danej knihy. Okrem toho boli odobraté vzorky z pokryvu dosiek knihy 17.AB.311 – B a z poryvu chrbta a dosiek knihy 17.AB.311 - G, z dôvodu podrobnejšieho skúmania obsahu arzénu, prípadne iných prvkov, ktoré neskôr prebiehalo na pracovisku Fakulty chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave (ďalej len FCHPT STU).

Röntgenová fluorescenčná spektroskopia (XRF) predstavuje reprezentatívny výsledok prítomných prvkov v mieste merania. Meranie sa uskutočnilo pomocou prenosného XRF prístroja od firmy Skyray Instruments s počtom skenov 30 v „solid mode“ (obr. 2).



Obr. 1 Kniha 17.AB.311 - C

Obr. 2 Meranie pomocou XRF spektrometra

Výsledky a diskusia

Na všetkých analyzovaných knihách sa potvrdila prítomnosť arzénu pomocou prenosného XRF prístroja. Pri analýze odobratých vzoriek pomocou stolového prístroja sa arzén nepodarilo identifikovať vo vzorke označenej ako „2“, ktorá bola odobratá z obalu knihy 17.AB.311 - G. Môže to byť spôsobené miestom merania na vzorke, ktoré je veľmi malé, a tým pádom sa v danom mieste arzén neidentifikoval. Identifikácia konkrétnych pigmentov pomocou stolového prístroja Thermo ScientificTM ARL QUANT'X EDXRF Analyser bude predmetom ďalšieho skúmania. Medzi ďalšie možnosti identifikácie patria už spomínané nedeštruktívne komplementárne analýzy ako röntgenová fluorescenčná analýza, Ramanova spektroskopia, či infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR). Tieto analytické metódy môžu okrem identifikácie pigmentu zabezpečiť aj identifikáciu rozsahu degradácie (oxidácie), resp. stupňa toxicity [2].

Diskutované boli aj možné dopady na zdravie. Vzhľadom nato, že vlákna textilných pokryvov kníh alebo iné materiály na knižných väzbách neboli parížskou zelenou priamo farbené, ale farba bola dodatočne povrchovo nanášaná, sú tieto farebné vrstvy relatívne náchylné na mechanické odieranie. Nedá sa s určitosťou povedať, aký rozsah kontaktu s takýmito knihami bude mať negatívne dopady na zdravie, preto je dôležité vyhýbať sa priamemu kontaktu s kožou, vdychovaniu alebo konzumácii týchto farieb [3]. Zároveň je však potrebné dodať, že na to, aby sa toxicita prejavila na koži kontaktom, by kontakt s knihami musel byť dlhodobý a opakovaný. Riziko predstavuje najmä potenciálny transfer do úst, nosa alebo očí prostredníctvom kontaminovaných rúk.

Záver

V rámci doterajšieho skúmania bola potvrdená prítomnosť arzénu pri všetkých 8 testovaných knihách z fondu UKB. Existuje predpoklad, že množstvo toxických kníh, obsahujúcich pigmenty na báze arzénu či iných nebezpečných prvkov, je oveľa vyššie. V ďalšej fáze projektu sa preto bude ORD UKB zameriavať na podrobnejšiu identifikáciu pigmentov v spolupráci s FCHPT STU, možnosti identifikácie v rámci reštaurátorskej praxe a vzdelávanie pracovníkov UKB formou interných prednášok.

Literatúra

[1] Poison Book Project. https://sites.udel.edu/poisonbookproject/ (accessed 2024-10-21).

[2] Delbey, T. et al. Herit. Sci. **2019**, 7, 91. DOI: 10.1186/s40494-019-0334-2.

[3] Tedone, M.; Grayburn R. Book and Paper Group Annual. **2020**, 39, 108-113.

Reštaurovanie druhého vydania *Biblij Czeské* z roku 1537

Adriana Sabolová

Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování,
Jiráskova 3, 570 01 Litomyšl, Česká republika

adkasabolova@gmail.com

Predmetom reštaurátorského zásahu bolo druhé vydanie s názvom *Biblij Czeská*, ktorá sa zvykne, po jej autorovi Pavlovi Severinovi z Kapí Hory, nazývať tiež ako Biblia Severinova. Stará tlač mala celousňovú väzbu s lepenkovými knižnými doskami a chrbátnikom. Na základe nie len knihárskeho spracovania, ale aj iných znakov sa zistilo, že sa jedná o preväzbu z konca 18. alebo začiatku 19. storočia. Táto informácia bola následne upresnená a potvrdená vďaka filigránu na podlepe titulného listu, ktorý sa začal objavovať od roku 1796, a chrbtového prelepu, ktorého dve vrstvy pochádzajú pravdepodobne z roku 1836 a z roku 1834.

Objekt sa nachádzal v havarijnom stave, čo bolo zrejmé už pri jeho prevzatí. Kniha už neplnila naďalej svoju funkčnosť, a to hlavne kvôli poškodeniu organizmu šitia, čo viedlo k rozvoľneniu jednotlivých zložiek na dvojlisty až jednolisty. V knihe sa nachádzalo niekoľko dobových opráv, vrátane lepiacej pásky. Predsádky knižného bloku boli v mieste drážky natrhnuté tak, že by neopatrná manipulácia mohla spôsobiť oddelenie knižnej väzby od knižného bloku. Cieľom reštaurátorského zásahu bolo navrátenie funkčnosti objektu a ošetrenie všetkých materiálov nachádzajúcich sa na knihe, s úsilím zachovať čo najviac dochovaných prvkov.

Počiatočným krokom bol prieskum objektu, vrátane vykonania vstupných analýz, ktoré viedli k analyzovaniu poškodenia, definícií rizík a k vytvoreniu reštaurátorského zámeru. Pred demontovaním knižného bloku bolo prevedené vlastné očíslovanie listov mäkkou grafitovou ceruzkou, a následne boli očistené od nečistôt všetky časti knihy suchou, a prípadne aj mokrou cestou. Na už spomínaných lepiacich páskach sa vykonala infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou. Na základe jej výsledku sa vykonali skúšky na účinnosť rozpúšťadiel, z ktorých vyplynulo, že najúčinnejšie bude použitie acetónu. Pomocou neho bolo odstránené nie len adhezívum, ale aj hnedé stopy, ktoré lepiaca páska na papieri zanechala. Postup mokrého čistenia bol prevedený aj na kolorovaných ilustráciách vo forme vodno-etanolového kúpeľa, ktorý bol vybraný na základe výsledkov neinvazívnej röntgenofluorescenčnej analýzy. Mokrému čisteniu predchádzalo dočasné fixovanie žltej farby cyklododekanom v spreji, z dôvodu jej reagovania krvácaním vo vlhkom prostredí.

V nutnej miere boli doplnené straty papierovej podložky, lepenkových častí a usňového pokryvu. Knižný blok bol ušitý na základe zdokumentovanej schémy šitia, čo malo viesť k čo najvernejšej rekonštrukcii takmer nedochovaného organizmu šitia. Reštaurovanie knižného bloku bolo zavŕšené zaglejením a zaoblením. Pri zaobľovaní sa taktiež nasadili knižné dosky a väzba bola opätovne pokrytá pôvodným pokryvom. Nakoniec boli adjustované fragmenty, pre ktoré bol, spolu so zreštaurovaným objektom, vyhotovený Phase-box s krčkom. Reštaurátorský zásah splnil všetky ciele stanovené pred jeho započatím. Knihe bola navrátená funkčnosť, kompaktnosť a navrátila sa väčšina pôvodných prvkov.

Komplexný reštaurátorský zásah na tomto objekte, bol prevedený v rámci zadania bakalárskej práce v akademickom roku 2023/2024 pod vedením MgA. Ivana Kopáčika, DiS.

Literatúra

Sabolová, A. Komplexné reštaurovanie druhého vydania Biblij Cžeské z roku 1537. Bakalárska práca. Litomyšl: Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, **2024**.

Ďurovič, M. et al. Restaurování a konzervování archiválií a knih. Nakladatelství Paseka: Praha, **2002**. ISBN 80-7185-383-6.

Zikl, O. Podoby a proměny rukodělné knižní vazby v zemích Koruny české od poloviny 19. století do konce první světové války. Diplomová práca. Litomyšl: Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, **2023**.

Sledovanie stupňa degradácie plastov v objektoch kultúrneho dedičstva pomocou degradačných indexov

Martina Anna Mrkvicová, Petra Urbanová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, 81237 Bratislava, Slovenská republika

martina.mrkvicova@stuba.sk

Počet objektov z plastov v pamäťových a zbierkových inštitúciách neustále narastá a s touto skutočnosťou súvisia viaceré problémy. Plasty degradujú rýchlejšie ako tradičné materiály a ich degradácia je charakteristická dlhou indukčnou dobou bez vizuálnych zmien. Z hľadiska nastavenia preventívnej ochrany či prípadného konzervátorského zásahu je potrebná metodika, ktorá poskytne objektívne informácie o stave objektu ohľadom degradačných zmien počas starnutia. Keďže pri objektoch dedičstva ide o originálne historické a umelecké artefakty je vhodné, aby išlo o nedeštruktívne metódy analýzy, ako je napríklad FTIR spektroskopia.

Experimentálna časť bola zameraná na vytvorenie modelovej zbierky plastov tvorenej piatimi druhmi plastov, a to polyetylénom (PE), polypropylénom (PP), polystyrénom (PS), polymetylmetakrylátom (PMMA) a polyvinylchloridom (PVC), ktorá bola následne vystavená urýchlenému starnutiu pri 80 °C. Na sledovanie zmien bola použitá FTIR spektroskopia, pričom degradačné zmeny boli kvantitatívne vyhodnotené pomocou degradačných indexov a zmien v charakteristických absorpčných pásoch. Vzhľadom na rôznorodosť objektov dedičstva z plastov sme porovnali spektrá zaznamenané pomocou ATR FTIR spektroskopie a pomocou reflexnej FTIR spektroskopie s nástavcom ConservatIR.

Síce k vizuálnym zmenám následkom starnutia vo vzorkách nedošlo, no v prípade spektrálnych charakteristík boli pozorované zmeny spôsobené degradačnými procesmi. K najvýznamnejším zmenám došlo v prípade PE pri sledovaní karbonylového indexu. Naopak, ako najstabilnejší druh plastu sa ukázal PMMA. Získané degradačné indexy modelových vzoriek sme následne porovnali s reálnymi vzorkami zo Slovenskej národnej galérie a Slovenského centra dizajnu. Cieľom bolo nájsť korelácie medzi výsledkami analýzy modelových vzoriek a reálnych objektov a preskúmať možnosti hodnotenia stavu reálnych objektov/originálnych výtvarných diel na základe FTIR spektroskopie a sledovania degradačných indexov.

Získané výsledky ukazujú, že k degradácii plastov dochádza skôr, ako sa prejavia vizuálne zmeny. Analýza a kvantifikácia vykonaná na základe nedeštruktívnych spektrálnych meraní poskytuje informácie o zmenách aj ich trendoch počas starnutia. Hodnotenia stupňa degradácie prostredníctvom vhodne zvolených indexov degradácie pre daný plast je po spracovaní a doplnení ďalších údajov možné využiť ako kalibračný rad na hodnotenie stupňa degradácie. Tieto závery si však vyžadujú ďalšie experimenty a prehĺbenie štúdia problematiky.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou projektu grant APVV-20-0410 Ochrana a konzervovanie novodobých objektov kultúrneho dedičstva s obsahom plastov.

Literatúra

Urbanová, P. et al. Materiálový prieskum novodobých zbierok výtvarného umenia zameraný na syntetické polymérne materiály. Literárna rešerš, Slovenská technická univerzita v Bratislave, **2021**.

Mrkvicová, M.A. Štúdium a charakterizácia príčin a prejavov degradácie plastov v historických a umeleckých predmetoch. Diplomová práca, Slovenská technická univerzita v Bratislave, **2024**.

FTIR AND RAMAN SPECTROSCOPY ANALYSES OF PVC-P AFTER PLASMA EXPOSURE

Dominika Smatanová, Radko Tiňo

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Institute of Natural and Synthetic Polymers, Department of Wood, Pulp and Paper, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

dominika.smatanova@stuba.sk

Introduction

Organic materials, and polymers deteriorate faster than inorganic ones, although there are great variations in the speed of decay of polymer materials [1]. Synthetic polymeric material´s structure, is changed due to chemical and physical ageing [2]. Degradation of synthetic polymers is manifested as discolouration, increase of fragility, and serious structural defects [3]. Microorganisms are another factor playing role in deterioration of synthetic polymers [4]. Main types of damage caused by microorganism are formation of biofilm, increased leaching of additives and monomers, production of metabolites such as acids, and enzymes, physical deterioration, accumulation of water and pigment exclusion [5]. Low-temperature plasma represents novel promising technique in field of cultural heritage [6]. Since microorganisms are exposed plasma to discharge at room temperature, this method can be applied also and especially for heat-sensitive materials, such as above-mentioned polymers [7]. The aim of this study was to examine negative impacts of low-temperature plasma on structure of plasticized poly (vinyl chloride) (PVC-P).

Experimental

The PVC-P model samples (2 x 2 cm) were composed of suspension poly (vinyl chloride), dioctyl phthalate as plasticizer (40 wt%) and calcium and zinc stearate as thermal stabiliser in a ratio of 1 to 1 (3.8 wt%). Set of 20 samples was analysed by ATR-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and optical microscopy. The controlled plasma parameters were time of plasma exposure (60 – 900 s), frequency (500 – 2000 Hz), and energy (0.10 – 1.24 J/s), with a constant flow of air (6 l/min) with 70 % humidity and voltage set at 155 V. The design of experiment (DoE) model was used for statistical evaluation of role of individual parameters. Each sample was analysed by ATR-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and optical microscopy before plasma treatment, and after 1, and 3 months.

Results

It was confirmed that after plasma treatment within the whole range of tested conditions there were not observed any visual changes on PVC-P samples by means of visual examination as well as by optical microscopy. Spectroscopic analyses confirmed modification of sample after plasma exposure, although changes of intensities for peaks characteristic for C-Cl bonds (suggesting the dichlorination) and C=O groups of plasticizers were not of statistical significance. There are also no significant differences between intensities of mentioned peaks in spectra measured 1 and 3 months after plasma treatment. When comparing spectra of directly and indirectly exposed

surfaces of samples to plasma, it was found that both sides of sample were modified, again measured changes had no statistical significance for most of these samples. These results support potential application for low-temperature plasma sterilization in field of cultural heritage. To confirm these results, it is necessary to repeat the experiment on larger samples and to observe the ageing of the exposed sample.

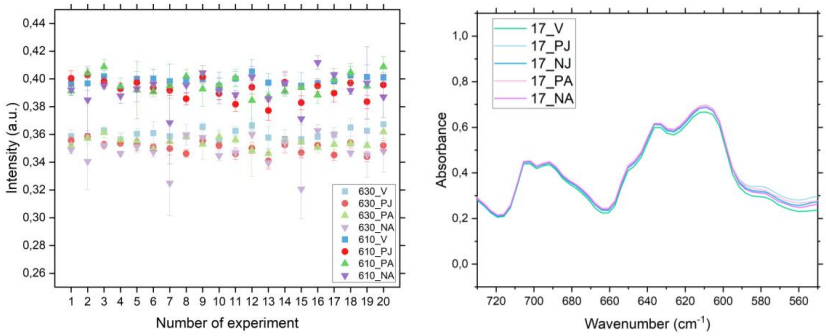


Fig 1 and 2: Intensities for peaks at 610 and 630 cm^{-1} for C-Cl bond and example of FTIR-spectra for sample 17 (parameters: 480 s, 0,67 J, 1250 Hz). V stands for sample before plasma exposure, PJ/PA stands for directly exposed sample site after 1 and 3 months, NJ/NA for indirectly exposed sites after 1 and 3 months., respectively.

Conclusion

It was confirmed that low-temperature plasma modifies exposed PVC-P sample, however these changes are minimal and negligible from the point of view of PVC-P stability. For a definitive evaluation of plasma as a suitable method in treatment of plastic cultural heritage, it is still necessary to extend the experiments and observe its effect on the aging of PVC-P and on sterilization efficiency.

Acknowledgements

This study was funded by the Slovak Research and Devolepment Agency under contract No. APVV-20-0410, project PolArt.

Literature

[1] Waentig, F. Plastics in Art: A Study from the Conservation Point of View. Petersberg: Imhof, **2008**.

[2] Blümich, B. Angew. Chem. **2018**, 130, 7114-7129.

[3] Rodriguez-Mella, Y.; López-Morán, T.; López-Quintela, M. A.; Lazzari, M.; Polym. Degrad. Stab. **2014**, 107, 277–284.

[4] Francesca, C.; Claudia, S.; Appl. Environ. Microbiol. **2008**, 74 (3), 564–569.

[5] Flemming, H. C.;. Polym. Degrad. Stab. **1998**, 59 (1–3), 309–315.

[6] Jiao, R.; Sun, F.; Zeng, S.; Li, J.; J. Cult. Herit. **2023**, 63, 240–248.

[7] Adler, S.; Scherrer, M.; Daschner, F. D. J. Infect. Dis. **1998**, 40 (2), 125–134.

Štúdium vzájomného ovplyvňovania sa mäkčeného polyvinylchloridu a celulózového nosiča

Lucia Mencáková, Simona Klempová

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

lucia.mencakova@stuba.sk

Úvod

Počiatky moderného a súčasného umenia sú datované do druhej polovice 20. storočia a vystihuje ho dynamika, rozporuplnosť a rozmanitosť v každom smere – či už z hľadiska prezentovaných konceptov, tém odzrkadľujúcich neustále napredujúci vývoj ľudskej spoločnosti, formy prevedenia alebo materiálovej podstaty. S materiálovou rozmanitosťou súvisí aj problematika prameniaca z použitia materiálov, ktoré navzájom nemusia byť kompatibilné, t. z. môžu nepriaznivo vplývať na svoju životnosť a prispievať k urýchľovaniu degradácie objektov zložených z takýchto materiálov. Zvlášť citlivou kombináciou môže byť systém obsahujúci semi-syntetický resp. syntetický plast a prírodný polymérny materiál. O koexistencii týchto dvoch typov polymérnych materiálov vypovedajú materiálové prieskumy fondových a pamäťových inštitúcii, pričom nemusí nevyhnutne ísť len o prípady, kedy sa tieto dva typy materiálov vyskytujú v rámci jedného objektu, ale taktiež ide o uskladnenie objektov tvorených týmito polymérnymi materiálmi v spoločných priestoroch depozitára. Takéto objekty majú obmedzenú životnosť a v zmysle uchovania historických artefaktov pre budúce generácie je nevyhnutné sa venovať štúdiu stability objektov s obsahom prírodných materiálov a semi-syntetických resp. syntetických polymérnych materiálov. Takým príkladom kombinácie nekompatibilných materiálov je celulózový materiál v prítomnosti mäkčeného polyvinylchloridu (PVC-P) [1 – 5].

Experimentálna časť

Za účelom prehĺbenia znalosti ohľadom vzájomného ovplyvňovania sa PVC-P a celulózového nosiča sme vytvorili tri modelové systémy – dva jednozložkové (PVC-P a Whatman papier) a jeden dvojzložkový (PVC-P + Whatman papier), v ktorom bol zabezpečený priamy kontakt obidvoch materiálov. Predstaviteľom materiálov na báze celulózy bol Whatman papier obsahujúci celulózu s vysokým podielom čistoty a bez pridaných aditív (filtračný, chromatografický papier Cytvia's Whatman™ 1001-929 Grade 1 Qualitative Filter Paper, veľkosť pórov: 11 µm, plošná hmotnosť: 87 g/m^2; Cytvia, Marlborough, MA, USA). Modelové vzorky PVC-P boli pripravené zo zmesi suspenzného polyvinylchloridu (Spolana, Neratovice, CZ), dioktylftalátu s funkciou zmäkčovadla s koncentráciou 35 hm. % vzhľadom na množstvo polyvinylchloridu (TCI, Tokyo, JP) a stearanu vápenato-zinočnatého (1:1) ako tepelného stabilizátora s koncentráciou 3,8 hm. % vzhľadom ku polyvinylchloridu (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA).

Všetky modelové systémy boli vystavené urýchlenému tepelnému starnutiu v sklenených fľašiach s PTFE tesnením pri teplote 90 °C v rozpätí 0/5/10/15/25/30/35 dní. Zmeny vo vlastnostiach modelových vzoriek boli sledované pomocou ATR-FTIR spektroskopie, a v prípade celulózového materiálu aj pomocou viskozimetrie doplnenej o meranie povrchového pH.

Výsledky a diskusia

Namerané spektrálne dáta poukazujú na to, že prítomnosť celulózového materiálu urýchlila migráciu zmäkčovadla a tepelného stabilizátora zo štruktúry PVC-P. Dané tvrdenie môžeme podložiť výsledkami z ATR-FTIR spektier modelových vzoriek Whatman papiera, kde pozorujeme prítomnosť absorpčných pásov, ktoré boli priradené tepelnému stabilizátoru (2916 cm^{-1}, 2848 cm^{-1}, 1538 cm^{-1}) a ftalátovému zmäkčovadlu (1729 cm^{-1}, 1577 cm^{-1}, 1457 cm^{-1}, 1398 cm^{-1}) použitých pri príprave vzoriek PVC-P. V prípade sledovania zmien intenzity absorpčného pásu prislúchajúcemu C=O valenčnej vibrácii v O=C−O v štruktúre zmäkčovadla sme zaznamenali výrazný pokles intenzity pásu na úrovni 60 % oproti jednozložkovému systému PVC-P. Na základe toho vieme uvažovať o jeho migrácii, prípadne strate, ktorá ovplyvnila intenzitu tohto pásu. Migrácia aditív podnietila rýchlejší priebeh procesu dehydrochlorácie PVC-P v porovnaní s jednozložkovým systémom, čo je viditeľné na výraznom poklese intenzity absorpčných pásov valenčnej vibrácie väzby C-Cl (634 cm^{-1}, 609 cm^{-1}). Možný priebeh dehydrochlorácie PVC-P podporili aj výsledky stanovenia limitného viskozitného čísla celulózy, kde v zmiešanom systéme nastala rýchlejšia depolymerizácia celulózy vo Whatman papieri. Rovnaký účinok sa ukázal aj pri hodnotách povrchového pH papiera, ktoré so zvyšujúcim sa počtom dní urýchleného tepelného starnutia rýchlejšie klesajú v porovnaní s jednozložkovým systémom.

Záver

Na záver možno konštatovať, že napriek malígnej povahe PVC-P nepozorujeme len jednostranný destabilizačný účinok PVC-P na celulózový materiál, ale vzájomné negatívne ovplyvňovanie sa oboch uvažovaných materiálov počas ich starnutia. Rovnako, ako PVC-P urýchľuje degradáciu celulózového materiálu, tak aj celulózový materiál skracuje životnosť PVC-P. Možno predpokladať, že Whatman papier vyvolal výraznejšie zmeny vlastností PVC-P v dôsledku jeho vyššej absorpčnej kapacity, čo spôsobilo rýchlejší úbytok zmäkčovadla zo štruktúry PVC-P, podporilo migráciu tepelného stabilizátora, a to následne viedlo ku rýchlejšej dehydrochlorácii polyvinylchloridu.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV-20-0410, Ochrana a konzervovanie novodobých objektov kultúrneho dedičstva s obsahom plastov PolArt.

Literatúra

[1] Curran, K.; Možir, A.; Underhill, M.; Gibson, L. T.; Fearn, T.; Strlič, M. Polym. Degrad. Stab. **2014**, 107, 294-306.

[2] Ďurovič, M. et al. Restaurování a konzervování archiválií a knih. Nakladatelství Paseka: Praha, Litomyšl, **2002**. ISBN 80-7185-383-6.

[3] Klempová, S. Vplyv vonkajších faktorov na degradáciu polymérnych materiálov zastúpených v zbierkach moderného a súčasného umenia. Diplomová práca, Slovenská technická univerzita v Bratislave, **2022**.

[4] Mencáková, L. Štúdium malígnosti materiálov zastúpených v zbierkach moderného a súčasného umenia. Diplomová práca, Slovenská technická univerzita v Bratislave, **2024**.

[5] Shashoua, Y. Conservation of Plastics: materials science, degradation and preservation. Elsevier Ltd.: Oxford, **2008**. ISBN 978-0-7506-6495-0.

Anorganická chémia

Využití MX_2 solí (M^{II} = Mn, Co, Ni, Cu) pro zavedení pyridiniové funkční skupiny na 2-hydroxy benzaldehydy

J. Brázdová, O.F. Fellner, I. Nemec

Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, 12, 17. listopadu 1192, 779 00 Olomouc

jana.brazdova01@upol.cz, brazdova.jana9@seznam.cz

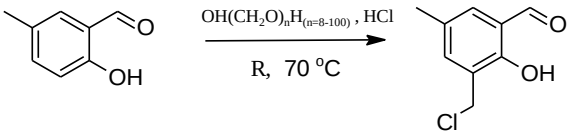
Cytotoxické polosendvičové komplexy tantalu byly reportované v literatuře s tridentátními Schiffovými bázemi odvozenými od kondenzace 2-hydroxybenzaldehydu s 2-aminofenoly.[1] Slabinou potenciální chemoterapeutické aplikace těchto komplexů je však jejich malá rozpustnost.

Analogické polosendvičové komplexy Ru ^{II}, Os ^{II}, Rh ^{III}, Ir ^{III} se připravují jako iontové sloučeniny, mají ve všeobecnosti lepší rozpustnost a stabilitu ve fyziologickém prostředí.[2]

Tudíž, naším cílem bylo modifikovat Schiffův ligand tak, aby byla zabezpečená podobnost k publikovaným bioaktivním sloučeninám Ta, ale zároveň je převést do iontové formy.

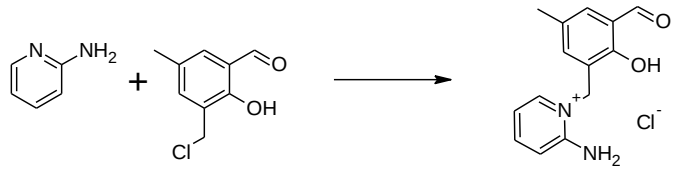
Pyridiniové soli se vyskytují v mnoha přírodních sloučeninách. Mají velmi široké využití. Používají se jako acylační činidla, barviva, surfaktanty, senzory, elektrolyty atd..[3] Jejich biologická aktivita je značně vysoká. Mají antimikrobiální, protirakovinné, protizánětlivé vlastnosti. Využívají se při doručování léčiv nebo genové terapii, díky schopnosti indukovat propustné póry v biologických membránách.[4]

Pyridiniové funkční skupiny jsme zvolili, protože jako substituent přinášejí kladný náboj a také jsme zjistili, že je poměrně jednoduché je zavést na lehce substituovatelnou chlormethylovou skupinu vhodně derivovaného 2-hydroxybendaldehydu. [5]



Když takto chlormethylovaný 2-hydroxybenzaldehyd reaguje s deriváty 2-aminopyridinu bez přítomnosti solí MX_2, dochází k substituční reakci mezi chlormethylovou skupinou a aminoskupinou za vzniku 2:1 aduktu, část 2-aminopyridinu funguje v reakci jako báze. [6]

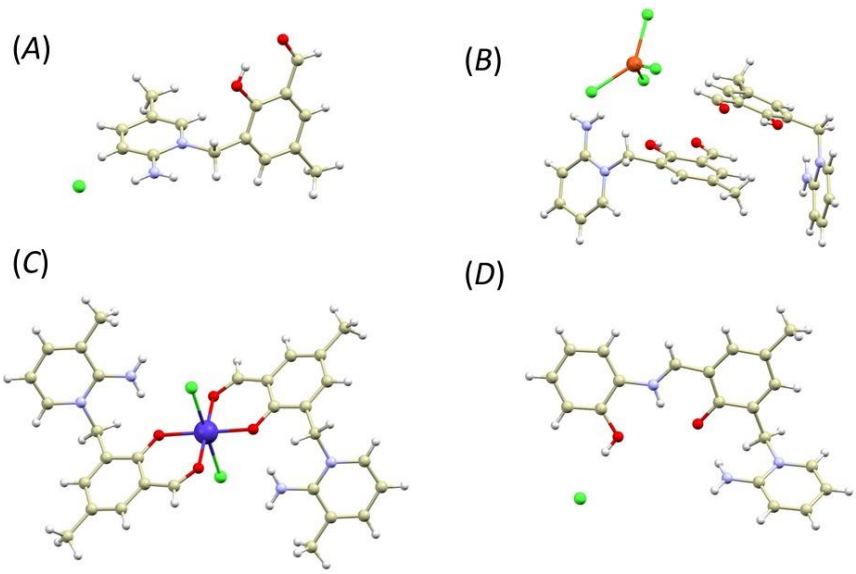
Zajímavější výsledek dostaneme v případě použití MX_2 solí, kdy dochází přednostně k substituci chlormethylové skupiny pyridiniovým dusíkem za vzniku pyridiniové soli. Obdobné produkty je možné připravit analogickou reakcí v inertní atmosféře. [7]



V případě M = Mn, Co, Cu se v tuhé látce vyskytují tetrakoordinované tetrachlorido komplexy $[MX_4]^{2-}$ jako anionty. V případě nikelnatých solí se substituovaný 2-hydroxybenzaldehyd derivát vyloučí jako chlorid (**Obr.1A a 1B**).

V případě, že se přidá do reakce báze jako Et_3N, dochází k deprotonizaci 2-hydroxybenzaldehyd derivátu, který následně koordinuje kovové centrum (**Obr.1C**).

Reakci je možné provést i pro katalytické množství $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, právě tímto způsobem jsme získali pyridiniové deriváty 2-hydroxybenzaldehydu, které byly použity pro finální kondenzaci s o- aminofenolem k přípravě tridentátního Schiffova ligandu (**Obr.1D**).



Obr.1 Krystalová struktura 2-hydroxy 5-methyl benzaldehydu substituovaného pyridinium metylovou skupinou (A), $[CuCl_4]^{2-}$ komplex s těmito ligandy jako kationty (B), příklad kobaltnatého komplexu s deprotonovanými ligandy (C), struktura tridentátní (1^+) Schiffové báze (D).

Literatura

[1] Pavel Štarha, Zdeněk Trávníček, Zdeněk Dvořák, Chem. Commun., 2018, 54, 9533

[2] Lukáš Masaryk et al., Inorganic Chemistry Frontiers 2022, 9, 3758

[3] W. Śliwa, N-Substituted Salts of Pyridine and Related Compounds, Synthesis, Properties, Applications, Academic Press, Częstochowa, Poland, 1996; 6; 889

[4] Subbiah Sowmiah, José M. S. S. Esperança, Luís P. N. Rebelo a Carlos A. M. Afonso, Org. Chem. Front., 2018, 5, 453

[5] Qiang Wang, Claire Wilson, Alexander J. Blake, Simon R. Collinson, Peter A. Tasker, Martin Schröder,Tetrahedron Letters, 2006, 47, 8983

[6] Nguyen, Quynh Pham Bao; Kim, Taek Hyeon; Tetrahedron; 2013, 69; 24; 4938

[7] Elshaarawy, Reda F. M.;Abdel Gawad, Hamad H.;Hassan, Hassan M. A.;Abd Alaal, Reda M.;Hassan, Eman M.;Yahya, Rana O.;Ismail, Lamia A.; Chemistry and biodiversity; 2023; 20; 4

Ladění halogenových vazeb ve skupině tetrakoordinovaných Co(II) komplexů s vysokou hodnotou magnetické anizotropie

Kateřina Havlíčková, Ondřej František Fellner, Ivan Nemec

Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 1192/12, 779 00 Olomouc, Česká republika

katerina.havlickova03@upol.cz

Úvod

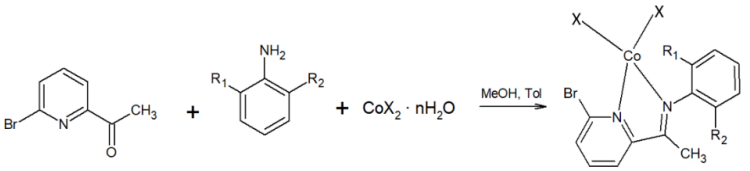
Jednomolekulové magnety (zkráceně SMMs z anglického jazyka *Single Molecule Magnets*) jsou koordinační sloučeniny s vysokou hodnotou magnetické anizotropie vykazující pomalou relaxaci magnetizace čistě molekulového původu. Jedná se o d - a f - blokové komplexy, které by mohly mít slibné využití v elektrických zařízeních, informačně komunikačních technologiích a jako vysokopaměťové jednotky (miniaturizace se zachováním úložného prostoru).[1,2] V závislosti na jejich možnou aplikaci v praxi je věnována velká pozornost na jejich supramolekulární ukládání na funkční povrchy ve formě tenkých vrstev pomocí nekovalentních interakcí, např. halogenových vazeb. V rámce této práce se zabýváme Co(II) komplexy, které mají nejvýraznější spin-orbitální interakce z komplexů d-kovů a zároveň může být u nich magnetická anizotropie podstatně ovlivněna ligandovým polem.[3,4]

Experimentální část

Všechny tetrakoordinované kobaltnaté komplexy o složení $[Co(L)X_2]$ kde L je Schiffova báze vystupující jako bidentátní ligand a X je (pseudo)halogenid, byly připraveny stejným postupem – reakce 2-acetyl-6-brompyridinu s různě substituovaným anilinem a solí kobaltu (značení dle tabulky č. 1) ve směsi rozpouštědel toluenu a methanolu v reakčním mikrovlnném syntetizéru (150ºC, 30 min). Reakční schéma je uvedeno na obrázku č. 1.

ANILINOVÉ REAKTANTY	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	$CoBr_2 \cdot 6H_2O$	CoI_2
2,6-diisopropylanilin	**1a**	**2a**	**3a**
2,6-diethylanilin	**1b**	**2b**	**3b**
2,6-dimethylanilin	**1c**	**2c**	**3c**
2-ethyl-6-methylanilin	**1d**	**2d**	**3d**

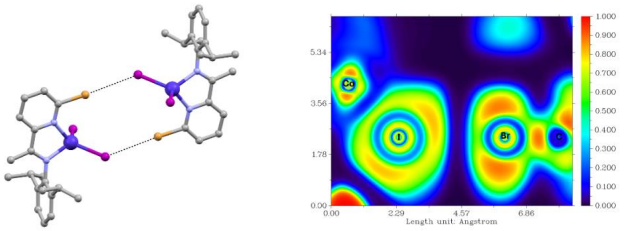
Tabulka č. 1: Přehled značení a použitých reaktantů s 2-acetyl-6-brompyridinem jednotlivých syntéz komplexních sloučenin $[Co(L)X_2]$.



Obrázek č. 1: Obecné reakční schéma syntézy komplexů, substituenty a halogenidy dle tabulky č. 1.

Výsledky a diskuse

Celkem bylo připraveno 12 nových komplexů a změřeny jejich struktury pomocí monokrystalového rentgenového difraktometru – pro 10 látek monomery (tetrakoordinované Co(II) komplexy s bidentátním ligandem a dvěma halogeny), u 2 látek se podařilo připravit dimery (pentakoordinované Co(II) komplexy s bidentátním ligandem, dvěma halogeny a můstkovým ligandem). Za použití softwaru Shape 2.1[5] byl určen tvar molekuly - geometrie koordinačních polyedrů monomerů se pohybuje mezi tetraedrem (T-4) a vakantní trigonální bipyramidou (vTBPY-4), pro dimery tvar trigonální bipyramidy (TBPY-5). Sedm komplexů bylo plně charakterizováno pomocí práškového rentgenového difraktometru, elementární analýzy, UV-Vis a IČ spektroskopie. U dvou komplexů byla provedena magnetochemická měření. Teoretickými výpočty byly u všech komplexů prozkoumány potenciální nekovalentní halogenové interakce. Vlnové funkce byly spočítány pomocí DFT a užitím QT-AIM byla programem Multiwfn[6] provedena topologická analýza elektronové hustoty $\rho(r)$ se zaměřením na kritické body (3, -1). V krystalových strukturách byly nalezeny dva odlišné typy **intermolekulových** uspořádání zahrnující halogenové interakce jako dimer (7 komplexů, př. komplex 3a na obrázku č. 2) a „zig zag" (1 komplex). Pro 2 dimerní komplexy byly pozorovány potenciální **intramolekulové** halogenové vazby.



*Obrázek č. 2: Intermolekulové uspořádání halogenové interakce Br···I jako dimer (vlevo), zobrazení elektronové lokalizační funkce (vpravo) pro komplex **3b**.*

Závěr

Magnetochemickým měřením bylo u dvou komplexů zjištěno, že se nejedná o jednoiontové magnety. Pomocí teoretických výpočtů byly nalezeny potenciální intermolekulové halogenové vazby dvojího uspořádání a u dimerů intramolekulové halogenové vazby. QT -AIM a ELF výpočty byl potvrzen nekovalentní charakter halogenové vazby, přítomnost tzv. σ-díry a trend v síle vazby směrem I > Br > Cl.

Poděkování

Panu doc. Ing. Ivanu Šalitrošovi, Ph.D. za magnetická měření a zpracování magnetických dat a paní Pavle Richterové za měření elementární analýzy. Tato práce vznikla díky institucionální podpoře Univerzity Palackého.

Literatura

[1] Benelli, C. a Gatteschi, D., *Introduction to molecular magnetism: from transition metals to lanthanides*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2015**. ISBN 9783527335404
[2] Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M., The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules? *Chem Sci* **2016,** *7* (4), 2470-2491
[3] Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T.; Halogen bonding and the other σ-hole interactions: A perspective; *Physical Chemisry Chemical Physics*, **2013**, 15, 11178-11189
[4] Wnag, D.; Wang, Z.; Wu, S.; Arramel, Yin, X.; Tang, Ch. S.; Feng, Y. P.; Wu, J.; Wee, A. T. S.; Realizing Two-Dimensional Supramolecular Arrays of Spin Molecule via Halogen Bonding, *ACS Nanosci. Au*, **2022**, 2, 4, 333-340
[5] SHAPE, Version 2.1; University of Barcelona: Barcelona, Spain, 2013
[6] T. Lu and F. Chen, *J. Mol. Graphics Modell.*, 2012, **38**, 314–323

SEMIKOORDINACE V TETRAKOORDINOVANÝCH CO(II) KOMPLEXECH S N-SULFONYLOVANÝMI LIGANDY: STRUKTURA, MAGNETISMUS A STABILITA

Štěpán Kobelka
Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, 17. listopadu 1192/12, 779 00 Olomouc
stepan.kobelka01@upol.cz

Úvod

Jednu z cest miniaturizace elektronických zařízení nabízí jednomolekulové magnety (SMMs). SMMs mohou nalézt využití jako náhrada aktuálních hard-disků, které jsou založeny na magnetických doménách o velikosti mikrometrů. Magnetické domény jsou složeny z většího množství atomů, molekul či iontů, zatímco u paměťových uložišť na bázi SMMs by stačila jediná molekula o velikosti nanometrů.

SMMs jsou koordinačně kovalentní sloučeniny s nepárovými elektrony, které vykazují pomalou relaxaci magnetizace mezi kvantovými stavy $+M$ a $-M$. Přechodu mezi těmito stavy brání tzv. energetická bariéra U_{eff} popisována rovnicí $U_{eff} = |D|S^2$ pro celočíselné S a $U_{eff} = |D|(S^2 - ¼)$ pro neceločíselné S (D = axiální parametr magnetické anizotropie, S = spin základního stavu), přičemž bylo zjištěno, že D je klíčovým parametrem pro vysoké U_{eff}. Pomalý přechod mezi kvantovými stavy molekuly umožňuje zůstat déle zmagnetizována při aplikaci vnějšího magnetického pole (tzv. field-induced SMMs) nebo po vypnutí vnějšího magnetického pole (tzv. zero-field SMMs).[1]

Podskupinou SMMs jsou jednoiontové magnety (SIMs), které mají pouze jeden centrální atom. Jako centrální atomy SIMs se používají přechodné (Co, Fe, Ni…) a vnitřně přechodné (Dy, Gd…) kovy pro jejich nepárové elektrony, a z nich plynoucí zajímavé magnetické vlastnosti. V této práci byl zvolen Co(II) s koordinačním číslem 4. U Co(II) obecně platí, že čím nižší koordinační číslo, tím lepší magnetické vlastnosti, ale zároveň nižší chemická stabilita.[1]

Pro praktickou aplikaci SIMs v paměťových médiích je nutné kontrolovat orientaci molekuly v prostoru. K tomu se využívá depozice na povrch (grafen, sklo, zlato…), čímž vzniká tenký film složený z připraveného komplexu. Depozice se může provádět různými metodami, např. drop-cast metoda a sublimační metoda. V obou případech je potřeba vysoká stabilita molekul, aby zůstaly během procesu depozice chemicky nezměněné.[2]

V rámci této práce jsme se proto rozhodli prostudovat málo probádaný jev, tzv. semikoordinaci, jejíž přítomnost by mohla vést ke zvýšení stability molekul. Jedna z možných definic popisuje semikoordinaci jako nevazebnou interakci podobnou koordinačně kovalentní vazbě, ovšem s větší vazebnou délkou.[3]

Cílem této práce je proto příprava a charakterizace nové skupiny Co(II) komplexů s tetradentátně navázanými N-sulfonylovanými Schiffovými bázemi. Schiffovy ligandy by mohly pomocí atomů kyslíku ze sulfonylačních skupin a halogenových substituentů vytvářet semikoordinaci, jejíž vliv na stabilitu připravených sloučenin chceme studovat.

Experimentální část

Výchozí látkou pro syntézy byly 2-aminoacetofenon (1 ekv.) a 2-Xbenzensulfonyl chlorid (1,1 ekv.), kde X = fluro, chloro, bromo, jodo, v 5 ml pyridinu za pokojové teploty. Sulfonyly byly sráženy přídavkem vody a přefiltrovány za sníženého tlaku.

Dále byla provedena reakce vzniklého sulfonylu (2 ekv.) s ethylendiaminem nebo propylendiaminem (1 ekv.) v prostředí methanolu nebo acetonitrilu za teploty varu. Vzniklá Schiffova báze dále krystalizovala za snížené teploty a byla odfiltrována za sníženého tlaku.

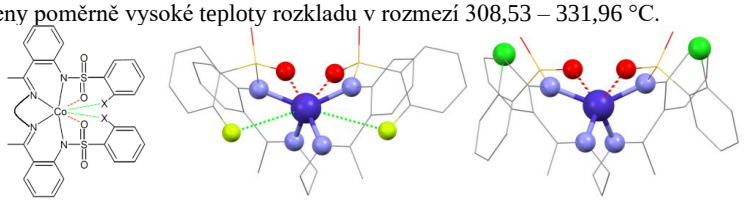
Schiffova báze (1 ekv.) byla ponechána 4 hodiny reagovat při teplotě varu pod zpětným chladičem s tetrahydrátem octanu kobaltnatého (1 ekv.) a triethylaminem (2 ekv.) v methanolu, acetonitrilu anebo isopropanolu. Vzniklá suspenze byla rozpuštěna přídavkem N,N-dimethylformamidu. Vhodné krystaly na RTG analýzu na monokrystalu byly získány buď krystalizací za snížené teploty, odpařováním rozpouštědla anebo napařováním diethyletherem.

Absolutní struktura látek byla získána RTG difrakční analýzou na monokrystalu a čistota ověřena práškovou RTG difrakční analýzou (XRPD). Látky byly dále analyzovány elementární analýzou (EA), infračervenou spektroskopií (IR) a termogravimetrickou analýzou s diferenční skenovací kalorimetrií (TGA/DSC).

Výsledky a diskuse

Bylo připraveno 7 nových struktur Co(II) komplexů s obecným vzorcem [Co(saaph-X-et/pr)] (saaph = sulfonylated 2-aminoacetophenone; X = F, Cl, Br, I; et = ethylendiaminová spojka, pr = propylendiaminová spojka) (Obr. 1 vlevo), z nichž 4 byly plně strukturně charakterizovány (EA, IR, XRPD, TGA/DCS). Nově připravené Co(II) komplexy jsou tetrakoordinované s {CoN_4} chromoforem. Dle analýzy tvaru koordinačních polyedrů programem SHAPE_2.1 je tvar **et** komplexů na pomezí houpačky (6,217 – 7,154) a deformovaného tetraedru (7,353 – 10,826), zatímco tvar **pr** komplexů odpovídá deformovanému tetraedru (4,080 – 4,203).

Vzhledem ke krátkým vzdálenostem mezi donorovými atomy a centrálním atomem Co i jejich orientaci k centrálnímu atomu je možné uvažovat dva typy koordinačních čísel s ohledem na semikoordinaci, a to 4+2 a 4+4. Vzdálenosti mezi centrálním atomem a dvěma atomy O leží v intervalu 2,558 – 3,071 Å pro všechny komplexy a vzdálenosti mezi dvěma atomy X a Co v intervalu 3,391 – 4,227 Å pro komplexy s uvažovaným KČ = 4+4. Všechny komplexy s **et** spojkou a komplex [Co(saaph-F-pr)] měly natočení substituentu odpovídající KČ = 4+4 (Obr. 1 uprostřed), zatímco zbylé **pr** komplexy odpovídaly KČ = 4+2 (Obr. 1 vpravo). Pro tři komplexy s KČ = 4+4 byly naměřeny poměrně vysoké teploty rozkladu v rozmezí 308,53 – 331,96 °C.



Obrázek: Schématické znázornění struktury připravených komplexů se znázorněním zkoumaných interakcí (vlevo); Struktura komplexu [Co(saaph-F-pr))] (uprostřed); Struktura komplexu [Co(saaph-Cl-pr)] (vpravo)

Závěr

Bylo připraveno 7 komplexů a naměřena jejich struktura X-ray difrakční analýzou na monokrystalu. 4 látky byly v dostatečném množství pro další analýzy. Zároveň byla u tří zjištěna vysoká termální stabilita, která je diskutována v souvislosti s krátkou vzdáleností mezi Co···O a Co···X.

Poděkování

Rád bych poděkoval Mgr. Ondřeji Františku Fellnerovi za odborné vedení práce a doc. Ing. Ivanu Nemcovi, Ph.D. za konzultaci ohledně teoretické části a rentgenovou strukturní analýzu připravených látek.

Literatura

[1] Juráková, J. et al. Chem 153, 1001–1036 (2022). 0026-9247

[2] Giraldo, J. N. et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2023,25, s. 29516-29530, 1463-9076

[3] Efimenko, Z. M. et al. Inorg. Chem. 2020, 59, 4, 2316–2327, 0020-1669

Variace proti-iontů u Fe(III) komplexů odvozených od sulfonylovaných ligandů pro dosažení SCO

Vojtěch Polášek*, Ondřej František Fellner

Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, 12, 17. listopadu 1192, 779 00 Olomouc
** vojtech.polasek01@upol.cz*

Úvod

Spin crossover (SCO) je pojmenování pro jev, který nastává u přechodných kovů s elektronovou konfigurací d^4-d^7, přičemž může docházet ke změně magnetických, optických a objemových vlastností [1]. V oktaedrickém ligandovém poli se pět degenerovaných d-orbitalů štěpí na tři nízkoenergetické t_{2g} orbitaly (tzv. vazebné) a dva vysokoenergetické e_g orbitaly (tzv. nevazebné). Rozdělení elektronů mezi tyto orbitaly je ovlivněno sílou ligandového pole. Tato síla se odvíjí především od iontu kovu, na něj navázaného ligandu a v menší míře od zvoleného proti-iontu a rozpouštědla ve struktuře.

V případě slabého ligandového pole elektrony obsazují jak t_{2g} a e_g orbitaly za vzniku vysoko spinového stavu (dále HS z anglického high-spin). Naopak, při působení silného ligandového pole se elektrony rozmístí pouze do vazebného orbitalu a vzniká nízko spinový stav (dále LS z anglického low-spin). Komplexy s plně spárovanými elektrony jsou diamagnetické, zatímco komplexy s nespárovanými elektrony vykazují paramagnetismus. [2].

Přechod mezi HS a LS může být vyvolán změnou teploty, tlaku nebo absorpcí světelného záření [3]. Přechod z LS na HS stav může být zaznamenán jako funkce množství vysoko spinové složky v závislosti na teplotě, přičemž rozlišujeme čtyři základní typy přechodů: strmý, strmý s hysterezí (spinový přechod při chlazení a ohřevu nastává při různých teplotách), pozvolný a dvou krokový.

Kationt Fe(III) v oktaedrickém ligandovém poli má v LS uspořádání jeden nepárový elektron a ve HS pět nepárových elektronů. Oproti Fe(II) komplexům vykazujícím SCO chování mají výhodu, že nehrozí jejich oxidace a jsou tedy jednodušší na přípravu a stabilnější.

Pro Fe^{3+} komplexy vykazující SCO se osvědčily ligandy typu Schiffových bazí, konkrétně odvozené od různých derivátů 8-aminochinolinu a salicylaldehydu, přičemž obsahují chromofor N_4O_2 s komplexně kationtovým charakterem. Užitím různých derivátů těchto ligandů anebo různých aniontových protiontů bylo možné modulovat ligandové pole tak, že byly pozorovány různé typy spinových přechodů, různé teploty spinového přechodu anebo bylo dosaženo spinového přechodu ozářením o vhodné vlnové délce.[3]

Při volbě sulfonylovaných ligandů se otevírají nové možnosti modifikace SCO vlastností. Lze totiž použít různé deriváty 8-aminochinolinu a sulfonylačního činidla za zachování N_4O_2 chromoforu. Zároveň užití těchto ligandů vede ke vzniku komplexního anionu, a proto by mohlo být možné SCO vlastnosti variovat různými proti kationty, čímž se zabývá i tato práce.

Experimentální část

Ligand (Chinsub) byl připraven sulfonylací 3,5-dichloro-2-hydroxybenzensulfonyl chloridu (1,2 ekv) s 8-aminochinolinem (1 ekv) v pyridinu při teplotě 80°C po dobu 24 h. Produkt byl získán vysrážením vodou a přefiltrován. Čistota ligandu byla ověřena ^{1}H NMR.

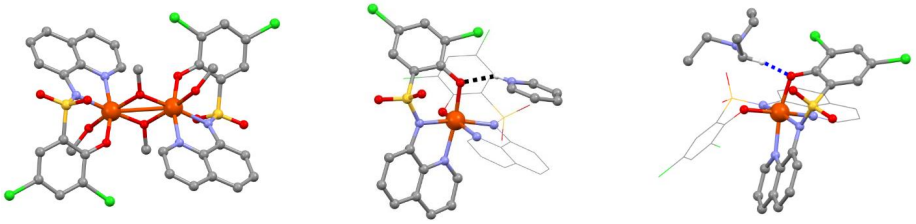
Komplexace byly prováděny v methanolu nebo acetonitrilu rozpuštěním ligandu (2 ekv), bezvodého chloridu železitého (1 ekv) a báze (2 nebo 4 ekv). Reakční směs byla ponechána 30 minut reagovat

při teplotě varu pod zpětným chladičem a přefiltrována. Krystalky vhodné pro RTG difrakční analýzu na monokrystalu byly získány pomalým odpařováním rozpouštědla.

Výsledky a diskuse

Při prvních komplexačních reakcích byl jako rozpouštědlo použit methanol, který poskytoval dimerní komplexy se dvěma methanolátovými můstky (Obr. 1 vlevo) o vzorci [(MeO)(Chinsub)Fe-(MeO)$_2$-Fe(Chinsub)(MeO)]. Proto pro získání jednojaderných koordinačních sloučenin [Fe(Chinsub)$_2$]K (K = alifatický amoniový anebo naprotonizovaný N-heterocyklický kationt) bylo následně použito polární aprotické rozpouštědlo acetonitril, které umožnilo získání monokrystalů pro RTG difrakční analýzu, pomocí níž bylo určeno 12 nových struktur. Pro úpravu ligandového pole a získání SCO vlastností byly použity různé kationty odvozené od alifatických aminů (terciární aminy nebo amoniové soli) a aromatických N-heterocyklických sloučenin.

Připravené Fe^{3+} komplexy měly tvar koordinačního polyedru deformovaného oktaedru s chromoforem N_4O_2. Tvar koordinačního polyedru byl analyzován programem SHAPE_2.1, podle kterého se odchylka od ideálního oktaedru pohybovala v rozsahu 0,988 – 1,418. Vazebné vzdálenosti mezi centrálním atomem Fe s atomy dusíku byly *d*(Fe-N) = 2,069 – 2,184 Å a atomy kyslíku byly *d*(Fe-O) = 1,911 – 2,022 Å. U všech komplexů byl pozorován výskyt vodíkové vazby směřující z kationtu báze k jednomu z fenolátových atomů O. Tyto nevazebné interakce mohou přispět ke stabilizaci konfigurace s vysokým spinem (HS) (Obr. 1 uprostřed a vpravo), což by mohlo vysvětlovat absenci spinového přechodu při měření monokrystalu v teplotním rozmezí 100–300 K.



Obrázek 1: Dvoujaderný Fe(III) komplex (vlevo), jednojaderný Fe(III) komplex s černě vyznačenou NH···O interakcí N-heterocyklu a fenolátové skupiny (uprostřed) a jednojaderný Fe(III) komplex s modře zvýrazněnou CH···O interakcí alifatické amoniové soli a fenolátové skupiny (vpravo)

Závěr

Bylo celkem připraveno a naměřeno RTG difrakční analýzou 12 nových struktur Fe^{3+} koordinačních sloučenin, z nichž byla 1 dvoujaderná a 11 jednojaderných. Při RTG difrakční analýze monokrystalů v teplotním rozsahu 100–300 K však nebyl pozorován SCO u žádné z připravených struktur.

Poděkování

Děkuji vedoucímu práce Mgr. Ondřeji Františku Fellnerovi za odborné vedení a doc. Ing. Ivanu Němcovi PhD. za RTG difrakční analýzu na monokrystalu a odborné rady. Tento příspěvek vznikl s podporou VEGA MŠ SR a SAV pro projekt č. 1/0973/12.

Literatura

1. [1] Gütlich, P., Goodwin, H. A. (2004). Spin crossover—An overall perspective. In P. Gütlich & H. A. Goodwin (Eds.), *Spin crossover in transition metal compounds I* (pp. 1-47). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/b13527
2. [2] Hauser, A. (2004). Ligand field theoretical considerations. In P. Gütlich & H. A. Goodwin (Eds.), *Spin crossover in transition metal compounds I* (pp. 49-58). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/b13528
3. [3] Harding, D. J., Harding, P., & Phonsri, W. (2016). Spin crossover in iron(III) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 313, 38-61. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.006

SYNTÉZA JEDNOJADROVÝCH HEXAKOORDINOVANÝCH Co(II) KOMPLEXOV NA BÁZE SCHIFFOVYCH ZÁSAD

Jerguš Rosík, Cyril Rajnák

Univerzita Sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Fakulta prírodných vied, ústav chémie a environmentálnych vied

rosik1@ucm.sk, cyrilrajnak@ucm.sk

Úvod

Komplexy Co(II) nadobúdajú rôzne typy koordinačného polyédra. V literatúre možno nájsť jednojadrové kobaltnaté komplexy od trikoordinovaných až po oktakoordinované. [1] Charakteristickou črtou Co(II) komplexov je rozmanitosť magnetického správania. Môže sa vyskytovať v podobe fenoménu spinových prechodov, pomalej magnetickej relaxácie či iných prejavov. Napríklad, dva jednojadrové komplexy typu $[Co^{II}(L)_4X_2]$, kde centrálny atóm je v ekvatoriálnych polohách obklopený štyrmi ligandami 4-benzylpyridínu a v dvoch axiálnych polohách sú anorganické ligandy X = Cl, NCS, vykazujú poľom indukovanú pomalú magnetickú relaxáciu τ = 756 ms v poli B_{DC} = 1,0 T ($[Co^{II}(L)_4Cl_2]$), respektíve τ = 164 ms v poli B_{DC} = 1,0 T ($[Co^{II}(L)_4(NCS)_2]$). [2] Podobný prípad je aj vysokospinový (S = 3/2) hexakoordinovaný komplex $[Co^{II}(hfac)_2(etpy)_2]$ s pomalou magnetickou relaxáciou na úrovni τ = 20 ms v poli B_{DC} = 0,15 T. [3]

V práci sme sa sústredili na prípravu a charakterizáciu dvoch typov jednojadrových hexakoordinovaných komplexov: a) $[Co(L^1)_4(NCS)_2]$ (**1**); b) $[Co(acac)_2(L^1)_2]$ (**2**) a $[Co(acac)_2(L^2)_2]$ (**3**). Tieto komplexy sú vhodnými kandidátmi na štúdium pomalej magnetickej relaxácie aj vzhľadom na ich štruktúrnu podobnosť s vyššie uvedenými látkami.

Experimentálna časť

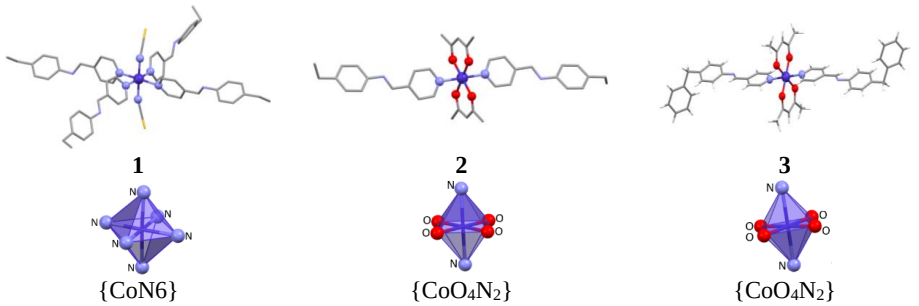
Všetky chemikálie a rozpúšťadlá boli použité bez ďalšej purifikácie a sušenia: 4-pyridínkarboxyaldehyd (97 %), 4-etylanilín (99 %), 4-benzylanilín (98%), $Co(acac)_2$ (99 %), $CoCl_2$ (≥ 98 %), tiokyanát draselný (99%). Manipulácie a syntézy boli vykonané za prítomnosti vzduchu. Produkty boli filtrované cez skladaný filtračný papier a cez fritu s veľkosťou pórov S4.

Príprava komplexu $[Co(L^1)_4(NCS)_2]$ (**1**): Do 50 ml varnej banky sa pridá 4-pyridínkarboxyaldehyd (65,6 µl) a 4-etylanilín (85,6 µl). Ako rozpúšťadlo sa použil acetonitril (15 ml). Reakcia sa intenzívne miešala pod spätným chladičom po dobu jednej hodiny pri 70°C. Následne boli pridané soli $CoCl_2$ (44,1 mg) a KSCN (66,7 mg). Reakcia sa miešala intenzívne pri 70°C tri hodiny. Zmes sa prefiltrovala a nechala voľne kryštalizovať pri laboratórnej teplote 1 týždeň. Výťažok 52 %.

Príprava komplexov $[Co(acac)_2(L^1)_2]$ (**2**); $[Co(acac)(L^2)_2]$ (**3**): Ligand L^1 bol syntetizovaný rovnakým spôsobom ako pri príprave komplexu **1**. Ligand L^2 sa pripravil reakciou 4-pyridínkarboxyaldehyd (65,6 µl) s 4-benzylanilínom (127,1 mg). V prípade komplexu **2** bol použitý acetonitril (15 ml) a v prípade komplexu **3** bola použitá zmes rozpúšťadiel 1:1 metanol:dichlórmetán (20 ml). K roztoku Schiffovych zádad sa pridal $Co(acac)_2$ (59,4 mg). Reakcie sa intenzívne miešali pri 70°C tri hodiny. Zmesi sa filtrovali a nechali voľne kryštalizovať jeden týždeň (**2**), respektíve 2 dni (**3**) pri laboratórnej teplote. V oboch prípadoch sa izolovali oranžové kryštály. Výťažok komplexu **2** bol 57 %, respektíve 82 % pre komplex **3**.

Výsledky a diskusia

V prípade komplexu **1** bola uskutočnená výmenná reakcia halogenidu za pseudohalogenid, konkrétne tiokyanáto ligand. Tento komplex bol síce pripravovaný v pomere 2:1, ale monokryštalická röntgenova analýza odhalila naviazanie 4 molekúl organického ligandu. V infračervenej oblasti sa zjavuje pás okolo 2048 cm^{-1}, čo dokazuje prítomnosť -NSC funkčnej skupiny. Monokryštalická röntgenová štruktúrna analýza potvrdila, že komplexy **1** a **2** sú zložené z dvoch komplexných jednotiek. Tie sa líšia najmä v dĺžkach väzieb medzi centrálnym atómom a donorovými atómami dusíka. V prípade komplexov **2** a **3** bol ako zdroj centrálneho atómu použitý $Co(acac)_2$. Tento chelatujúci ligand obsadil koordinačné miesta v ekvatoriálnych polohách cez *O*-donorové atómy. Dôvodom použitia rôznych typov ligandov bola snaha o prípravu štruktúrne a geometricky rozmanitých látok. V ďalšom kroku sa budú študovať magnetoštruktúrne korelácie.



Obr. 1. Komplexy **1-3** s vyňatými koordinačnými polyédrami.

Pripravené komplexy **1-3** sú jednojadrové kobaltnaté komplexy s koordinačným číslom $N_k = 6$. Komplex **1** je tvorený dvomi komplexnými jednotkami, pričom chromofór každej jednotky $\{CoN_6\}$, je tvorený šiestimi atómami dusíka. Štyri atómy pochádzajú zo štyroch *N*- donorových ligandov L^1 a zvyšné dve sú zastúpené prostredníctvom tiokyanáto ligandu (-NCS). Chromofory komplexov **2** a **3** $\{CoO_4N_2\}$ sú v axiálnych polohách tvorené dvomi atómami dusíka, ktoré poskytli Schiffove bázy L^1 (**2**) a L^2 (**3**) a štyrmi atómami kyslíka, ktoré do koordinácie dodal chelatujúci ligand acetylacetonát (acac). Geometria koordinačných polyédrov bola detailnejšie študovaná pomocou softvéru SHAPE .

Záver

Boli pripravené 3 nové dosiaľ nepublikované hexakoordinované komplexy Co(II), ktoré sa charakterizovali metódami molekulovej spektroskopie. Komplexné jednotky v zlúčenine **1** nadobudli tvar blízky oktaédru, ale v prípade látok **2** a **3** možno nájsť výraznejšiu deformáciu koordinačného polyédra typickú pre predĺženú tetragonálnu bipyramídu. Syntéza týchto komplexov predstavuje prvý krok v štúdiu magnetoštruktúrnych korelácii. Magnetické správanie pripravených komplexov bude študované v blízkej dobe.

Poďakovanie

Autori ďakujú projektu VEGA 1/0191/22, Dr. Erike Samoľovej, za riešenie štruktúr pomocou monokryštálovej röntgenovej difraktometrie, ako aj konzultantke Dr. Romane Mičovej.

Literatúra

[1] BOČA, R. 2020 *Anorganická chémia*. 4. vyd. Trnava: vyd. Prešov, 2020. 380 s. ISBN 978-80-8105-551-5.
[2] Rajnák, C; Titiš, J; Moncoľ, J; Renz, F; Boča, R. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, p. 1520 – 1525.
[3] Mičová, R; Rajnák, C; Titiš, J; Bieńko, A; Moncoľ, J; Samoľová, E; Boča, R. *Dalton Trans.*, 2023, **52** 7885.

Štúdium magnetických vlastností koordinačnej zlúčeniny $[CoL_3](CF_3SO_3)_2 \cdot H_2O$ s fotoaktívnym pyridyl-benzimidazolovým ligandom

Kristína Šoltésová[a], Alexandra Šagátová[a], Ivan Nemec[b], Ivan Šalitroš[a]

[a]Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie anorganickej chémie, Radlinského 2101/9, 812 37 Bratislava
[b]Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, Česká republika

xsoltesova@stuba.sk

Úvod

Cieľom práce bola syntéza a charakterizácia koordinačnej zlúčeniny, ktorej molekuly majú potenciál vykazovať pomalú relaxáciu magnetizácie a predstavovať tak jednomolekulový magnet. Jednomolekulové magnety (ďalej SMMs z angl. Single-molecule magnets) patria posledné desaťročia medzi objekty záujmu mnohých výskumných skupín, vďaka svojej unikátnej schopnosti vykazovať magnetickú bistabilitu na molekulovej úrovni. Magnetická bistabilita popisuje schopnosť materiálu nachádzať sa v jednom z dvoch stabilných magnetických stavov aj po odstránení pôsobenia vonkajšieho magnetického poľa. SMMs predstavujú magnetické nanoobjekty a umožňujú prekonať limity konvenčných feromagnetických materiálov. Perspektívne je ich využitie vo vysokokapacitných pamäťových zariadeniach, v ktorých sa dvom stabilným magnetickým stavom s opačnou projekciou remanentnej magnetizácie $+M$ a $-M$ priradia hodnoty 0 alebo 1. Vďaka tomu bude každá molekula schopná zapísať, uchovať a prepísať informáciu o veľkosti jedného bitu. Nato, aby mohli byť molekuly v zariadení kontrolované pri izotermálnych podmienkach je možné využiť fotoizomerizovateľné ligandy, ktoré po ožiarení špecifickou vlnovou dĺžkou zmenia svoju konfiguráciu a tým pádom ovplyvnia aj magnetické vlastnosti centrálneho atómu[1][2].

Experimentálna časť

Práca sa zaoberá štúdiom koordinačnej zlúčeniny **$[CoL_3](CF_3SO_3)_2 \cdot H_2O$**, na ktorej syntézu bol použitý bidentátny ligand **L** 2-{5-[trans-fenyldiazenyl]pyridín-2-yl}-1H-benzimidazol, ktorý bol už v minulosti pripravený a charakterizovaný[3]. Koordinačná zlúčenina bola pripravená komplexotvornou reakciou ligandu **L** s trifluorometylsulfonátom kobaltnaným v acetonitrilovom roztoku. Ligand **L** obsahuje fotoaktívnu fenylazo skupinu a preto sa predpokladalo, že pripravená zlúčenina bude fotoizomerizovať. Chloroformový roztok zlúčeniny bol vystavený žiareniu s vlnovou dĺžkou 365 nm v časových úsekoch 2, 5, 10 a 30 minút, a taktiež bol striedavo ožarovaný modrým svetlom (460 nm) a UV žiarením (365 nm) počas troch dvojminútových cyklov. Obdobné fotoizomerizačné experimenty boli uskutočnené aj v tuhej fáze, avšak v ich prípade bola doba ožarovania látky dlhšia.

Magnetické vlastnosti zlúčeniny boli skúmané v statickom aj dynamickom magnetickom poli. Dynamické magnetické vlastnosti sa merali v striedavom magnetickom poli s amplitúdou B_{AC} = 0,1 mT. Najskôr bola meraná frekvenčná závislosť reálnej χ' a imaginárnej χ'' zložky AC susceptibility pri konštantnej teplote T = 2 K a rôznych hodnotách indukcie statického magnetického poľa z intervalu 0 – 1 T. Následne bola frekvenčná závislosť oboch zložiek AC susceptibility meraná pri konštantnom statickom poli B_{DC} = 0,125 T v teplotnom intervale 1,9 – 5,9 K.

Výsledky a diskusia

Molekulová štruktúra zlúčeniny bola potvrdená pomocou monokryštálovej RTG difrakčnej analýzy. Komplexný katión obsahuje centrálny atóm kobaltu, ktorý je koordinovaný šiestimi atómami dusíka a má tvar deformovanej tetragonálnej bipyramídy.

Koordinačná zlúčenina bola podrobená fotoizomerizačným experimentom v tuhej fáze a v chloroformovom roztoku. V absorpčnom spektre neožiareného roztoku bol pozorovaný intenzívny $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpčný pás s maximom pri 375 nm. Po vystavení roztoku žiareniu s vlnovou dĺžkou 365 nm bol pozorovaný pokles intenzity $\pi \rightarrow \pi^*$ pásu a mierny nárast jeho ramena pri vlnovej dĺžke 450 nm, čo sa prisudzuje zvyšovaniu intenzity $n \rightarrow \pi^*$ absorpčného pásu. Tieto zmeny intenzity absorpčných pásov sú dôkazom fotoizomerizácie koordinovaných ligandov z *trans* do *cis* formy. Pri striedavom ožarovaní roztoku zlúčeniny modrým svetlom (460 nm) a UV žiarením (365 nm), bol pozorovaný opätovný nárast $\pi \rightarrow \pi^*$ pásu a pokles $n \rightarrow \pi^*$ pásu. Cyklus následných ožarovaní bol zopakovaný trikrát, pričom odozva roztoku zlúčeniny na žiarenie bola počas všetkých troch cyklov rovnaká, čím sa potvrdila reverzibilita *cis-trans* fotoizomerizácie. V prípade experimentov v tuhom skupenstve bola odozva látky na ožarovanie menšia a potvrdila sa len čiastočná fotoizomerizácia molekúl z *trans* do *cis* formy, ktorá nebola plne reverzibilná.

Namerané statické a dynamické magnetické dáta zlúčeniny boli vyhodnotené ako poľové a teplotné závislosti. Z maxima poľovej závislosti relaxačného času τ bolo určené ideálne statické magnetické pole, pri ktorom je hodnota relaxačného času najvyššia $(B_{DC})_{max} = 0{,}06$ T a $\tau_{max} = 6{,}29 \cdot 10^{-4}$ s. Z teplotnej závislosti relaxačného času bola určená maximálna hodnota relaxačného času $\tau_{max} = 6{,}58 \cdot 10^{-4}$ s pri teplote 1,9 K. Pri analýze príspevkov jednotlivých relaxačných procesov k relaxácii magnetizácie zlúčeniny bol za najpresnejší určený model uvažujúci relaxáciu magnetizácie prostredníctvom Orbachovho a priameho procesu, kedy parameter efektívnej energetickej bariéry U_{eff} nadobúda hodnotu 15,3(7) K.

Záver

Fotoizomerizačné experimenty koordinačnej zlúčeniny v roztoku potvrdili *cis-trans* fotoizomerizáciu aktivovanú UV žiarením (365 nm, *trans* → *cis*) a modrým svetlom (460 nm, *cis* → *trans*) ako aj reverzibilitu tohto javu. Na základe výsledkov magnetických meraní pri statickom magnetickom poli možno konštatovať, že študovaná látka obsahuje vysokospinový a magneticky anizotropný centrálny atóm Co^{II}. Merania magnetickej susceptibility v striedavom magnetickom poli dokázali, že zlúčenina sa správa ako poľom indukovaný jednomolekulový magnet. Pri analýze relaxačných mechanizmov sa ukázal ako najpresnejší model uvažujúci relaxáciu magnetizácie zlúčeniny prostredníctvom Orbachovho a priameho procesu, pričom U_{eff} =15,3(7) K.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou projektov: APVV-19-0087, APVV-22-0172, DS FR-22-0010, VEGA 1/0029/22.

Literatúra

[1] Goswami, S.; Mondal, A. K.; Konar, S. Inorg. Chem. Front. **2015**, 2(8), 687-712.

[2] Shao, D.; Wang, X. Y. Chin. J. Chem. **2020**, 38(9), 1005-1018

[3] Orvoš, J.; Fischer, R.; Brachňáková, B.; Pavlík, J.; Moncoľ, J.; Šagátová, A.; Fronc, M.; Kožíšek, J; Routaboul, L.; Bousseksou, A; Šalitroš, I. New J. Chem. **2023**, 47(3), 1488-1497.

PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA JEDNOJADROVÝCH ŽELEZITÝCH KOMPLEXOV

Vanessa Šušuková, Cyril Rajnák

Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Fakulta prírodných vied, Ústav environmentálnych vied a chémie, Oddelenie chémie, Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava.

susukova1@ucm.sk, cyril.rajnak@ucm.sk

Úvod

V súčasnosti je v chemických databázach a publikáciách evidované veľké množstvo Fe(III) komplexov tvorených Schiffovými zásadami. Jednojadrové Fe(III) komplexy sú charakteristické pestrými prejavmi magnetoaktivity. V pentakoordinovaných komplexoch $[Fe^{III}(L^{MeO})_2Br]$ a $[Fe^{III}(L^{MeO})_2Cl]$ bola identifikovaná pomalá magnetická relaxácia [1]. Pre zmenu v hexakoordinovanom komplexe $[Fe(L^5)(NCSe)]$ bol potvrdený jav spinového prechodu, ale aj termochromizmus [2].

Primárnym cieľom tejto práce bola syntéza a charakterizácia jednojadrových železitých komplexov, obsahujúcich tetrahydrofuránový heterocyklus viazaný na vybraný derivát salicylaldehydu pomocou imínovej väzby. Konkrétne sa pripravili $[Fe^{III}(L^1)(bmsa)(Cl)]$ (**1**) a $[Fe^{III}(L^2)_2(Cl)]$ (**2**). Kde L^1 = (Z)-4-bromo-2-metoxy-6-((((tetrahydrofurán-2-yl)metyl)imino)metyl)fenol; L^2 = (Z)-2-metoxy-6-((((tetrahydrofurán-2-yl)metyl)imino)metyl)fenol.

Experimentálna časť

Všetky zakúpené reaktanty a rozpúšťadlá boli použité bez ďalšej purifikácie a sušenia. Konkrétne: 5-bromo-3-metoxysalicylaldehyd (97 %); 3-metoxysalicylaldehyd (99 %); tetrahydrofurfurylamín (97 %); $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (98 %); acetonitril (99,5 %). Manipulácia s chemikáliami, ako aj reakcie prebiehali za prítomnosti vzduchu. Produkty sa získali odparením rozpúšťadla.

Ligand $\mathbf{L^1}$ sa pripravil reakciou 5-bromo-3-metoxysalicylaldehydu (4,12 mmol) s tetrahydrofurylamínom (4,12 mmol) v prostredí AcN (20 ml). Ligand $\mathbf{L^2}$ sa pripravil reakciou 3-metoxysalicylaldehydu (1,5 mmol) s tetrahydrofurfurylamínom (1,5 mmol) v prostredí AcN (15 ml). Pripravené zmesi žltej farby sa miešali pri teplote 90 °C po dobu 60 min. Následne bola pridaná anorganická soľ $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (1,37 mmol (L^1); 0,5 mmol (L^2)). Po pridaní anorganickej soli sa farba reakčnej zmesi zmenila zo žltej na čiernu a ďalej sa miešali 120 min.

Z izolovaných monokryštálov bola pomocou monokryštálovej röntgenovej difraktometrie identifikovaná ich štruktúra, ako aj prislúchajúce kryštalografické parametre. Kryštalický materiál bol následne skúmaný metódami molekulovej spektroskopie (UV - VIS, FTR - IČ) a stanovením teplôt topenia.

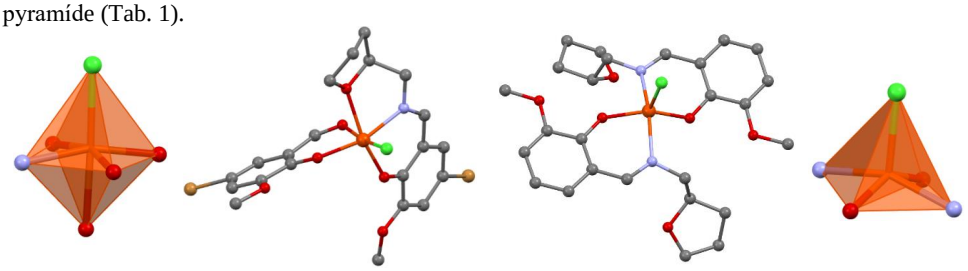
Výsledky a diskusia

Komplex **1** s chromofórom $\{FeNO_4Cl\}$, kryštalizoval v ortorombickej sústave. Tento komplex je hexakoordinovaný $N_k = 6$. Centrálny atóm Fe(III) je koordinovaný s jedným atómom dusíka, štyrmi atómami kyslíka a jedným atómom chlóru pochádzajúceho z použitej anorganickej soli (Obr. 1). V infračervenej oblasti 1624 cm^{-1} pozorujeme absorpčný pás prislúchajúci imínovej väzbe C=N, v oblasti 555 cm^{-1} pozorujeme vibrácie patriace väzbe C-Br.

Komplex **2** s chromofórom $\{FeN_2O_2Cl\}$, kryštalizoval v triklinickej sústave. Na rozdiel od komplexu **1** je pentakoordinovaný, $N_k = 5$. Atóm Fe(III) sa koordinuje dvojicou kyslíkov

pochádzajúcich z hydroxylovej funkčnej skupiny, ďalej s dvojicou dusíkov z imínovej väzby a koordináciu uzatvára atóm chlóru (Obr. 1). V oblasti 1599 cm^{-1} pozorujeme absorpčný pás, prislúchajúci imínovej väzbe C=N.

V oboch komplexoch (**1**, **2**) možno pozorovať v UV-VIS oblasti d-d prechody, ktoré sa nachádzajú pri 18 000 cm^{-1}, ako aj „prechody prenosu náboja“ v oblastiach nad 20 000 cm^{-1}. Komplexom boli vypočítané štruktúrne parametre pomocou softvéru Shape [3]. Tvar koordinačného polyédra komplexu **1** má geometriu blízku oktaédru a pre komplex **2**, geometriu blízku štvorcovej pyramíde (Tab. 1).



1 **2**

Obr. 1 Štruktúra komplexov **1**, **2**. Legenda: Fe - oranžová; N - fialová; O – červená, Br- bledooranžová, C- šedá. Atómy vodíka sú pre prehľadnosť odstránené [4].

Tab. 1 Shape parametre komplexov **1** a **2**.

Komplex	Chromofor	Farba	Kryšt. sústava	N_k	Shape parameter*
1	$\{FeNO_4Cl\}$	hnedá	ortorombická	6	**1,125 (OCT-6)** vs. 15,348 (TPR-6)
2	$\{FeN_2O_2Cl\}$	hnedá	triklinická	5	3,123 (vOC-5) vs. **0,706 (SPY-5)**

* Poznámky: Nk: koordinačné číslo; OCT-6: oktaéder; TPR-6: trigonálna prizma; vOC-5: vakantný oktaéder; SPY-5: štvorcová pyramída.

Záver

Pripravené boli dva nové jednojadrové Fe(III) komplexy **1** a **2**. Pri použití ligandu L^1, obsahujúceho atóm brómu, sa preferovala tvorba oktaédrického komplexu. V prípade použitia ligandu L^2 vznikol pentakoordinovaný komplex. Na základe odbornej literatúry sa domnievame, že najmä komplex **2** by mohol byť vhodným kandidátom na identifikáciu poľom indukovanej pomalej magnetickej relaxácie. V blízkej budúcnosti plánujeme pripravené komplexy študovať v magnetickom poli a definovať magnetoštruktúrne parametre.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA 1/0191/22. Autori ďakujú aj Mgr. Erike Samoľovej, PhD. za riešenie štruktúr pomocou monokryštálovej röntgenovej difraktometrie.

Literatúra

[1] Rajnák, C.; Titiš, J.; Moncoľ, J.; Valigura, D.; Boča, R. Effect of the Distant Substituent to Slow Magnetic Relaxation of Pentacoordinate Fe(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 14878

[2] Bridová, T.; Rajnák, C.; Titiš, J.; Samoľová, E.; Tran, K.; Malina, O.; Bieńko, A. Renz, F.; Gembický, M.; Boča, R..A mononuclear Fe(III) complex showing thermally induced spin crossover and slow magnetic relaxation with reciprocating thermal behaviour. *Dalton Trans.* **2024**, 53, 10828.

[3] Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S. **2013**. Shape 2.1. [Software].

[4] Šušuková, V. Komplexy založené na tvrdých a prechodných Lewisovych kyselinách. *Bakalárska práca*. Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Trnava, Slovensko, **2024**.

Synthesis, characterization, computational and pharmacological studies of Pregabalin derivatives and their metal complexes

Ayesha Asbat, Saima Najm, Farooq Saleem

Department of Theoretical chemistry, Institute of Inorganic Chemistry, Slovak academy of sciences, Comenius University, Bratislava, Slovakia
ayesha.asbat@savba.sk

Aiming towards the development of new therapeutic agents for different pharmacological activities, this work pronounces the synthesis, characterization (FTIR, 1H NMR, and HRMS (ESI+), computational and pharmacological (in-vitro and in-vivo) activities of pregabalin derivatives and their metal complexes (Zn and Cu) with significant therapeutic and less unwanted effects [1].

Primarily, a molecular docking study was conducted by auto dock tools 1.5.6 on different molecular targets such as neurokinin-1 receptor, dihydrofolate reductase enzyme receptor and alpha-2δ receptor to interpret the results of anti-inflammatory, antitumor anti-epileptic activities respectively [2]. However, all compounds showed significant binding affinity with receptors [3]. Based on docking results, pharmacological aspects of synthesized compounds were studied after analyzing them spectroscopically. Moreover, all newly synthesized compounds have been evaluated for their in-vivo anti-epileptic activity using pentylenetetrazole (PTZ) induced convulsion model [4].

The synthesized compounds were tested for oxidative burst assay, wherein compound SCC showed the highest anti-inflammatory activity compared with standard drug ibuprofen. Among them, some metal complexes showed the highest anti-epileptic activity compared with the standard drug pregabalin.

Resultantly, newly synthesized compounds were more active compared to the parent drug in some aspects and will be designed for further pharmacological activities in future.

Literature

[1] Metal complexes of pregabalin: design, synthesis, characterization and biological evaluation: Ayesha, A.; Saima, N.; Javed, I et al. J. Mol. Struct. 2021, 1235, 130236.

[2] Synthesis, characterization, computational, anticancer and anti-inflammatory studies of pregabalin esters and their complexes with heavy metals: Ayesha, A.; Saima, N.; Javed, I et al. J. Mol. Struct. 2022, 1264, 133234.

[3] Human serum albumin binding studies of a new platinum(IV) complex containing the drug pregabalin: experimental and computational methods: Nahid, S.; Sara, A.; Avat, Taherpour. J. Coord. Chem. 2019, 72, 600–618.

[4] In-vivo anti-epileptic study of newly synthesized pregabalin derivatives based on docking studies: Ayesha, A.; Farooq, S.; Saima, N.; Javed, I.; et al. Neur. Res. 2023, 12, 1136-1143.

EXPERIMENTÁLNE A TEORETICKÉ ŠTÚDIUM MAGNETIZMU A BIOLOGICKEJ AKTIVITY KOMPLEXOV PRECHODNÝCH KOVOV

[a] Michaela Červeňáková, [b]Ján Titiš

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

[1] cervenakova2@ucm.sk, [2] jan.titis@ucm.sk

Koordinačné zlúčeniny obsahujúce prechodné kovy predstavujú komplexné chemické entity, ktorých aplikačné možnosti sú širokospektrálne. Vďaka ich štruktúrnej rozmanitosti a špeciálnym fyzikálno-chemickým vlastnostiam sú využívané v oblasti prípravy nových magnetických materiálov, v katalýze, či v medicíne [1]. V súčasnosti, v období antibiotickej rezistencie, mnohých vírusových mutácií, superrezistentných baktérií, či nádorových ochorení, poskytujú v tomto smere kľúčové riešenia práve rôzne koordinačné zlúčeniny [2]. Známym príkladom využitia koordinačných zlúčenín v medicíne môže byť cisplatina, *cis*-[$Pt^{II}(NH_3)_2Cl_2$], ktorá sa kovalentným spôsobom viaže na molekulu DNA, čím dochádza k jej rôznym štrukturálnym a funkčným zmenám. To vedie k nesprávnej funkcií bunky a jej neschopnosti podliehať procesom bunkového delenia. Zaujímavé sú v tomto kontexte teda štruktúry komplexov prechodných kovov disponujúce vhodnými ligandovými systémami kopírujúce vlastnosti cisplatiny, čo z tohto pohľadu poukazuje na ich prirodzenú schopnosť interagovať s biomolekulami, vrátane nukleových kyselín. Takéto ich správanie je mimoriadne špecifické a predovšetkým veľmi dôležité najmä čo sa týka vývoja nových látok s potenciálnou antimikrobiálnou, protizápalovou, antitumorovou či antivírusovou aktivitou [3, 4]. Na druhej strane prevažná časť koordinačných zlúčenín prechodných kovov sa vyznačuje vo svojich štruktúrach prítomnosťou nesparených elektrónov, čo ma za následok prejav určitej magnetoaktivity. Analýzou správania sa komplexných molekúl obsahujúcich prechodné kovy z hľadiska ich magnetickej a biologickej aktivity možno vysloviť hypotézu o širšej multifunkčnosti týchto látok, ktorá v súčasnosti predstavuje jednu z najviac diskutovaných tém vo vedeckej sfére [5].

V práci sme sa venovali predovšetkým syntéze a charakterizácii štruktúrnych, spektrálnych a magnetických vlastností komplexov prechodných kovov M(II) = Cu, Co, Ni, Fe. Na syntézu boli použité organické ligandy typu 2,2'-bipyridín, 1,10-fenantrolín, amtipyrín a 4-aminoantipyrín. Následne pre dané komplexy bola vyriešená ich štruktúra (XRCD), namerané spektrálne vlastnosti (IČ, UV/Vis, EPR, CHN prvková analýza) a vykonané kvantovo-chemické výpočty za účelom opisu ich elektrónovej štruktúry. Ďalej sa skúmal mechanizmus interakcie komplexov s CT-DNA vo vodnom roztoku využitím spektrálnych metód. Výsledkom interakčných experimentov je stanovenie väzbovej konštanty K_b.

Ako príklad realizovaných syntéz možno uviesť prípravu dvoch Cu(II) komplexov, ktoré vo svojich štruktúrach obsahujú bidentátny ligand L = 4,4´-dimetoxy-2,2´-bipyridín ([$CuLCl_2$] **1**, [$CuL(H_2O)_2(NO_3)_2$] **2**). Komplexy sa pripravili reakciou 4,4´-dimetoxy-2,2´-bipyridínu s anorganickými soľami $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, resp. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ v metanolovom, resp. etanolovom roztoku. Obe zlúčeniny kryštalizujú v trigonálnej sústave s priestorovou grupou P -1. Kryštálové štruktúry komplexov **1** a **2** boli určené monokryštálovou röntgenovou difrakčnou analýzou. Dáta pre difrakčnú analýzu sa získali pomocou difraktometra Stoe StadiVari s plošným detektorom PILATUS3R 300K a s mikrofokusovanou RTG lampy Xenocs FOX3D Cu HF. Meranie prebiehalo pri laboratórnej teplote. Komplex **1** vykazuje charakteristickú štvorcovú geometriu a komplex **2**

pseudo-oktaédrické usporiadanie. Ligand 4,4′-dimetoxy-2,2′-bipyridín je v oboch komplexoch viazaný bidentátnym spôsobom na ión Cu(II) prostredníctvom dvoch atómov dusíka.

Spektrálne vlastnosti pripravených komplexov Cu(II) boli charakterizované rozličnými metódami, akými sú IR, UV-VIS, EPR. Elektrónové spektrá merané v UV-VIS oblasti priamo odrážajú elektrónové prechody v komplexoch. V prípade komplexov **1** a **2** možno nájsť široký avšak malo intenzívny pás v oblasti 12000 – 16000 cm^{-1}, čo je charakteristické pre d-d prechody. Výrazne intenzívny široký pás bol pozorovaný v oblasti nad 32000 cm^{-1}, čo svedčí o prechode prenosu náboja (CT) typu M→L, teda prechodu z obsadených orbitálov centrálneho atómu do neobsadených molekulových orbitálov daného ligandu. EPR spektrá mednatých komplexov majú profil typický pre axiálne systémy, čo svedčí o ich paramagnetickom charaktere. Benchtop EPR-5000 spektrometer bol použitý na meranie spektier elektrónovej paramagnetickej rezonancie (EPR), pričom meranie sa uskutočnilo pri laboratórnej teplote v X-pásme. Infračervené spektrá sa merali v tuhej fáze v oblasti 4000 - 400 cm^{-1} na FTIR spektrofotometri s ATR nástavcom Shimadzu Iraffinity-1. Na meranie elektrónových spektier bol použitý UV-VIS spektrofotometer 50 Bio/Varian, pričom meranie sa uskutočnilo v oblasti vlnových dĺžok 200 - 800 nm v roztoku metanolu.

Interkalácia komplexov do štruktúry DNA sa študovala pomocou spektrálnych metód, ako aj pomocou molekulovo-dynamickej simulácie, ktorá odhalila, že napr. komplex **1** sa viaže na DNA prostredníctvom koordinácie dusíkového atómu guanínového fragmentu pri vzdialenosti 2,5 Å. Všetky kvantovo-chemické výpočty sa uskutočnili pomocou programového balíka ORCA 5.0.4 [6] pre experimentálne štruktúry komplexov. Elektrónové spektrá (UV-VIS) a spektrá elektrónovej paramagnetickej rezonancie (EPR) sa vypočítali na úrovni teórie funkcionálov hustoty (DFT) použitím výmenno-korelačnoho funkcionálu PBE0. Bola použitá výpočtová báza CP(PPP) pre atóm Cu(II) a def2-TZVP pre všetky ostatné prvky. Relativistické efekty boli do výpočtov zahrnuté prostredníctvom metódy ZORA. Molekulovo-dynamické simulácie interakcie komplex-DNA boli realizované pomocou hybridnej metódy B3LYP/XTB2.

Na záver môžeme skonštatovať, že sme navrhli, syntetizovali a charakterizovali dva komplexy medi **1-2** bidentatneho ligandu 4,4′-dimetoxy-2,2′-bipyridínu. Predmetné komplexy **1-2** boli analyzované a študované rôznymi spektroskopickými analytickými postupmi, kvalitnými kvantovo-chemickými výpočtami, počnúc interakciou komplexov **1-2** s cieľovou molekulou CT-DNA. Náš zámer vychádzal z faktu, že bolo preukázané nedávnymi štúdiami veľmi zaujímavé biologické vlastnosti mednatých komplexov obsahujúcich vo svojich štruktúrach práve ligandy typu 2,2′-bipyridínu [6, 7].

Táto práca vznikla vďaka podpore agentúry VEGA (VEGA 1/0086/21).

Literatúra

[1] Pages, B. J., Dale, L.A., Wrightb, P. E., Aldrich-Wright R. J. Dalton Trans. 2015. **44**, 3055-3526.

[2] Papadopoulos, Z.; Doulopoulou, E.; Zianna, A.; Hatzidimitriou, A.G.; Psomas, G. Molecules 2022, **27**, 8929.

[3] Sirajudin, M., Ali, S., Badshah, A. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 2013. **124**, 1-19.

[4] Nick Hadjiliadis (Editor), Einar Sletten (Co-Editor), 2009 Wiley-Blackwell 544 p. ISBN: 978-1-444-31208-9 8.

[5] Guo F.-S., Bar A.K., Layfield R.A. Chemical Reviews, 2019. 119 (**14**). 8479 – 8505

[6] Alp M, Yurdakul S, Erdem B. Journal of Molecular Structure. 2022. 1260, 132846.

[7] Hussain, A., AlAjmi, M.F., Rehman, M.T. *et al.* *Sci Rep* 2019. **9**, 5237

Syntéza Heterometalických *3d-4f* Komplexov

Dominika Kendrová, Zuzana Bielková, Romana Mičová, Cyril Rajnák

Fakulta prírodných vied, Ústav chémie a environmentálnych vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava

kendrova1@ucm.sk, bielkova2@ucm.sk, romana.micova@uniba.sk, cyril.rajnak@ucm.sk

Úvod

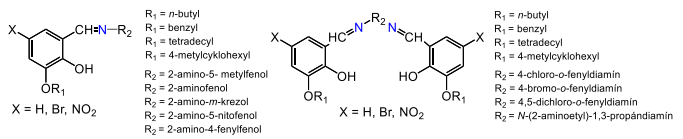
V súčasnosti je v koordinačnej chémii niekoľko naliehavých výziev, ktorých prekonanie by mohlo zásadným spôsobom zmeniť napr. situáciu na trhu s dátovými nosičmi. Patrí sem príprava molekulových magnetov rôznych druhov, s tým spojené ladenie výšky energetickej bariéry obrátenia spinu, a posúvanie teplotných hraníc ich úžitkových vlastností. Pozornosť sa okrem objemných klastrov a viacjadrových komplexov sústreďuje aj na syntézu heterometalických dvojjadrových *3d-4f* komplexov. Kombinácia magneticky anizotropných a izotropných kovov vo vhodnom chelátovom vrecku dáva silný predpoklad na objavenie pomalej magnetickej relaxácie, alebo zaujímavých magnetických a luminiscenčných vlastností [1]. Pripravili sa komplexy $[(CH_3OH)Zn^{II}(L^1)Eu^{III}(NO_3)_3]$ (**1**), $[(H_2O)Zn^{II}(L^2)Eu^{III}(NO_3)_3]$ (**2**) a $[(CH_3OH)Zn^{II}(L^1)Ce^{III}(NO_3)_3]$ (**3**) {kde $\mathbf{L^1}$ je Schiffova báza pripravená kondenzáciou 4,5-dimetyl-*o*-fenylendiamínu a 5-alyl-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehydu a $\mathbf{L^2}$ je Schiffova báza pripravená kondenzáciou 1,3-diaminopropanolu a 3-metoxysalicylaldehydu}.

Experimentálna časť

Príprava alkoxy derivátov salicylaldehydu

Pri príprave komplexov **1** a **3** sa použil 5-alyl-2-hydroxy-3-metoxybenzaldehyd a pri príprave komplexu **2** sa použil 3-metoxysalicylaldehyd. Ďalšie rozšírenie triedy heterometalických *3d-4f* komplexov bude orientované na organickú syntézu alkoxy derivátov salicylaldehydu v polohe „3“ (Obr. 1). Syntéza vychádza z relatívne dostupných substrátov a riadi sa jednoduchými syntetickými postupmi [2], avšak vyžadujúcimi inertnú atmosféru a bezvodé prostredie. Znečistené alkoxy deriváty sa purifikujú využitím stĺpcovej kolónovej chromatografie. Následne zreaguje Schiffova báza s primárnymi amínmi v pomere 1:1 a s diamínmi v pomere 2:1, čím vznikne chelatačný priestor tzv. vrecko. Vnútorné vrecko je vhodné na koordináciu *3d* prvku, zatiaľ čo vonkajšie vrecko pre *4f* prvok [3]. Syntéza komplexov prebieha v dvoch krokoch. V prvkom kroku reaguje Schiffova zásada s *3d* centrálnym atómom v prítomnosti trietylamínu. V druhom kroku sa pridáva *4f* centrálny atóm vo forme dusičnanu, chloridu, acetylacetonátu alebo iných solí. Pevná látka (produkt) v kryštalickej forme sa získa pozvoľným odparovaním rozpúšťadla, alebo difúziou pár nízkovrúcich rozpúšťadiel do odstavenej reakčnej zmesi.

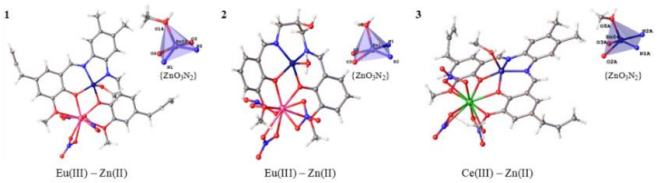
Aldehydy v reakcii s primárnymi amínmi a diamínmi



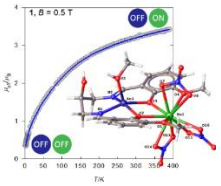
Obrázok 1: Plán prípravy ligandov obsahujúcich dve chelatačné vrecká.

Výsledky a diskusia

V komplexoch **1-3** sú na centrálnom atóme Zn^{II} koordinované dva atómy dusíka a tri atómy kyslíka, ktoré pochádzajú z ligandu L^1 (**1**, **3**), alebo L^2 (**2**). Geometria týchto koordinačných polyédrov je blízka tetragonálnej pyramíde. Pre zmenu, prítomnosť *4f* centrálneho atómu umožnila vznik polyédrov s vysokým koordinačným číslom (N_k = 10). Centrálne atómy Eu^{III} (**1**, **2**) a Ce^{III} (**3**) sú koordinované desiatimi atómami kyslíka. Pri zahriatí diamagnetického komplexu **2** so základným stavom Eu^{III} $^7F_0$ a Zn^{II} ^1S sa prepne do paramagnetického režimu v dôsledku populácie ^7F_J (J = 1 - 6) magnetických multipletov. Navyše, komplex **2** vykazuje určité znaky pomalej magnetickej relaxácie pri teplotách T = 2, 5, 10 a 20 K [4].



Obrázok 2: Heterometalické *3d-4f* komplexy **1-3**. Farebný kód: C – šedá, H -biela, Eu – ružová, N- modrá, O – červená, Zn – tmavo modrá, Ce – zelená.



Obrázok 3: Teplotná závislosť efektívneho magnetického momentu pre komplex **2** [4]. Farebný kód: C – šedá, H – biela, Eu – zelená, N- modrá, O – červená, Zn – tmavomodrá.

Záver

Pripravili sa heterometalické *3d-4f* komplexy **1-3**, ktorých štruktúra bola potvrdená monokryštálovou röntgenovou difraktometriou. Na overenie fázovej čistoty bola vykonaná prášková röntgenová difraktometria. Komplexy boli tiež charakterizované využitím fluorescenčnej spektrometrie, elementárnej analýzy, UV-Vis a IČ spektroskopie. Komplex **2** obsahujúci Eu^{III} ión sa z pôvodného diamagnetického stavu zahrievaním prepne do paramagnetického stavu [4]. Tento proces je zároveň dôkazom, že v európitom katióne sa pri zahrievaní presadzuje excitovaný, vyšší energetický multiplet $^7F_1$. Tento jav sa nazýva Multiplet crossover.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA 1/0191/22, VEGA 1/0086/21, APVV-19-0087 a univerzitným projektom FPV-04-2023 a FPPV-41-2024.

Literatúra

[1] Mondal, K. Ch.; Kostakis, G. E.; Lan, Y.; Werndorfer, W.; Anson, Ch. E.; Powell, A. K. Inorg. Chem., **2011**, 50, 11604-11611.

[2] Han, S.; Zhang, F.-F.; Qian, H.-I.; Chen, L.-L.; Pu, J.-B.; Xie, X.; Chen, J.-Z. Eur. J. Med. Chem. **2015**, 93, 16 – 32.

[3] Dolai, M.; Ali, M.; Rajnák, C.; Titiš, J.; Boča, R. New J. Chem., **2019**, 43, 12698.

[4] Mičová, R.; Bielková, Z.; Rajnák, C.; Titiš, J.; Moncoľ, J.; Bieńko, A.; Boča, R. Dalton Trans. **2024**, 53, 1492-1496.

Štvorjadrové Komplexy Medi

Ráchel Rusová, Cyril Rajnák

Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Fakulta prírodných vied, Ústav environmentálnych vied a chémie, Oddelenie chémie, Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava.

rusova4@ucm.sk, cyril.rajnak@ucm.sk

Úvod

Nepredvídateľnosť štruktúrnych variácií komplexov medi môže vyústiť do pozoruhodného usporiadania ligandovej sféry, či rôznej nuklearity. Typickým prípadom sú štvorjadrové komplexy typu $Cu_4OCl_6L_4$. V týchto komplexoch sú atómy chlóru viazané na atómy medi a plnia medzi nimi úlohu intramolekulového mostíka. V strede komplexu je atóm kyslíka. Podobné komplexy boli objavené v prírode na miestach erózie sopky Tolbačik (Polostrov Kamčatka). Prvý krát bol takýto štvorjadrový komplex laboratórne pripravený Bertrandom a kol. v roku 1966 [1,2]. Následne sa ich syntetická príprava stala trendom v koordinačnej chémii koncom 20. a začiatkom 21. storočia. Komplexy sa charakterizovali predovšetkým z pohľadu štruktúry v niektorých prípadoch aj základných magnetických vlastností [3]. Vo väčšine prípadov sa pripravovali za inertných podmienok, nakoľko rovnako, ako aj ich prírodný predchodca, podliehali degradácii na vzduchu, ale aj pri styku s vodou [4].

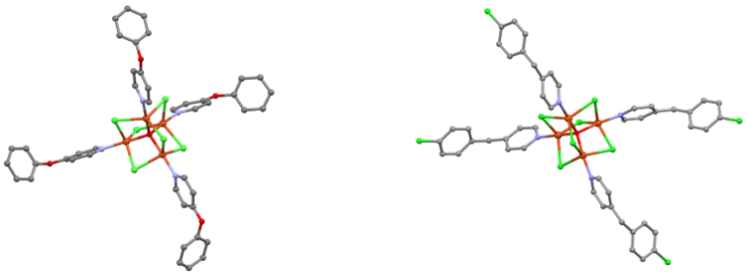
Pripravili a charakterizovali sme dva nové stabilné komplexy typu $Cu_4OCl_6L_4$, menovite $Cu_4(L^1)_4Cl_6O$ (**1**) a $Cu_4(L^2)_4Cl_6O$ (**2**) {kde L^1 = 4-fenoxypyridín; L^2 = 4-(4-chlorobenzyl)pyridín}, ktoré nevyžadujú bezvodé a inertné prostredie.

Experimentálna časť

Na prípravu komplexov bola použitá meďnatá anorganická soľ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (98%). Ako N-donorový ligand sa použil 4-fenoxypyridín (95 %) a 4-(4-chlorobenzyl)pyridín (95 %). Reakcie prebiehali v acetonitrile (99,5 %) a etanole (96 %) za prístupu vzduchu. Tuhý kryštalický materiál sa získal postupným odparovaním rozpúšťadla. Produkty boli charakterizované vybranými metódami molekulovej spektroskopie (FTIR-ATR, UV-VIS) a aj prvkovou analýzou. Štruktúra látok bola identifikovaná pomocou monokryštálovej röntgenovej difraktometrie (SC-XRD) a analyzovaná cez Addisonov geometrický index τ_5.

Výsledky a diskusia

Pripravili sa dva nové komplexy (**1**) a (**2**) typu $Cu_4OCl_6L_4$ (Obr. 1). V strede komplexov je situovaný atóm kyslíka, okolo ktorého sú viazané štyri meďnaté atómy. Susedné atómy medi sú premostené atómami chlóru. N-donorové ligandy v podobe derivátov pyridínu dotvárajú celkovú architektúru komplexu. Komplex **1** kryštalizuje v triklinickej kryštálovej sústave. Tvar koordinačných polyédrov okolo meďnatých centier je blízky axiálne distordovanej trigonálnej bipyramíde. Geometria koordinačných polyédrov bola potvrdená Addisonovým geometrickým indexom τ_5 (Tab. 1). Komplex **2** kryštalizuje v monoklinickej kryštálovej sústave. Vo viditeľnej oblasti (14 000 cm^{-1}) boli v komplexe **2** zaznamenané *d-d* prechody podmienené absorpciou červeného svetla. Prítomné boli aj charakteristické pásy prenosu náboja v oblasti 28 000 cm^{-1}. U obidvoch komplexov boli detegované vibrácie Cu-O väzieb v infračervenej oblasti 619 cm^{-1} [5].



Obr. 1. Štruktúra komplexu **1** (vľavo) a komplexu **2** (vpravo). *Legenda:* Šedá – C, zelená – Cl, fialová – N, Oranžová – Cu, červená – O. Vodíky nie sú zobrazené pre lepšiu prehľadnosť (MERCURY) [5].

Tab. 1. Hodnoty Addisonovho indexu τ_5 pre každé koordinačné centrum komplexu **1** a **2** [5].

1		**2**	
τ_5(Cu1)	0,924	τ_5(Cu1)	0,842
τ_5(Cu2)	0,957	τ_5(Cu2)	0,931
τ_5(Cu3)	0,856	τ_5(Cu1a)	0,842
τ_5(Cu4)	0,902	τ_5(Cu2a)	0,931

Záver

Pripravené boli dva nové viacjadrové komplexy **1** a **2** typu $Cu_4OCl_6L_4$. Štruktúra komplexu **1** je asymetrická, avšak komplex **2** je symetrický. Pomocou softvéru Mercury bolo potvrdené, že dvojnásobná os otočenia prechádza stredom štruktúry (Cl7-O-Cl2). Meďnaté komplexy, v minulosti považované za kompletne preskúmané v oblasti magnetizmu, pred niekoľkými rokmi prekvapili, keď bola v jednojadrovom Cu(II) komplexe zaznamenaná poľom indukovaná pomalá magnetická relaxácia (Boča a kol., 2017). V V blízkej budúcnosti preto podrobíme pripravené komplexy **1** a **2** dynamickým magnetickým meraniam s cieľom identifikovať pomalú magnetickú relaxáciu.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu VEGA 1/0191/22. Poďakovanie patrí aj Mgr. Erike Samoľovej, PhD. a prof. Ing. Jánovi Moncoľovi, PhD., DrSc. za vykonanie monokryštálovej röntgenovej difraktometrie.

Literatúra

[1] Becker, S., Behrens, U., Schindler, S. Investigations Concerning [Cu4OX6L4] Cluster Formation of Copper(II) Chloride with Amine Ligands Related to Benzylamine. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 14, 2437-2447.

[2] Bertrand, J. A., Kelley, J. A. Five-Coordinate Complexes. II.1 Trigonal Bipyramidal Copper(II) in a Metal Atom Cluster. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4746–4747.

[3] Sureshbabu, P., Junaid, Q. M., Upadhyay, C., Victoria, W., Pitchavel, V., Natarajan, S., Sabiah, S. Di and tetranuclear Cu(II) complexes with simple 2-aminoethylpyridine:Magnetic properties, phosphodiester hydrolysis, DNA binding/cleavage, cytotoxicity and catecholase activity. *Polyhedron*. **2019**, 164, 202-218.

[4] Löw, S., Becker, J., Würtele, Ch., Miska, A., Kleeberg, Ch., Behrens, U., Walter, O., Schindler, S. Reactions of Copper(II) Chloride in Solution: Facile Formation of Tetranuclear Copper Clusters and Other Complexes That Are Relevant in Catalytic Redox Processes. *Chem. Eur. J*. **2013**, 19, 5342-5351.

[5] Rusová, R. Syntéza a charakterizácia Cu(II) komplexov s rôznou nuklearitou. Diplomová práca, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Trnava, Slovensko, 2024.

Aplikovaná organická chémia

Pyrolidínové analógy nukleozidov ako inhibítory SARS-CoV-2 RNA polymerázy

Bc. Emma Könözsiová

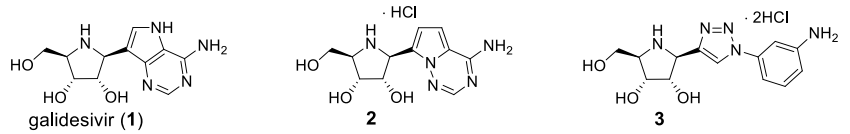
Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie
Oddelenie organickej chémie
FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 82137 Bratislava

emma.konozsiova@gmail.com

RNA-závislá RNA polymeráza je enzým, významný pri replikácii vírusovej RNA v hostiteľskej bunke. Vírus SARS-CoV-2 spôsobil nedávnu globálnu pandémiu ochorenia COVID-19, a tým, že sa jedná o RNA vírus, RNA polymeráza hrá dôležitú úlohu v jeho životnom cykle. Centrom pozornosti pri vývoji liečiv voči tomuto ochoreniu sa tak stali predovšetkým inhibítory RNA-závislej RNA polymerázy, ktoré sa vedia začleniť do syntetizujúcej sa RNA a tak ukončiť jej replikáciu.[1]

Mnohé deriváty iminocukrov, ktoré svojou štruktúrou napodobňujú furanózovú časť originálneho sacharidového substrátu, sa vyznačujú významnými inhibičnými aktivitami voči rôznym druhom enzýmov patogénnych vírusov. Dôležitú skupinu takýchto glykomimetík tvoria aza-C-nukleozidy s náhradou furanózového kruhu za pyrolidín a s C-C glykozidickou väzbou v anomérnej pozícii, ktoré sú stabilnejšie voči hydrolázam než ich prírodné originály.

Medzi takéto aza-C-nukleozidy patrí napríklad galidesivir (**1**), ktorý preukázal významnú inhibičnú aktivitu voči viacerým RNA vírusom, vrátane SARS-CoV-2. Medzi ďalšie aza-C-nukleozidy líšiace sa od galidesiviru (**1**) v ich nukleovej báze patrí napríklad štrukturálny „kríženec“ galidesiviru a remdesiviru **2** a flex-aza-C-nukleozid **3**, ktoré preukázali inhibičnú aktivitu voči príbuznému vírusu MERS-CoV (Obrázok 1).



Obrázok 1: *Vybrané aza-C-nukleozidy s inhibičnou aktivitou voči RNA vírusom.*

V syntéze galidesiviru (**1**) a jeho analógov sme sa rozhodli využiť ako kľúčový medziprodukt 5-článkový cyklický nitrón **4** (Schéma 1). Z literatúry je dobre známe, že nukleofilné adície heteroaromatických organokovových činidiel na C=N dvojitú väzbu takýchto nitrónov prebiehajú s vysokou 2,3-*trans* stereoselektivitou a ich produkty **5** sú využívané v syntéze C-2-heteroaryl-substituovaných polyhydroxylovaných pyrolidínových zlúčenín **6**.[5] Galidesivir (**1**) a jeho analógy by sme tak mohli pripraviť zo zlúčeniny **5** už len redukciou N-O väzby a odstránením ochranných skupín.

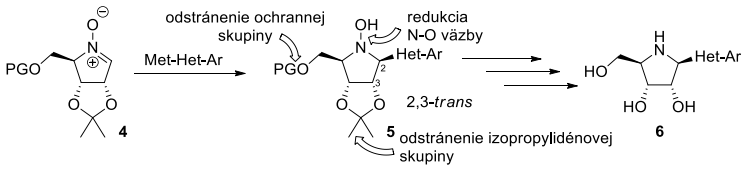


Schéma 1: *Návrh syntézy galidesiviru (**1**) a jeho analógov z nitrónu **4**.*

Spomínaný 5-článkový cyklický nitrón **4** sa nám podarilo pripraviť vnútromolekulovou S_N2 cyklizáciou oxímu **7**, získaného z oxímu **8** silyláciou a následnou mezyláciou jeho voľnej sekundárnej hydroxyskupiny (Schéma 2, overený prístup). Oxím **8** vznikol z literárne známeho L-lyxonolaktónu **9**[6] po jeho selektívnej redukcii s $NaBH_4$ na furanózový derivát a následnej tritylácii jeho O-5′ hydroxyskupiny a kondenzácii s hydroxylamínom.

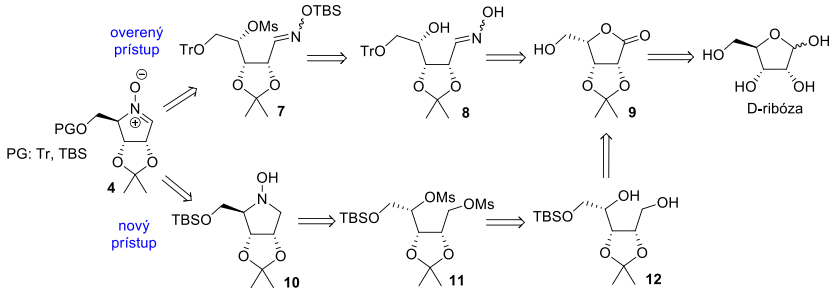


Schéma 2: *Retrosyntetická analýza overeného a nového prístupu prípravy nitrónu **4** z D-ribózy.*

Z hľadiska optimalizácie výťažku nitrónu **4**, sme navrhli nový prístup k syntéze, ktorý by zahŕňal jeho prípravu oxidáciou *N*-hydroxypyrolidínu **10**,[7] získaného vnútromolekulovou S_N2 cyklizáciou mezylovaného diolu **11** s hydroxylamínom, pripraveného z diolu **12** (Schéma 2, nový prístup). Diol **12** by sme pripravili tentokrát úplnou redukciou známeho L-lyxonolaktónu **9** s $NaBH_4$.

Poďakovanie

Táto práca vznikla za podpory grantovej agentúry VEGA (projekt č. 1/0152/23).

Literatúra

[1] Tian, L.; Qiang, T.; Liang, C.; Ren, X.; Jia, M.; Zhang, J.; Li, J.; Wan, M.; YuWen, X.; Li, H.; Cao, W.; Liu, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2021**, *213*, 113201.
[2] Celik, I.; Erol, M.; Duzgun, Z. *Mol. Divers.* **2022**, *26*, 279.
[3] Sparrow, K. J.; Shrestha, R.; Wood, J. M.; Clinch, K.; Hurst, B. L.; Wang, H.; Gowen, B. B.; Julander, J. G.; Tarbet, E. B.; McSweeney, A. M.; Ward, V. K.; Evans, G. B.; Harris, L. D. *ACS Med. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 506.
[4] Wong, C. H. A.; Hubert, J. G.; Sparrow, K. J.; Harris, L. D.; Tyler, P. C.; Brimble, M. A. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 6134.
[5] Tsou, E.-L.; Chen, S.-Y.; Yang, M.-H.; Wang, S.-C.; Cheng, T.-R. R.; Cheng, W.-C. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 10198.
[6] Godskesen, M.; Lundt, I.; Madsen, R.; Winchester, B. *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 1857.
[7] Matassini, C.; Parmeggiani, C.; Cardona, F.; Goti, A. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4082.

SYNTÉZA BIORELEVANTNÝCH ESTEROV KYSELINY *β*-REZORCILOVEJ

Michal Jurík, Martin Markovič, Tibor Gracza

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

michaljurik1@gmail.com

Estery kyseliny *β*-rezorcilovej 8-dehydro-*β*-rezoantarktínového typu prejavili v biologických testoch protirakovinovú aktivitu voči viacerým bunkovým líniám rakoviny prostaty. Ide o metabolity izolované z huby rodu *Penicillium antarcticum*. Ich biologický mechanizmus účinku pravdepodobne spočíva v schopnosti inhibovať p-glykoproteín, ktorý je zodpovedný za odstraňovanie xenobiotík zvnútra bunky, vrátane tých rakovinových.[1] Vzhľadom na medicínsky potenciál týchto biologicky aktívnych molekúl sme sa rozhodli navrhnúť a následne uskutočniť ich prvú totálnu syntézu (Schéma 1).

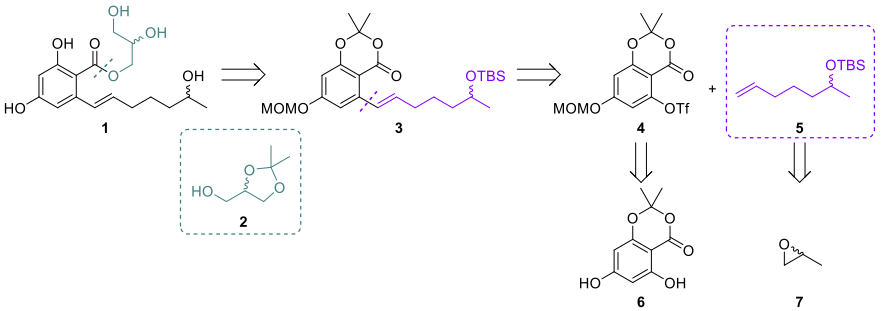


Schéma 1: Všeobecná retrosyntéza biorelevantných esterov kyseliny *β*-rezorcilovej

Samotná syntéza vychádza z komerčne dostupného aromatického acetonidu **6**, z ktorého dvojkrokovou sekvenciou možno pripraviť aromatického partnera **4** pre Heckov kapling. Alifatického partnera **5** je možné pripraviť sériou dvoch reakčných krokov z propylénoxidu **7**. Spojením transesterifikácie takto pripraveného alkénu **3** a komerčne dostupného dioxolánu **2**, s následnou deprotekciou až troch kyslo-labilných ochranných skupín pripravíme cieľový ester kyseliny *β*-rezorcilovej **1**. S použitím enantiomérne čistých komponentov **2** a **7** možno vyššie uvedenou stratégiou pripraviť všetky 4 možné stereoizoméry prírodnej látky, čím jednoznačne potvrdíme absolútnu konfiguráciu v prírode sa vyskytujúceho derivátu 8-dehydro-*β*-rezoantarktínového typu.

Poďakovanie
Práca vznikla s podporou slovenskej grantovej agentúry APVV číslo grantu: APVV-20-0105

Literatúra

[1] Leshchenko, E.V.; Antonov, A.S.; Borkunov, G.V.; Hauschild, J.; Zhuravleva, O.I.; Khudyakova, Y.V.; Menshov, A.S.; Popov, R.S.; Kim, N.Y.; Graefen, M.; et al. New Bioactive β-Resorcylic Acid Derivatives from the Alga-Derived *Fungus Penicillium antarcticum* KMM 4685. *Mar. Drugs* **2023**, 21, 178.

SYNTÉZA DIASTEREOIZOMÉROV VARITRIOLU S POTENCIÁLNOU CYTOSTATICKOU AKTIVITOU

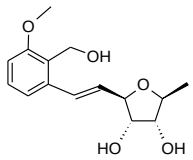
Alex Ondruška, Angelika Lásiková

Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

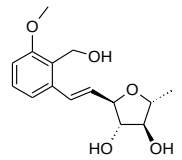
xondruskaa@stuba.sk

Úvod

V roku 2002 bola objavená nová prírodná látka s názvom varitriol **1**, ktorá bola izolovaná z morskej huby rodu *Emericella variecolor* [1]. Táto prírodná látka vykazovala zaujímavú cytostatickú aktivitu voči viacerým rakovinovým bunkovým líniám. Vďaka svojej biologickej aktivite a jednoduchej štruktúre varitriol zaujal pozornosť chemikov a následne sa objavilo viacero totálnych syntéz za účelom potvrdenia jeho štruktúry a stereochémie [2]. Syntetický varitriol ale nepreukázal aktivitu zhodnú s aktivitou prírodného varitriolu [3]. Jedným z dôvodov mohla byť prítomnosť malého množstva istej veľmi účinnej prímesi v testovanej vzorke, ktorá v nej ostala počas izolácie. Touto prímesou mohol byť iný metabolit *Emericella variecolor,* ktorý je štruktúrne blízky varitriolu **1.** Mohlo sa jednať napríklad o jeho stereoizomér – 5‘,6‘-diepi-varitriol **2**, ktorý bol predmetom mojej syntézy [4].



varitriol(**1**)



5‘,6‘-diepi-varitriol(**2**)

Experimentálna časť

Syntéza 5‘,6‘-diepi-varitriolu vychádzala z D-arabinolaktónu, z ktorého bol pripravený sulfid **3** [5]. Prvou kľúčovou časťou syntézy bolo selektívne zavedenie metylovej skupiny na tetrahydrofuránový skelet, ktoré sa uskutočnilo trojstupňovou sekvenciou krokov. Následne sa získaná diastereoizomérna zmes sulfidu **4** oxidovala na diastereoizomérnu zmes sulfónu **5**, ktorý je jedným z dvoch kaplingových partnerov pre Julia-Kocienskeho olefináciu, ktorou sa dosiahol kapling tetrahydrofuránovej a aromatickej časti molekuly dvojitou väzbou s E-konfiguráciou s vysokou selektivitou. Julia-Kocienskeho olefinácia poskytla diastereoizomérnu zmes ochráneného produktu **6**. Následne sa uskutočnilo odchránenie štandardnými postupmi, čo viedlo ku finálnemu produktu **2** (Schéma 1).

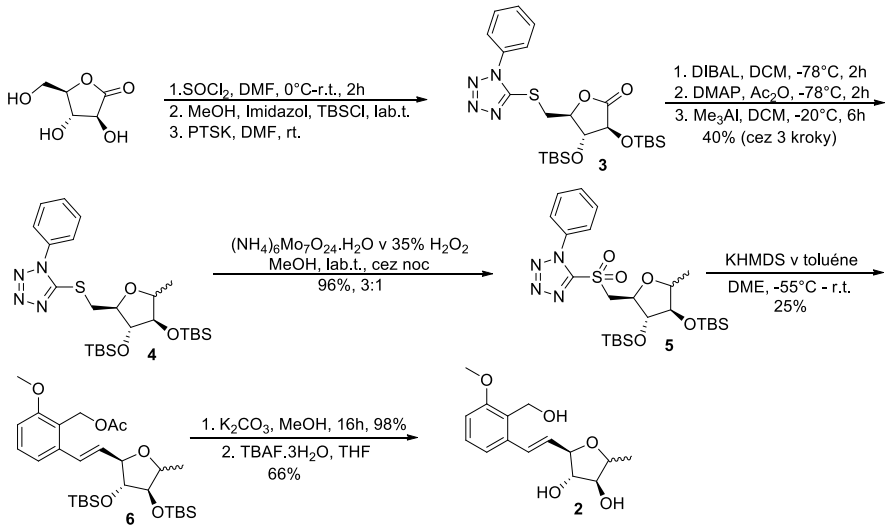


Schéma 1

Výsledky a diskusia

Podľa našich predpokladov by varitriol **1** a jeho stereoizomér 5‘,6‘-diepi-varitriol **2** mohli teoreticky vznikať v organizme huby biochemickými reakciami zo spoločného prekurzoru s názvom andytriol, ktorý patrí medzi známe metabolity *Emericella variecolor*. A z toho vyplývajúc, možná prítomnosť tohoto stereoizoméru v testovanej vzorke by mohla vysvetľovať, prečo bol prírodný varitriol izolovaný z morskej huby biologicky aktívny a syntetický nie. Vyššie opísaným syntetickým postupom bola pripravená diastereoizomérna zmes 5‘,6‘-diepi-varitriolu **2** ako majoritného stereoizoméru a 5‘-epi-varitriolu ako minoritného stereoizoméru v deviatich krokoch s celkovým výťažkom 6% [4].

Záver

V rámci tejto práce sme sa zaoberali syntézou 5‘,6‘-diepi-varitriolu **2** ako možného diastereoizoméru, ktorý môže teoreticky vznikať podobnou biosyntetickou cestou ako varitriol **1** a vykazovať zaujímavú cytostatickú aktivitu. Uskutočnili sme syntézu analógu 5‘,6‘-diepi-varitriolu **2**, ktorého syntéza a ani cytotoxická aktivita zatiaľ nie sú popísané v literatúre. Jednotlivé medziprodukty tejto syntézy boli ocharakterizované. Vzorka pripravenej finálnej zlúčeniny **2** bude poskytnutá na biologické testy.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja pre projekt č. APVV-20-0105.

Literatúra

[1] Malmstrøm, J.; Christophersen, C.; Barrero, A. F.; Oltra, J. E.; Justicia, J.; Rosales, A. J. Nat. Prod. **2002**, 65, 364-367.

[2] Štiblariková, M.; Lásiková, A.; Gracza, T. Mar. Drugs **2023,** 21, 19.

[3] Caletková, O. ; Lásiková, A. ; Hajdúch, M. ; Džubák, P. ; Gracza, T. ARKIVOC **2012** (vi) 365.

[4] Ondruška, A. Bakalárska práca **2024**.

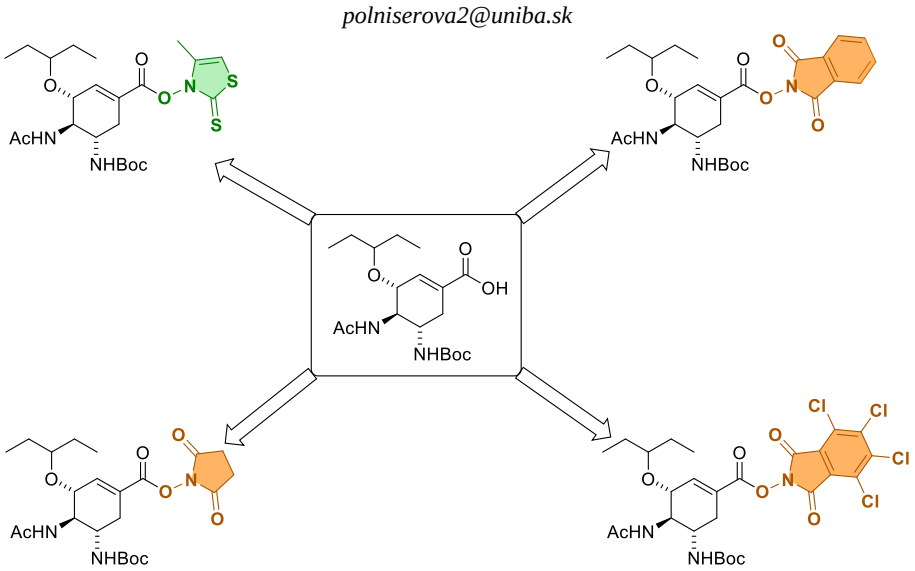
[5] Jurkáček, T. Bakalárska práca **2016**.

Príprava amidov oseltamiviru z jeho aktívnych esterov

Petra Polnišerová, Mária Mečiarová, Radovan Šebesta

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra organickej chémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

polniserova2@uniba.sk



Karboxylové kyseliny sa pre svoju dostupnosť a variabilitu využívajú ako stavebné bloky v syntéze mnohých organických látok. Ich transformácia na príslušné deriváty je prínosná aj z hľadiska modifikácie niektorých biologicky účinných látok s cieľom potenciálneho zlepšenia ich biologickej aktivity. Antivirálne liečivo oseltamivir obsahuje vo svojej štruktúre karboxylovú funkčnú skupinu, ktorej vhodná bioizostérna zámena by mohla potenciálne viesť k zvýšeniu inhibičnej aktivity liečiva voči mutáciám vírusov chrípky. Transformácia môže byť realizovaná prostredníctvom využitia redox-aktívnych esterov (RAEs).[1] K ich výhodám patrí jednoduchá príprava a možnosť uplatnenia v radikálových dekarboxyláciách i nukleofilných substitučných reakciách.

V prvej časti našej práce sme sa zamerali na prípravu RAEs oseltamiviru. Vychádzajúc z karboxylovej kyseliny odvodenej od oseltamiviru, ktorú sme pripravili z komerčne dostupnej soli oseltamiviru a kyseliny trihydrogenfosforečnej[2], a *N*-hydroxyftalimidu sme uskutočnili optimalizáciu reakčných podmienok prípravy aktívneho NHPI esteru. Vyskúšali sme 5 metód, ktoré sa líšili použitým kondenzačným činidlom, aditívom, bázou, teplotou a reakčným časom. Po zvolení optimálnej metódy sme pripravili celkovo 4 rôzne RAEs oseltamiviru, pričom len jeden z nich bol opísaný v literatúre.[3] Pripravené estery sme testovali v podmienkach dekarboxylatívnej borylácie[4] a sulfonylácie, avšak neúspešne. Následne sme aktívne estery využili pri príprave amidov odvodených z oseltamiviru. Pri príprave benzylamidu sme uskutočnili skríning RAEs. Vychádzajúc

zo zvoleného aktívneho esteru sme pripravili celkovo 4 amidy, z ktorých jeden bol opísaný v literatúre.[5]

Karboxylovú kyselinu z oseltamiviru sme získali v kvantitatívnych výťažkoch. Po optimalizácii reakčných podmienok na prípravu RAEs sme zvolili za najvhodnejšiu tú metódu, ktorá využíva T3P ako kondenzačné činidlo a činidlo DABCO ako bázu. K jej výhodám patrí kratší reakčný čas v porovnaní s ostatnými metódami a izolácia produktu bez nutnosti chromatografie, čo je prínosom aj z ekologického hľadiska kvôli úspore rozpúšťadiel. Pripravené RAEs sme získali vo výťažkoch 46 – 89 %. Pri príprave benzylamidu odvodeného od oseltamiviru sme po skríningu zvolili NHS ester ako najvhodnejší východiskový materiál, z ktorého sme následne pripravili ďalšie amidy vo výťažkoch 30 – 91 %.

Na záver môžeme konštatovať, že sa nám podarilo transformovať oseltamivir na príslušnú karboxylovú kyselinu, nájsť optimálnu metódu prípravy RAEs oseltamiviru, pripraviť 4 RAEs zoptimalizovanou metódou, vykonať skríning RAEs na príprave benzylamidu a zvolený RAE využiť ako východiskovú látku pri príprave ďalších 3 amidov. Celkovo sme v našej experimentálnej činnosti pripravili 12 látok, z toho 7 nových, dosiaľ neopísaných v literatúre.

Literatúra

[1] Chen, C.-L.; Lin, T.-C.; Wang, S.-Y.; Shie, J.-J.; Tsai, K.-C.; Cheng, Y.-S. E.; Jan, J.-T.; Lin, C.-J.; Fang, J.-M.; Wong, C.-H. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *81*, 106−118.

[2] Hong, B.-T.; Cheng, Y.-S. E.; Cheng, T.-J.; Fang, J.-M. *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *163*, 710-721.

[3] Gunasekera, D. S. *Synlett.* **2012**, *23*, 573-576.

[4] Cheng, W.-M.; Shang, R.; Zhao, B.; Xing, W.-L.; Fu, Y. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 16, 4291–4294.

[5] Shi, L.; Jing, Ch.; Ma, W.; Li, D.-W.; Halls, J. E.; Marken, F.; Long, Y.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6011-6014.

SYNTÉZA NOVÝCH FOTOIZOMERIZOVATEĽNÝCH ARYLAZOPYRIDÍNOV: ŠTÚDIUM PRÍPRAVY A FOTOCHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ

Jakub Matuška, Adam Nemčovič

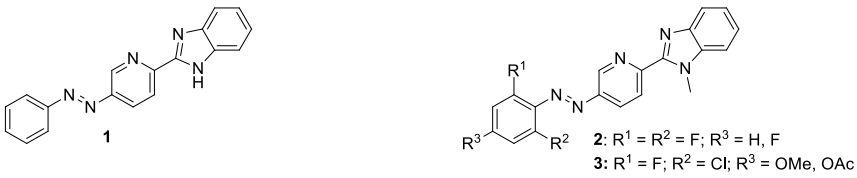
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie organickej chémie Radlinského 9, 82137 Bratislava

jakob.matuska@gmail.com

Výskum molekulových fotoprepínačov je v súčasnej dobe aktuálnou témou.[1] Vďaka ich jedinečným fotochemickým vlastnostiam vyplývajúcim z ich fotofyzikálnych vlastností, takéto molekuly priťahujú pozornosť v rozličných vedných odvetviach.[1,2]

Diazény predstavujú významnú skupinu molekulových fotoprepínačov, ktoré sú vzhľadom na prítomnosť dvojitej väzby v azo-skupine schopné existovať ako dva geometrické izoméry *E* a *Z*. Z dôvodu termodynamickej nestability *Z*-izomérov dochádza po ožiarení vzorky svetlom z UV alebo VIS oblasti k fotoizomerizácii *E*→*Z* a následne k samovoľnej relaxácii *Z*-izoméru späť na *E*-izomér. Rýchlosť tohto procesu závisí od termálnej stability *Z*-izoméru. Ďalším významným parametrom charakterizujúcim fotoprepínače je výťažnosť obojsmernej izomerizácie *E*⇄*Z* a poloha absorpčných maxím π-π* a n-π* prechodov oboch izomérov. Vzhľadom na to, že uvedené vlastnosti môžu byť pre spomenuté aplikácie fotoprepínačov kľúčové, je schopnosť ich modulácie významnou otázkou. Dobre opísanou metódou na zvýšenie termálnej stability *Z*-izoméru je zavedenie substituentov, ako sú atómy fluóru,[3] chlóru,[4] či alkylové substituenty[5] alebo metoxyskupiny,[6] do *orto*-polohy voči azo-väzbe. Navyše, vhodným výberom substituenta nielen v *orto*-, ale aj v *para*-polohe, je možné dosiahnuť lepšiu separáciu maxím absorpčných pásov, a tým zvýšiť efektivitu izomerizácie a tak povediac „vyladiť" požadované fotochemické vlastnosti.

V našej výskumnej skupine bol prvotne zosyntetizovaný fenylazopyridín-benzimidazolový ligand **1** (Obrázok 1),[7] ktorý spomedzi všetkých pripravených derivátov, preukázal najvyššiu termálnu stabilitu *Z*-izoméru, avšak len v rádoch hodín. V snahe vylepšiť túto charakteristiku, rozhodli sme sa pôvodnú štruktúru modifikovať zavedením atómov fluóru a chlóru do *orto*-polôh a následne na základe UV-VIS spektrometrie sledovať ich vplyv na termálnu stabilitu *Z*-izoméru novo-pripravených derivátov **2** a **3** (Obrázok 1). Naším ďalším plánom bola *para*-substitúcia takto modifikovaných štruktúr (OMe, OAc, F) s cieľom čo najviac zvýšiť efektivitu izomerizácie v oboch smeroch *E*⇄*Z* a zvýšiť termálnu stabilitu.



Obrázok 1: Modifikácia štruktúry pôvodného benzimidazolového ligandu **1**.

Syntéza arylazopyridín-benzimidazolov **2** a **3** v oboch prípadoch pozostávala z troch krokov (Schéma 1). Diazotáciou východiskového 2-chlór-5-aminopyridínu (**4**) sa pripravila diazóniová soľ **5**, ktorá sa následne použila v adícii s *in-situ* generovanými aromatickými organolítnymi zlúčeninami **6** a v *one-pot* aza-kaplingu s 3,5-disubstituovanými fenolmi **9**. V poslednom kroku syntézy sa do štruktúry takto získaných azozlúčenín **7**, resp. **10** zaviedol benzimidazolový skelet pomocou C-H aktivácie s *N*-metylbenzimidazolom (**8**), čím sa získali výsledné arylazopyridíny **2**, resp. **3**, ktoré boli podrobené fotochemickým experimentom.

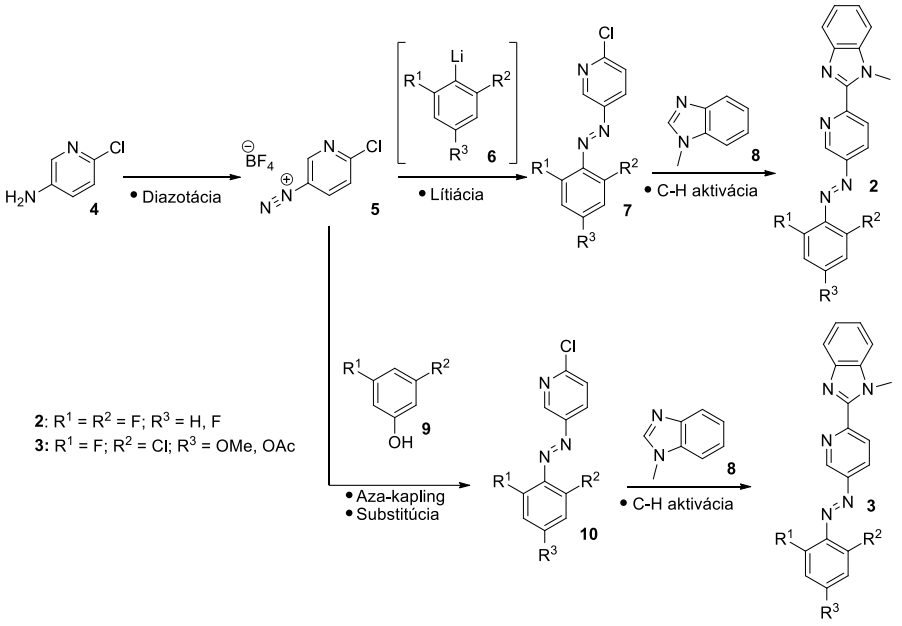


Schéma 1: Príprava *orto*- a *para*-substituovaných arylazopyridín-benzimidazolov **2** a **3**.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou grantových agentúr VEGA (1/0029/22) a APVV (APVV-19-0087).

Literatúra

[1] Fuchter, M. J. *J. Med. Chem.* **2020**, *63*, 11436-11447.

[2] Russew, M.-M.; Hecht, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348-3360.

[3] Bléger, D.; Schwarz, J.; Brouwer, A. M.; Hecht, S. *J. Am. Chem. Soc. 134*, **2012**, 20597-20600.

[4] Lameijer, L. N.; Budzák, Š.; Simeth, N. A.; Hansen, M. J.; Feringa, B. L.; Jacquemin, D.; Szymański, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 21663-21670.

[5] Bunce, N. J.; Ferguson, G.; Forber, C. L.; Stachnyk, G. J. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 394-398.

[6] Beharry, A. A.; Sadovski, O.; Woolley, G. A. *J. Am. Chem. Soc. 133*, **2011**, 19684-19687.

[7] Orvoš, J.; Fischer, R.; Brachňaková, B.; Pavlik, J.; Moncoľ, J.; Šagátová, A.; Fronc, M.; Kožíšek, J.; Routaboul, L.; Bousseksou, A.; Šalitroš, I. *New J. Chem.* **2023**, *47*, 1488-1497.

SYNTÉZA HYDROXYLAMIDŮ ODVOZENÝCH OD KYSELINY SQUAROVÉ S POTENCIÁLNÍM ANTIMYKOBAKTERIÁLNÍM ÚČINKEM

Anežka Lyková, Lucie Brulíková

Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, 17. listopadu 12, 779 00 Olomouc, Česká republika

anezka.lykova01@upol.cz, lucie.brulikova@upol.cz

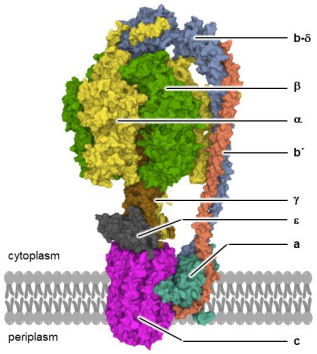
Tuberkulóza je infekční onemocnění způsobené bakterií *Mycobacterium tuberculosis*, kterým celosvětově za rok onemocní více než 10 milionů obyvatel. Přenáší se kapénkami a postihuje primárně plíce, postižen může ale být i jakýkoli jiný orgán. Devadesát procent nakažených jsou dospělí a vyšší prevalence je pozorována u mužů.

Léčba aktivní formy tuberkulózy trvá podle doporučení WHO 4 až 6 měsíců a její úspěšnost je asi 85 %. Pokud ale aktivní forma tuberkulózy léčena není, má onemocnění až 50% úmrtnost. To představuje velký problém, protože v posledních letech dochází ke zvyšujícímu se výskytu multirezistentních kmenů *Mycobacterium tuberculosis*, které nemusí na léčbu dostupnými medikamenty reagovat, a je proto nutné vytvořit léčiva nová.[1]

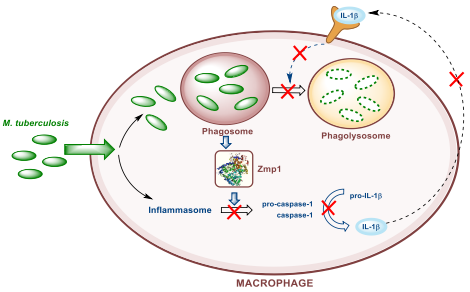
Jednou ze skupin molekul, která se jeví nadějně, jsou squaramidy (deriváty kyseliny squarové). Bylo prokázáno, že jejich biologickým cílem je mykobakteriální ATP syntáza, přesněji rozhraní podjednotek *a* a *c*, do kterého se naváží, a tím zastaví energetický metabolismus bakterie, která následně hyne. Jedná se o poměrně bezpečný přístup, protože mezi savčí a mykobakteriální ATP syntázou existují velké strukturní rozdíly a nedochází tedy k inhibici ATP syntázy, která je tělu vlastní.[2]

Předložená práce se zabývá syntézou hydroxylamidů odvozených od kyseliny squarové, které podle publikace z roku 2008 fungují jako inhibitory zinečnaté metaloproteázy ADAMTS-5.[3] Tohoto faktu jsme chtěli využít a připravit analoga squaramidů, která by mohla inhibovat mykobakteriální enzym Zmp1. Tato bakteriální zinečnatá metaloproteáza působí jako virulentní faktor a blokuje imunitní odpověď napadeného organismu.[4, 5]

a)



b)

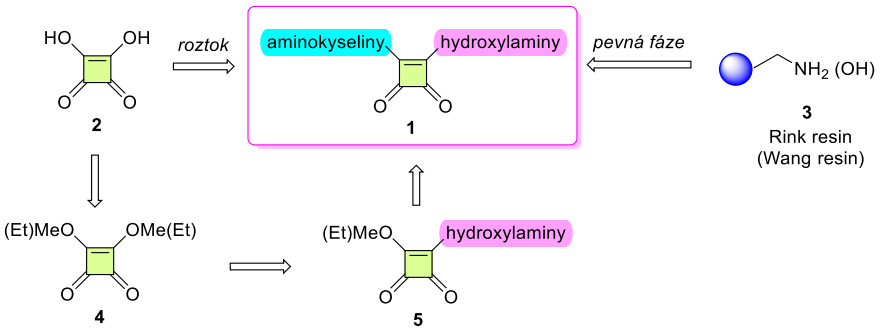


Obr. 1: a) mykobakteriální ATP synthasa; b) inhibice zrání fagolysosomu prostřednictvím Zmp1.

Cílem práce je tedy příprava analog kyseliny squarové **1** (Obr. 2). Za tímto účelem jsou aplikovány dva syntetické přístupy. Jednak klasická syntéza v roztoku a dále pak také syntéza využívající pevné fáze.

V roztoku je nejprve kyselina squarová převedena na její methoxy či ethoxy derivát **4**. Následně je jedna z methoxy (ethoxy) skupin modifikována *O*- nebo *N*- substituovaným hydroxylaminem a druhá L-aminokyselinou nebo aminomethylpyridinem.

Na pevné fázi je jako nosič využita Rinkova či Wangova pryskyřice, na kterou je nejprve navázána L-aminokyselina a následně diethoxysquarát. Druhá ethoxy skupina je poté podrobena nukleofilní substituci a místo ní je na skelet, stejně jako v roztoku, navázán *O*- nebo *N*- substituovaný hydroxylamin. Posledním reakčním krokem je odštěpení finální látky z pevného nosiče.



Obr. 2. Přístupy k syntéze cílových derivátů.

V průběhu řešení tohoto tématu se vyskytla celá řada překážek, zvláště nestabilita některých prekurzorů, kterou je potřeba vyřešit. Všechny doposud získané výsledky budou předmětem diskuze.

Literatura:

[1] World health organisation. *Global tuberculosis report* **2023**.

[2] Chasák, J.; Oorts, L. *et al*. Expanding the squaramide library as mycobacterial ATP synthase inhibitors: innovative synthetic pathway and biological evaluation. *Bioorg. Med. Chem.* **2023**, *95* (-), 117504(1-18). DOI: 10.1016/j.bmc.2023.117504

[3] Charton J.; Déprez B.; Déprez-Poulainet R. Synthesis of a 200-member library of squaric acid *N*-hydroxylamide amides. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 4968-4971. DOI: 10.1016/j.bmcl.2008.08.025

[4] Dak, M.; Šlachtová, V. *et al.* Novel heterocyclic hydroxamates as inhibitors of the mycobacterial zinc metalloprotease Zmp1 to probe its mechanism of function. *Eur. J. Med. Chem.* **2022**, *244*, -, 114831 (1-15). DOI: 10.1016/j.ejmech.2022.114831

[5] Šlachtová, V.; Šebela, M. *et al.* Novel thiazolidinedione-hydroxamates as inhibitors of Mycobacterium tuberculosis virulence factor Zmp1. *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, *185* (-), 111812 (1-13). DOI: 10.1016/j.ejmech.2019.111812

Štúdium prípravy imobilizovaných reagentov a ich využitie v makrolaktonizačných reakciách

Filip Kormančík, Tomáš Malatinský

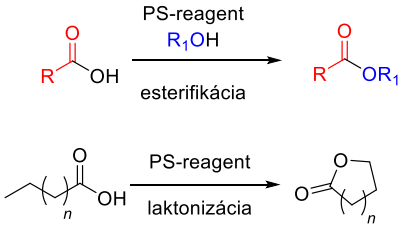
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37, Bratislava

kormancikfilip@gmail.com

Syntéza na tuhej fáze[1], sprostredkovaná imobilizovanými reagentmi, priťahuje v posledných dekádach čoraz väčšiu pozornosť vedeckej komunity, a to predovšetkým vďaka kompatibilite s požiadavkami zelenej chémie[2], na ktorú sa kladie čoraz väčší dôraz. Imobilizované reagenty našli významné uplatnenie nielen v automatizovanej syntéze peptidov, ale bežne sa používajú v laboratórnej praxi pri rôznych typoch chemických transformácií. Preto sa vedci usilujú hľadať stále nové možnosti ukotvenia známych reagentov na polymérne matrice. Medzi často používané imobilizované reagenty v syntéze patria napríklad polymérne viazaný PPh_3, alebo DCC, pričom ich hlavná výhoda spočíva v jednoduchom odstránení použitého reagentu po ukončení reakcie.

Nás zaujala možnosť prípravy imobilizovaných reagentov, schopných aktivácie karboxylových kyselín pre následnú derivatizáciu za vzniku esterov, amidov, laktónov a laktámov [3]. Hlavným cieľom je vyvinúť metodiku makrolaktonizácie ω-hydroxykyselín s využitím polymérne viazaného reagentu, ktorý bude pripravený vhodnou kombináciou polymérnej matrice a aktivačného reagentu. Takáto nová metodika má potenciál využitia ako náhrada klasických metodík (Yamaguchi [4], Corey-Nicolaou [5], Shiina [6], Steglich-Boden-Keck [7], Mukaiama [8]), ktoré vyžadujú vysoké zriedenie substrátu a postupné pridávanie reagentu počas reakcie.

Na základe literárnej rešerše sme pripravili rôzne imobilizované reagenty schopné aktivácie karobxylových kyselín. Aktivitu pripravených reagentov sme testovali najprv na esterifikačnej reakcií modelovej karboxylovej kyseliny. Po potvrdení želanej reaktivity a prvotnom stanovení kapacity reagentu sme preskúmali ním sprostredkované laktonizačné reakcie na skupine ω-hydroxykyselín s rôznou dĺžkou reťazca. Na záver sme preverili možnosť opätovnej aktivácie použitého imobilizovaného reagentu.



Obrázok 1. Študované transformácie karboxylových kyselín s využitím imobilizovaných reagentov

Poďakovanie
Práca vznikla s podporou slovenskej grantovej agentúry APVV, číslo grantu: APVV-20- 0105

Literatúra
[1] Lu, J.; Toy, P.H. *Chem. Rev*. **2009**, 109, 815- 838.

[2] Anastas, T.; Warner, J.C. *Org. Proc. Res. Dev*. **2000**, 4, 5, 437-438.
[3] Masala, S.; Taddei, M. *Org. Let.* **1999**, 9, 1355-1357.
[4] Inanaga, J.; Hirata, K.; Saeki, H.; Yamaguchi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1979**, 52, 1989-1993.
[5] Corey, E.J.; Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc*. **1974**, 96, 5614-5617.
[6] Shiina, I.; Kubota, M.; Ibuka, R. *Tetrahedron Lett*. **2002**, 43, 7535-7539.
[7] Boden, E. P.; Keck, G. E. *J. Org. Chem*. **1985**, 50, 2394.
[8] Mukaiyama, T.; Usui, M.; Saigo, K. *Chemistry Lett.* **1976**, 49-50.

Příprava supramolekulárního ligandu s adamantylacetylenovým motivem

Adéla Bagová, Zdeňka Prucková, Petr Janovský, Michal Rouchal, Robert Vícha

Ústav chemie, Fakulta Technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Vavrečkova 5669, 760 01 Zlín

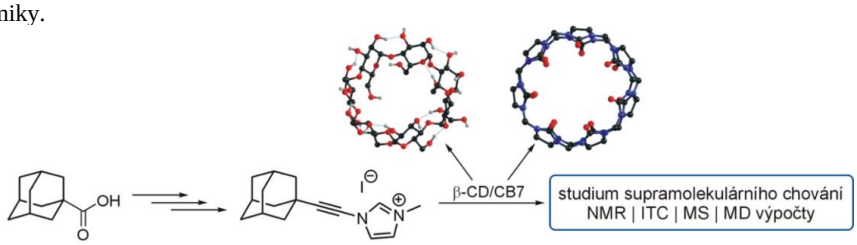
a_bagova@utb.cz

Sloučeniny na bázi 1-adamantylacetylenu představují z pohledu supramolekulární chemie dosud neprozkoumané motivy. Klíčovým faktorem při návrhu tohoto motivu je vzdálenost mezi adamantantanovou klecí, která obvykle vyplňuje kavitu vhodně velkých makrocyklů, a kationtovou částí hosta, která může interagovat s portály makrocyklu. Takové uspořádání může pozitivně ovlivnit stabilizaci inkluzních hostitel-host komplexů s cucurbit[*n*]urilovými (CB*n*) a cyklodextrinovými (CD*n*) makrocyklickými sloučeninami.

Díky srovnatelné velikosti vnitřní dutiny CB*n a* CD*n*, mohou tyto makrocykly komplexovat hosty podobných velikostí a tvarů. Rozdíl je však v nevazebných interakcích mezi makrocyklem a hostem. Cucurbit[*n*]urily, sloučeniny složené z glykolurilových jednotek, obsahují hydrofobní kavitu, na jejímž portálu jsou umístěny karbonylové skupiny. Vlivem vysoké elektronové hustoty na portálu tvoří tyto makrocykly stabilní komplexy s kladně nabitými částmi hosta prostřednictvím ion–dipolových interakcí, a to i ve vodném prostředí. Cyklodextriny jsou makrocykly složené z glukopyranosových jednotek s hydroxylovými skupinami na vnějším povrchu kavity, který je díky tomu polární, zatímco vnitřek kavity je nepolární. Díky tomu se na stabilitě komplexu podílí především vázání lipofilní klece hosta dovnitř kavity makrocyklu a vodíkové vazby ke stabilizaci tohoto inkluzního komplexu, ve vodném prostředí, téměř nepřispívají. Je ale popsáno, že prodloužením lipofilní části hosta například o fenyl vede k silněji vázaným ligandům, pravděpodobně vlivem disperzních sil. [1, 2, 3]

Výchozí látkou pro přípravu uvažovaného ligandu byla adamantan-1-karboxylová kyselina, která byla převedena pomocí thionyl chloridu na adamantan-1-karbonyl chlorid. V dalším kroku byl připraven pomocí methylmagnesiumjodidu 1-adamantyl(methyl)keton, který poté reagoval s thionyl chloridem za vzniku 1-(1-chlorethenyl)adamantanu, ze kterého byl účinkem *terc*-butoxidu draselného připraven 1-adamantylacetylen. Pro syntézu bromderivátu 1-adamantylacetylenu byl jako zdroj bromu použit *N*-bromsukcinimid. Dále byla provedena série reakcí bromderivátu s imidazolem. V tomto kroku byl sledován průběh reakce při použití různých činidel (polyethylenglykol, crownether a β-CD) a bází (tetramethylethylendiamin a triethylamin). Reakce byly provedeny jak konvenčními metodami, tak pomocí mikrovlnného reaktoru. Izolací a identifikací meziproduktu této reakce byl potvrzen předpoklad, že jde o nukleofilní substituci probíhající adičně eliminačním mechanismem.

Závěrečným krokem syntézy je kvarternizace pomocí methyljodidu a následné studium supramolekulárního chování takto získaného ligandu pomocí NMR, ITC, MS a simulací molekulární dynamiky.



Literatura

1. Ravi, A.; Pathigoolla, A; Balan, H.; Gupta, R.; Raj, G.; Dr. Varghese, R.; Prof. Dr. Sureshan K. M. *Angew. Chem. Int.* Ed. **2023**, 62, 34.
2. Assaf, K. I.; Nau W. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 394–418.
3. Tomeček, J.; Čablová, A.; Hromádková, A.; Novotný, J.; Marek, R.; Durník, I.; Kulhánek, P.; Prucková, Z.; Rouchal, M.; Dastychová, L.; Vícha, R. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 4483-4496.

SYNTÉZA NOVÉHO BINAFTYLOVÉHO FOTOPREPÍNAČA S ÉTEROVÝM MOSTÍKOM

Lukáš Huska, Iveta Kmentová, Martin Putala

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Ilkovičová 6, 842 15, Bratislava IV

huska.work@mailfence.sk

Chiroptické fotoprepínače majú potenciálne využitie ako materiály na ukladanie dát, fotoregulovateľné katalyzátory fázového prenosu, alebo ako molekulové motory.[1,2]

Základnou charakteristickou vlastnosťou je vratné prepínanie medzi dvoma alebo viacerými stavmi vplyvom elektromagnetického žiarenia alebo tepla. Fotoprepínateľná jednotka schopná vratnej izomerizácie môže byť napr. azobenzén, pri ktorom sa jednotlivé izoméry líšia fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami. Pri cyklických binaftylových prepínačoch bola pozorovaná zmena axiálneho uhla binaftylovej jednotky ako dôsledok *E/Z* izomerizácie -N=N- skupiny.[3] Zmenou mostíka, ktoré spája binaftylovú a azobenzénovú jednotku, sa dajú ovplyvniť fotofyzikálne vlastnosti takýchto zlúčenín.

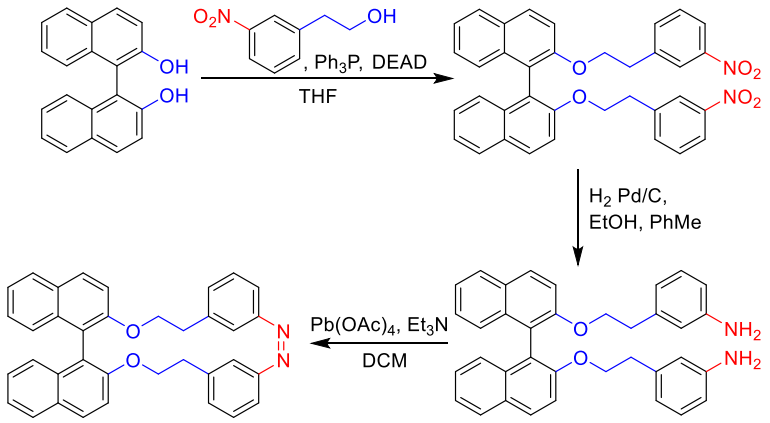


Schéma č. 1: Syntéza binaftylového azoprepínača z BINOLu

Pripravili sme prepínač cez trojkrokovú syntézu vychádzajúcu z BINOLu (Schéma č. 1). Podobné prepínače s trojatómovým linkerom zatiaľ v literatúre neboli popísané. Syntéza medziproduktu s nitro skupinou bola veľmi problematická a vyžadovala si optimalizáciu. Pripravený prepínač bude podrobený meraniam chiroptických a fotoprepínateľných vlastností. Na účely chiroptických meraní bude potrebné zopakovať syntézu s enantiomérne čistým (*S*)-BINOLom.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR pre projekt č. 20-0310.

Literatúra

[1] Feringa, B. L.; van Delden, R. A.; Koumura, N.; Geertsema, E. M. Chem. Rev. **2000**, 100, 1789–1816.

[2] Kondo, M.; Nakamura, K.; Kishnan, C. G.; Takizawa, S.; Abe, T.; Sasai, H. ACS Catal. **2021**, 11, 1863–1867.

[3] Kawamoto, M.; Aoki, T.; Wada, T. Chem. Commun. **2007**, 930–932.

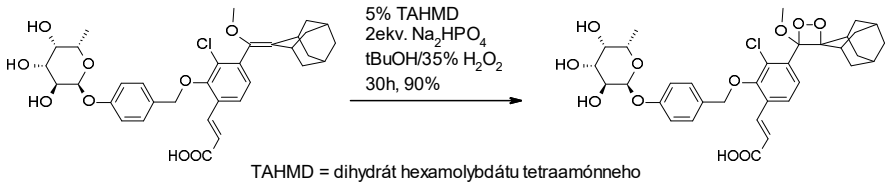
Optimalizácia syntézy luminogénnych dioxetánov AquaSpark

Simona Sagová, Matej Babjak

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie organickej chémie.

xsagova@is.stuba.sk

Finálnym cieľom našej práce je detekcia enzymatickej aktivity humánnej fukozidázy v krvnej vzorke pomocou moderných luminogénnych substrátov. Táto technika umožní lacný a okamžitý skríning zmenenej fukozidázovej aktivity, ktorá je markerom autoimúnnych ochorení a niektorých druhov rakoviny [1]. Kľúčovým prvkom detekčného systému je enzýmový substrát, pozostávajúci z α-*L*-fukopyranozidu ako reaktívneho cieľa štiepneho enzýmu, naviazaného na metastabilný chinónmetidový linker a reaktívny aryladamantylidéndioxetán AquaSpark. Tento referenčný dizajn bol vyvinutý Shabatom [2] a predstavuje vysoko citlivé riešenie pre detekciu glykozidázovej aktivity vo vodnej vzorke, ktorá môže byť aj silne zafarbená.



TAHMD = dihydrát hexamolybdátu tetraamónneho

V našej skupine sme vyvinuli niekoľko vylepšení syntézy týchto zlúčenín s prihliadnutím na ekonomicky prijateľné techniky a prípravu väčších množstiev pre komerčné aplikácie. Nepríjemným záverom syntézy je príprava samotného dioxetánu. Klasický spôsob prípravy využíva fotochemickú cyklooxidáciu, počas ktorej vzniká z kyslíka a fotoiniciovanej metylénovej modrej reaktívny endoperoxid, ktorý následne oxiduje aktivovanú násobnú väzbu enoléterového substrátu. Problémom je, že samotné dioxetány tohto typu sú fotolabilné, a v čase úplnej konverzie substrátu je už produkt čiastočne rozložený. Preto je potrebná mimoriadne drahá separácia pomocou preparatívnej HPLC na C18 RP sorbente. Ďalším nepraktickým variantom je príprava pomocou stabilných naftylových endoperoxidov, ako je NEPO. Príprava týchto činidiel je totiž prácna a ich efektívna skladovateľnosť je iba niekoľko desiatok hodín.

Naša nová metóda je založená na priamej chemickej cyklooxidácii pomocou *in-situ* pripraveného triperoxomolybdátu amónneho. Optimalizácia podmienok tejto reakcie, ako aj syntéza samotného enzýmového substrátu s využitím tohto postupu budú diskutované formou orálnej prezentácie.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou spoločnosti Biosynth a slovenských grantov VEGA 1/0152/23, APVV-22-0383.

Literatúra

[1] Endreffy, I.; Bjørklund, G. *et al. Immunol. Res* **2017**, 65(5), 1025-1030.

[2] Gnaim, S.; Green, O.; Shabat, D. *Chem. Commun.* **2018**, 54 (17), 2073-2085; Shabat, D.; Roth-Konforti M.; Hananya, N. *et al.* **2019**, WO2019224338A1.

SYNTÉZA NOVÝCH THIAZOLINON-HYDRAZONŮ JAKO POTENCIÁLNÍCH INHIBITORŮ MYKOBAKTERIÁLNÍ ATP SYNTHASY

Lucie Rezková, Lucie Brulíková

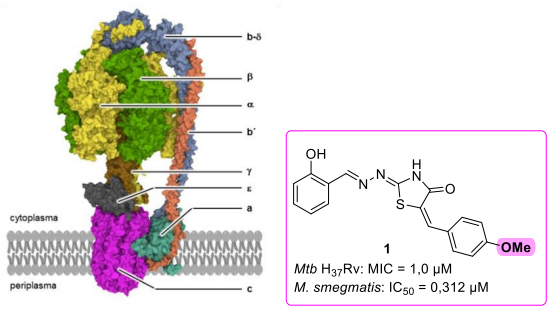
Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, 17. listopadu 12, 779 00 Olomouc, Česká republika

lucie.rezkova01@upol.cz, lucie.brulikova@upol.cz

Tuberkulóza (TB) je infekční onemocnění způsobené bakterií *Mycobacterium tuberculosis (Mtb)* a představuje jednu z hlavních příčin úmrtí na celém světě. Podle Světové zdravotnické organizace (WHO) je v současnosti latentní formou onemocnění nakažena zhruba jedna čtvrtina celosvětové populace. Tuberkulózu doprovází vysoká úmrtnost, přičemž bez léčby dosahuje až 50 %. V současnosti doporučovaná léčba tuberkulózy dokáže vyléčit až 80 % pacientů. Tato terapie obvykle trvá 4 až 6 měsíců, u rezistentních forem se může protáhnout až na 2 roky.[1]

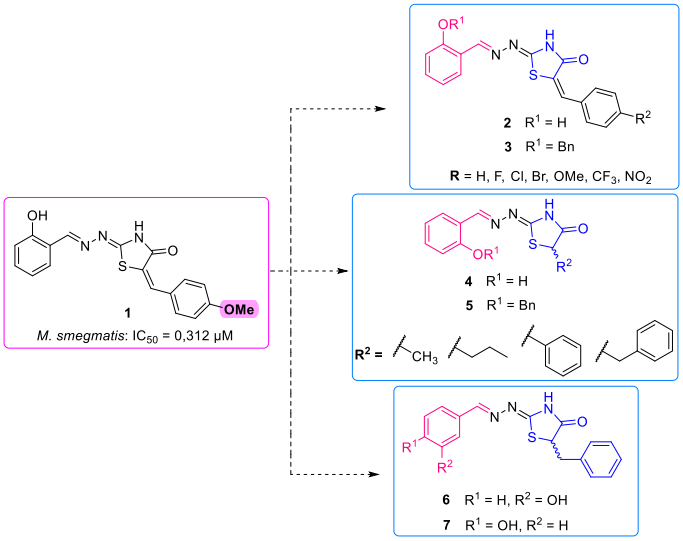
Látky, které jsou předmětem našeho výzkumu, cílí na mykobakteriální ATP synthasu, která je klíčová pro syntézu ATP v mykobakteriích. Tento enzymatický systém se skládá ze dvou strukturně odlišných domén: F1 (stator) a F0 (rotor) propojených centrálním a periferním stonkem. V současnosti se k inhibici tohoto enzymu u rezistentních kmenů tuberkulózy používá léčivo bedaquilin, což je to diarylchinolinová sloučenina, která se specificky váže na c podjednotky a tím blokuje syntézu ATP. Ačkoliv je bedaquiline účinný v případě rezistentních forem TB, jeho nežádoucí vedlejší účinky, zejména kardiotoxicita, podtrhují nezbytnost výzkumu nových látek.[2,3]

Cílem předložené práce je syntéza analog thiazolidinonu **1** (Obr. 1), který byl publikován v roce 2018.[2] Tato sloučenina byla identifikována prostřednictvím vysokokapacitního biologického screeningu a prokázala velmi zajímavé antimykobakteriální vlastnosti. Thiazolidinon **1** vykazuje účinnost vůči virulentnímu kmeni *Mycobacterium tuberculosis* $H_{37}Rv$, stejně jako vůči rifampicin-rezistentním a multidrug-rezistentním kmenům *Mtb*. Tento derivát rovněž vykazuje účinnost vůči *Mycobacterium smegmatis (Msm)* a nereplikujícím se mykobakteriím. Autoři článku rovněž zmiňují dokování látky **1** do aktivního místa ATPázy *M. pheli*, nicméně z jejich závěrů není jasné, jakou roli ve struktuře hraje methoxy skupina. Z tohoto důvodu jsme se rozhodli připravit další analoga, kde je methoxy skupina nahrazena jinými substituenty a následně analyzovat vliv této změny na antimykobakteriální aktivitu.[2]



Obr. 1: a) Mykobakteriální ATP synthasa; b) Publikovaný thiazolidinon **1**

Primárním cílem předkládané práce byla syntéza analog thiazolidinonu **1**, které byly navrženy na základě podobnosti právě s touto molekulou (Obr. 2, sloučeniny **2** a **3**). Vzhledem k řadě syntetických problémů při přípravě thiazolidinonů **2** a purifikaci látek **3** byly navrženy a syntetizovány heterocykly **4** a **5**, v nichž byla dvojná vazba na centrálním skeletu nahrazena jednoduchou vazbou. Nakonec byla celá série rozšířena o látky **6** a **7**, v nichž hydroxylová skupina byla umístěna v jiné pozici než u předchozích derivátů.



Obr. 2: Návržené finální sloučeniny[4,5]

Celkem bylo připraveno 10 finálních alkylovaných derivátů thiazolidinonu, které vznikly ve formě racemátu. Biologické testování prokázalo, že většina látek nevykazovala cytotoxicitu, a tudíž byly zařazeny do další fáze testování. Další biologické účinky zatím nejsou známé. Nyní pokračujeme v syntéze s obdobnými deriváty.

Literatura:

(1) World Health Organization [WHO], **2022**, Global tuberculosis report.
(2) Kumar S. *et al.*; *Tuberculosis* **2018**, *108*, 56-63.
(3) Lakshmanan, M. *et al.*; *J. Young Pharm*. **2013**, *5*(4), 112–115.
(4) Ovidiu, O. *et al.; Farmacia* **2012**, *60*, 6.
(5) de Oliveira Filho, G. B. *et al.*; *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 7478–7486.

Mechanoredox enabled synthesis of diaryl sulfones

Rahul Das, Samuel Andrejčák, Michal Májek

Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Department of Organic Chemistry, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovak republic

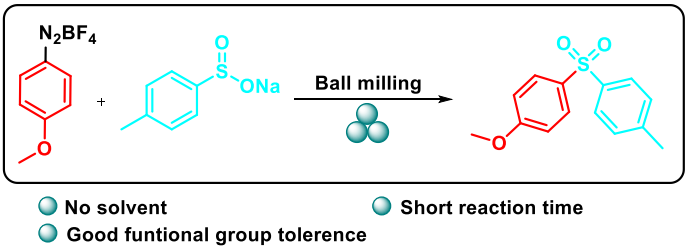
rahul.das@uniba.sk

Introduction

Sulfones are important intermediate in organic synthesis because of their biological activity. They represent a class of compounds with diverse pharmacological activities and different drug molecules, such as Acedapsone (antimicrobial), Dapsone (antibacterial) or Laropiprant (prostaglandin D2 antagonist). [1-2]

The oxidation of sulfides and sulfoxides is the most widely used technique for synthesizing sulfones, however other approaches have also been investigated. In recent years, transition-metal-catalyzed methods—especially with Pd and Cu—have also become more popular for producing aryl sulfones via oxidative cross-coupling processes. These methods, however, frequently have disadvantages, such as the need of costly and potentially toxic metal catalysts, severe reaction conditions, and low tolerance for functional groups. To avoid these challenges, metal free synthesis of sulfones from sulfinate salts with reagents such as aryl diazonium salts or phenyliodonium salts, has been developed. Phtotoredox enabled synthesis of sulfones has been developed to overcome these challenges and providing milder reaction conditions. Even though, photoredox method is much more environment friendly, but it has its own problems because of specific reaction conditions and equipment it requires [1-5].

In 2019, Ito and coworkers used piezoelectric catalysis under ball mill to synthesize small organic molecules. Mechanoredox method is an efficient method across organic synthesis, but yet not explored extensively. Our target is to develop a transition metal catalyst free mechanoredox method to synthesize sulfones using diazonium salt and sodium sulfinate salt. [6]



Materials and Methods

All the reagents and solvents were used as it was received from commercial suppliers TCI, BLD and Sigma Aldrich without further purification. Ball mill experiments were performed in a shaker mill type Retsch MM 400, where the milling oscillation was 3-30 Hz. Thin layer chromatography (TLC) was performed using Merck TLC plates (silica gel 60 F254) to monitor the reaction progress. NMR spectra were recorded on a Bruker 400 MHz instrument at 298 K, with solvent residual peaks

used for calibration. The products were purified via column chromatography on silica gel (60–120 mesh), employing petroleum ether and ethyl acetate as the eluents.

Results and discussion

In this study we described the synthesis of sulfones by C-S coupling using aryl diazonium salts and sodium sulfinates under ball mill. The breakdown of the aryl diazonium salt to aryl radical is the fundamental stage in this radical reaction. We propose that this step occurs due to mechanochemically-induced electron transfer within the sulfinate-diazonium charge transfer complex. This reaction is far more sustainable than any other method, since we were able to eliminate the need for any catalyst or solvent in this investigation. We have probed the functional group tolerance of our method on extensive substrate scope with yields up to 97%. Gratifyingly, this reaction could be scaled up to the gram scale, and a quantitative yield was obtained. Mechanistic studies for this reaction are underway.

Conclusion

In this work we showed the mechanochemical synthesis of sulfones, starting from aryl diazonium salt and aryl sodium sulfinate salt requiring only a very short reaction time (30 min). In this investigation we have successfully eliminated the use of solvent and catalyst, which makes this process much more sustainable than the existing alternatives.

Acknowledgement

This work was supported by the European Union (ERC, CAPELE, 101078608).

References

[1] Chawla, R; Yadav, L.D.S. Org. Biomol. Chem. **2019**,17, 4761-4766.
[2] Kamble, R. B.; Chavan, S. S.; Suryavanshi, G. New J. Chem. **2019**, 43, 1632-1636.
[3] Yamazaki, S. Bulletin of the Chemical Society of Japan. **1996**, 69, 10, 2955-2959.
[4] Peng, Y. Journal of Chemical Research. **2014**, 38, 447-449.
[5] Guo, X.; Sun, X.; Jiang, M.; Zhao, Y. Synthesis. **2022**, 54, 8, 1996-2004.
[6] Kubota, K.; Pang, Y.; Miura, A.; Ito, H. Science. **2019**, 366, 1500-1504.

Biochémia a mikrobiológia

Identifikácia, klasifikácia, komparatívna a expresná analýza génov kódujúcich multimeďnaté oxidázy v rode *Trichoderma*

Yelyzaveta Frundina, Svetlana Kryštofová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave

qfrundina@stuba.sk; krystofova@stuba.sk

Úvod: Do rodu *Trichoderma* patria askomycétne vláknité huby, ktoré sú taxonomicky zaradené do radu Hypocreales. Zástupcovia rodu *Trichoderma* sú producentmi veľkého počtu enzýmov, degradujúcich komplexné polyméry (lignín, celulóza, chitín), vďaka čomu sú schopné kontrolovať rastlinné patogény, podporovať rast a imunitu rastlín a odstraňovať pôdne kontaminanty [1]. Jednou z biotechnologicky a priemyselne zaujímavých skupín enzýmov produkovaných *Trichoderma* sp. sú okrem celuláz multimeďnaté oxidázy (MCO). Úlohou MCO je katalýza oxidačných reakcií (spolu s redukciou molekulárneho kyslíka na vodu). Sú to väčšinou nízko špecifické enzýmy, pre ktoré je vhodné široké spektrum substrátov. Za aktivitu daných enzýmov je zodpovedné katalytické centrum, ktoré je zložené z atómov medi [2]. Podrobné analýzy 350 rôznych MCO rôznych organizmov boli použité na ich klasifikáciu do 10 nadrodín, z ktorých najznámejšie sú lakázy [3]. Lakázy z húb pochádzajú predovšetkým z druhov patriacich do oddelení Basidiomycota a Ascomycota. Fungálne lakázy sa podieľajú na rozklade lignocelulózových polymérov, obrane/ochrane rastlín, virulencii, patogenéze, pigmentácii a procesoch sporulácie [4].

Experimentálna časť: Pre získanie proteínových sekvencií a identifikačných čísel pre multimeďnaté oxidázy húb rodu *Trichoderma* boli použité genómové databázy JGI Mycocosm: *T. atroviride* IMI206040 v2.0 (https://mycocosm.jgi.doe.gov/Triat2/Triat2.home.html), *T. longibraciatum* ATCC18648 v3.0 (https://mycocosm.jgi.doe.gov/Trilo3/Trilo3.home.html) a *T. reesei* QM6a (https://mycocosm.jgi.doe.gov/Trire2/Trire2.home.html). Na vyhľadanie sekvencií pre hypotetické MCO sme v databázach použili kľúčové slová ako aj program BLAST. Ako homológy sme použili Lac1 *M. albomyces* (CAE00180), Arb2 *A. fumigatus* (KEY82477), Fet3p *S. cerevisiae* (KZV08900), askorbátoxidáza *Fusarium verticillioides* (FVEG_11948) a *A. thaliana* (AT5G21100), ktorých sekvencie sekvencie a identifikačné čísla boli získané v NCBI databáze (https://www.ncbi.nlm.nih.gov). Získané sekvencie boli analyzované in silico bioinformatickými nástrojmi:

a) Smart (http://smart.embl-heidelberg.de)
b) Deep TMHMM (https://dtu.biolib.com/DeepTMHMM)
c) Deep Loc 2.0 (https://services.healthtech.dtu.dk/services/DeepLoc-2.0/)
d) Clustal Omega (https://www.ebi.ac.uk/jdispatcher/msa/clustalo)
e) One Click na NGPhylogeny.fr (https://ngphylogeny.fr/workflows/oneclick/)

Expresná analýza bola uskutočnená v *T. atroviride* CCM F-534 po extrakcii celkovej RNA zo 7 dní starých konídií, 24 h a 48 h submerzného mycélia a 3 dni starého povrchového mycélia. mRNA bola následne prepísaná do cDNA a amplifikovaná metódou PCR. Prítomnosť transkriptu bola detegovaná po elektroforéze v agarózovom géli. *T. atroviride* sa kultivovala v PDB alebo na PDA.

Výsledky a diskusia: V práci sme vyhľadali v genómových databázach *T. atroviride, T. reesei* a *T. longibrachiatum* gény pre hypotetické MCO podľa kľúčových slov „multicopper“ a „laccase“. Okrem toho sme paralelne použili už známe sekvencie MCO pre jednotlivé nadrodiny, ktoré sú dostupné v databáze NCBI. Tieto už pred tým charakterizované homológy pochádzali z iných húb resp. rastlín. Na základe „pairwise“ porovnania MCO z *Trichoderma* spp. a homológnych MCO iných húb (rastlín) sme jednotlivé MCO zatriedili do nadrodín B, D, E a F. Do nadrodiny B patria fungálne lakázy a lakázam podobné MCO, do nadrodiny D MCO pre syntézu konídiálneho

melanínu, do nadrodiny E zasa oxidázy Fe a kovov a do nadrodiny F askorbátoxidázy [3]. Táto klasifikácia bola následne ďalej verifikovaná fylogenetickou analýzou.

V genómových databázach *T. atroviride, T reesei* a *T. longibrachiatum* sme identifikovali 10, 8 a 8 MCO. Genóm *T. atroviride* kóduje jednu lakázam podobnú MCO navyše ako aj jednu hypotetickú askorbátoxidázu. Všetky tri analyzované druhy obsahovali jednu lakázam podobnú MCO, ktorá je potrebná pre syntézu konídiálneho pigmentu a bola identifikovaná počas analýzy genómov *T. reesei, T. virens* a *T. atroviride* [5]. V našej práci je zaradená zvlášť do nadrodiny D, hoci má spoločné znaky s lakázami potvrdenú našou fylogenetickou analýzou. Lakázy a lakázam podobné proteíny tak predstavujú najväčšiu nadrodinu v rode *Trichoderma* s počtom génov 5-6. Pre konídiálnu MCO tiež platí, že je súčasťou evolučne konzervovaného klastra génov, ktorý obsahuje tiež polyketidsyntázu a malý proteín neznámej funkcie [5].

Pre predikciu lokalizácie sme použili program Deep Loc 2.0. Zistili sme, že u *T. atroviride* väčšina MCO je extracelulárna (6 z 10). Medzi lakázam podobnými enzýmami boli 4 extracelulárne predikcie vrátane MCO potrebnej pre syntézu konídiálneho melanínu z nadrodiny D. Z tejto analýzy však nevyplýva, žeby tieto enzýmy voľne difundovali do vonkajšieho prostredia, ale môžu byť zadržané v periplazmovom priestore, čo je vysoko pravdepodobné pri dozrievaní kondií a MCO nadrodiny D. Transkriptomická analýza ukázala, že viaceré MCO boli prítomné vo všetkých vývojových štádiách a typoch buniek, zatiaľ čo niektoré neboli exprimované vôbec alebo len v určitom štádiu vývoja.

Záver: In silico analýza ukázala, že *T. atroviride, T. reesei* a *T. longibrachiatum* majú pomerne malú rodinu MCO: *T .atroviride* 10, *T. reesei* a *T. longibrachiatum* 8. Posledné dva druhy majú o jednu lakázu a askorbátoxidázu menej v porovnaní s *T. atroviride.* Fylogenetická analýza tiež naznačila, že funkčne podobné MCO vykazujú pomerne významnú evolučnú blízkosť a malé odlišnosti v primárnej štruktúre. Odlišné funkcie napriek štruktúrnej a evolučnej príbuznosti sa prejavili v predikcii bunkovej lokalizácie a v transkriptomickej analýze.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV VEGA 1/0663/22 a Agentúry pre vedu a výskum APVV-20-0257.

Literatúra
[1] Abdul-Halim, A. M.; Shivanand, P.; Krishnamoorthy, S.; Taha, H. J. Appl. Biol. Biotechnol. **2023**, 11, 34-46.
[2] Góralczyk-Bińkowska, A.; Jasińska, A.; Długoński, J. Postępy Mikrobiol. **2019**, *58* (1), 7–18.
[3] Chakraborty, T.; Tóth, R.; Nosanchuk, J. D.; Gácser, A. J. Fungi **2020**, *6* (2), 56.
[4] Janusz, G.; Pawlik, A.; Świderska-Burek, U.; Polak, J.; Sulej, J.; Jarosz-Wilkołazka, A.; Paszczyński, A. Int. J. Mol. Sci. **2020**, *21* (3), 966.
[5] Baker, S. E.; Perrone, G.; Richardson, N. M.; Gallo, A.; Kubicek, C. P. Phylogenomic Analysis of Polyketide Synthase-Encoding Genes in *Trichoderma*. *Microbiology* **2012**, *158* (1), 147–154.

Sledovanie očnej fototoxicity vybraných farmaceutík in vitro s použitím 3D modelu rekonštituovanej rohovky

Palenčárová A. M.[1], Pôbiš P.[2], Kanďárová H.[1,2]

[1]Ústav biochémie a mikrobiológie FCHPT STU, Bratislava, [2]Ústav experimentálnej farmakológie a toxikológie CEM SAV, Bratislava

xpalencarova@stuba.sk

Úvod

Fototoxicita farmaceutík je dôležitou oblasťou výskumu, keďže niektoré liečivá, ako aj ich metabolity, môžu po expozícii UV žiareniu vyvolať toxické reakcie. Oko, ako jeden z najviac exponovaných orgánov, je obzvlášť zraniteľné, a preto je dôležité sledovanie očnej fototoxicity. Napriek dostupnosti validovaných alternatívnych metód na hodnotenie kožnej a systémovej fototoxicity, neexistujú špecifické testy zamerané na očnú fototoxicitu. Táto práca nadväzuje na štúdiu Pôbiš et al., ktorá predstavuje novú in vitro metodológiu využívajúcu 3D model tkaniva EpiOcular na hodnotenie potenciálu podráždenia a fototoxicity zdravotníckych pomôcok a farmaceutík určených na oftalmologické použitie [1].

Experimentálna časť

Testovali sme očnú fototoxicitu dvoch farmaceutických látok – amiodarónu (AMD) a 8-metoxypsoralénu (8-MOP). AMD patrí medzi najpoužívanejšie antiarytmiká [2]. 8-MOP sa využíva v PUVA terapiách, kde sa liečivá (psoralény) podávajú spolu s UVA žiarením, ktoré ich aktivuje [3]. Oftalmologické komplikácie sa ako vedľajšie účinky prejavujú pri oboch liečivách, pričom počas a po terapii PUVA je vždy odporúčané chrániť si oči slnečnými okuliarmi [2],[3].

Na testovanie vybraných farmaceutík sme použili 3D rekonštituovaný model rohovky - EpiOcular™. Tento model je schopný predpovedať potenciál akútneho podráždenia oka lokálne aplikovanej chemikálie alebo prípravku meraním jej cytotoxického účinku [4]. Ako indikátor viability buniek bol použitý MTT test. Vykonané boli 3 nezávislé experimenty, v ktorých sme použili 3 rôzne rozpúšťadla (viď Tabuľka 1). Hodnotili sme tak aj vplyv rozpúšťadla na testovanie vybraných liečiv.

Tabuľka 1: Použité rozpúšťadla a objemy aplikované na tkanivá v jednotlivých experimentoch.

	Rozpúšťadlo	**Použitý objem (µL)**
Experiment 1	DPBS s 1% EtOH	50
Experiment 2	acetón:sezamový olej 4:1	20*
Experiment 3	sezamový olej	50

**pre rozpúšťadlá, ktoré môžu pôsobiť na tkanivá cytotoxicky, sa odporúča použiť nižší objem*

Výsledky a diskusia

V prvom experimente, v ktorom sme použili ako rozpúšťadlo DPBS s prídavkom 1% EtOH, bol 8-MOP nefototoxický a fototoxicita AMD sa prejavila len v koncentrácii 0,005 mg/mL. Keďže testované koncentrácie boli príliš nízke, pre ďalší experiment sme zvýšili koncentráciu a zmenili rozpúšťadlo.

V rozpúšťadle acetón:sezamový olej vykazoval 8-MOP fototoxický potenciál vo všetkých koncentráciách. Fototoxicita AMD sa prejavila v koncentráciách 0.0316 a 0.01 mg/mL. V čistom sezamovom oleji bol 8-MOP fototoxický v koncentráciách 0.1, 0.316 a 1 mg/mL. AMD preukazoval fototoxicitu len v najvyššej koncentrácii, a to 1 mg/mL. Tieto výsledky sú vztiahnuté na kontrolné tkanivá, na ktoré bolo aplikované rozpúšťadlo.

V Tabuľke 2 môžeme vidieť porovnanie viability tkanív v rozpúšťadlách, ktoré boli ožiarené s tými, ktoré neboli a tiež najnižšie koncentrácie AMD a 8-MOP, v ktorých vykazovali fototoxický potenciál.

Tabuľka 2: Porovnanie viabilít tkanív s rôznymi rozpúšťadlami pred a po ožiarení UVA. Najnižšie koncentrácie, pri ktorých bola indikovaná fototoxická reakcia. Výsledky sú vztiahnuté na negatívnu kontrolu, t.j. na tkanivá, na ktoré nebola aplikovaná žiadna chemikália.

Výsledky vztiahnuté na neošetrené tkanivá (negatívna kontrola = 100%)	**Viabilita tkanív**			**Najnižšia fototoxická koncentrácia (mg/mL)**	
	UV-	UV+	Δ	8-MOP	AMD
DPBS s 1% EtOH				-	0,005
acetón:sezamový olej 4:1	50,8%	37,6%	13.2%	0,01	0,316
sezamový olej	98,0%	79,8%	18,2%	0,0316	1

Naša analýza fototoxického potenciálu bola doplnená QSAR metódami, konkrétne MLTOX [5] a OECD QSAR Toolboxu, ktoré umožnili prediktívne hodnotenie fototoxického potenciálu oboch látok.

Záver

Výsledky AMD naznačujú jeho fototoxicitu vo všetkých troch experimentoch. 8-MOP mal však hranične pozitívne výsledky v súvislosti s použitým rozpúšťadlom. Naše výsledky naznačujú, že fototoxicita týchto látok môže, ale aj nemusí vzniknúť v závislosti od viacerých faktorov, ako sú rozpúšťadlá použité v experimentoch a biodostupnosť testovaných liečiv v experimentálnom modeli.

Naše zistenia zdôrazňujú potrebu ďalšieho výskumu na lepšie pochopenie faktorov ovplyvňujúcich očnú fototoxicitu, ako aj na vývoj špecifických in vitro testov, ktoré by mohli nahradiť alebo doplniť existujúce alternatívne metódy.

Literatúra

[1] Pôbiš, P.; Kubalcová J.; Milasová, T.; Kandárová, H. Development of Sensitive *in Vitro* Protocolsfor the Biocompatibility Testing of Medical Devices and Pharmaceuticals Intended for Contact with the Eyes: Acute Irritation and Phototoxicity Assessment. *Alternatives to Laboratory Animals* **2024**.

[2] Hrčková, M.; Šarapatková, M.; Lukl, C. *VEDLEJŠÍ ÚČINKY AMIODARONU VEDLEJŠÍ ÚČINKY AMIODARONU*. https://www.internimedicina.cz/pdfs/int/2005/06/03.pdf

[3] O'Connor, O. A.; Bhagat, G.; Ganapathi, K. A.; Kaplan, J.; Corradini, P.; Guitart, J.; Rosen, S. T.; Kuzel, T. M. T-Cell Lymphomas. Hematology 2018, 1343–1380. https://doi.org/10.1016/b978-0-323-35762-3.00085-8.

[4] MATTEK, 2024. Tissue model EpiOcilar™. Dostupné z: https://www.mattek.com/mattekproduct/epiocular/

[5] Halinkovič, M.; Mušková, K.; Sloboda, T.; Lepáček, M.; Kanďárová, H.; Ries, M.; Prnová, M. Š. MLtox, online phototoxicity prediction webpage. *Toxicology in Vitro* **2023**, *94*, 105701. https://doi.org/10.1016/j.tiv.2023.105701.

Štúdium potenciálnych zmien v bunkových procesoch po ovplyvnení novosyntentizovanými zlúčeninami na leukemické bunkové línie s rôznou expresiou P-glykoproteínu

Bc. Natália Dostálková

Ústav biochémie a mikrobiológie, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xdostalkova@stuba.sk

Úvod

Viacliekova rezistencia (MDR) sa v dnešnej dobe stáva čoraz závažnejším problémom, ktorý významne obmedzuje účinnosť chemoterapie pri liečbe rôznych druhov nádorových ochorení. Táto rezistencia spočíva v schopnosti neoplastických buniek účinne odolávať voči chemoterapeutickej liečbe a zabrániť tak účinku viacerých, štruktúrne a funkčne odlišných cytostatík. Jeden z hlavných mechanizmov MDR je spojený s aktivitou P-glykoproteínu (P-gp), transmembránového proteínu z rodiny ABC transportérov. P-gp funguje ako efluxná pumpa, ktorá sa aktívne podieľa na vylučovaní rôznych typov liečiv von z vnútorného prostredia neoplastických buniek, čím znižuje ich intracelulárnu koncentráciu a efektivitu. Jeho nadmerná expresia bola zaznamenaná v mnohých prípadoch zhubných ochorení krvi - akou je akútna myeloidná leukémia (AML) - a je spojená so zníženou odpoveďou na chemoterapiu, relapsom a horšou prognózou pacienta. Hoci existujú rôzne stratégie zamerané na problematiku viacliekovej rezistencie vďaka P-gp (vrátane vývoja inhibítorov a zlepšenia účinnosti liečiv), úspešnosť týchto prístupov zostáva obmedzená. Pre optimalizáciu liečebných procesov a zlepšenie prežívania pacientov je preto nevyhnutné výskum v tejto oblasti neustále rozširovať a zameriavať sa na prekonanie MDR v kontexte akútnej myeloidnej leukémie [1,2].

Cieľom tejto práce bolo sledovať efekt novosyntetizovaných derivátov na životaschopnosť leukemických bunkových línii a transportnú aktivitu P-gp.

Experimentálna časť

MTT test

Pomocou kolorimetrického (MTT) testu sa sledoval cytotoxický efekt novosyntetizovaných derivátov. Bunky sa inkubovali v 96-jamkovej platničke po dobu 24 a 48 hodín pri 37°C a 5 % CO_2. Po ubehnutí času inkubácie sa bunky scentrifugovali, supernatant sa odstránil a k peletu buniek sa pridalo kultivačné médium RPMI-1640 s obsahom MTT (c=0,25 mg/ml). Inkubácia buniek s prídavkom MTT prebiehala na výhrevnom bloku po dobu 3 hodiny. Po inkubácii sa centrifugáciou opäť získal bunkový pelet, pridalo sa DMSO a zmerala sa absorbancia pri 540 nm.

Detekcia bunkovej smrti prietokovou cytometriou

Bunky s prídavkom novosyntetizovaných derivátov sa kultivovali v 24-jamkovej platničke 24 hodín, následne sa scentrifugovali a premyli v čistom kultivačnom médiu RPMI-1640. V poslednom kroku sa k peletu buniek pridal viažuci pufor s obsahom annexín V (okrem prvej sady kontrol ku ktorým bol pridaný iba viažuci pufor). Následne sa platnička vložila na 15 minút do tmy. Tesne pred meraním sa ku vzorkám pridával propídiumjodid. Detekcia bunkovej smrti sa realizovala pomocou cytometra BD Accuri C6.

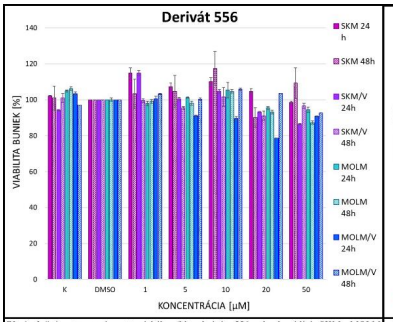
Výsledky

MTT test

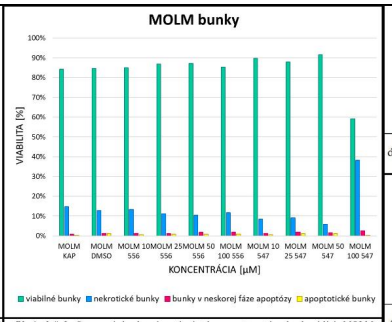
Na bunkových leukemických líniách SKM a MOLM (bez a s prídavkom vinkristínu) sa sledoval cytotoxický efekt novosyntetizovaných derivátov. Pre každú líniu boli vykonané dve nezávislé merania. Z výsledných grafov (viď. grafická ukážka na obrázku č. 1) je zrejmé, že ani jeden z derivátov nepreukázal výrazný cytotoxický efekt, a to ani vo vysokých koncentráciách. V niektorých prípadoch sa viabilita dokonca zvýšila nad úroveň 100%.

Detekcia bunkovej smrti prietokovou cytometriou

Leukemické línie SKM a MOLM boli podrobené detekcii spôsobu bunkovej smrti. Na stanovenie typu smrti boli použité fluorescenčné sondy, nekróza sa vizualizovala pomocou propídiumjodidu a apoptóza pomocou Anexínu V. Najväčší pokles životaschopnosti buniek línie MOLM bol zaznamenaný pri najvyššej koncentrácii derivátu 547, prevládajúcim typom bola nekróza ((viď. grafická ukážka na obrázku č. 2). U línie SKM bola prevládajúcim typom smrti apoptóza.

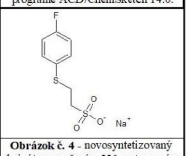


Obrázok č. 1 - stanovenie cytotoxického efektu derivátu 556 na bunkové línie SKM a MOLM po 24 a 48 h inkubácii. Výsledky sú z troch nezávislých meraní ± štandardná odchýlka.



Obrázok č. 2 - Stanovenie bunkovej smrti prietokovou cytometriou, bunková línia MOLM po 24 h inkubácii, v prítomnosti derivátov 556 a 547.

Obrázok č. 3 - novosyntetizovaný derivát s označením 547, vytvorené v programe ACD/ChemSketch 14.0.



Obrázok č. 4 - novosyntetizovaný derivát s označením 556, vytvorené v programe ACD/ChemSketch 14.0.

Diskusia a záver

MTT testom sa nepreukázal výrazný cytotoxický efekt sledovaných derivátov. V niektorých prípadoch viabilita buniek vzrástla nad kontrolnú hodnotu, je teda možné že sledované deriváty majú schopnosť stimulovať aktivitu mitochondrií a tým zvyšovať bunkovú životaschopnosť. Detekciou bunkovej smrti bolo zistené, že zvyšujúca sa koncentrácia derivátov mala iba nepatrný vplyv na sledované línie, prevládajúcim typom smrti u línie MOLM bola nekróza, u línie SKM apoptóza.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA 2/0030/23, VEGA 2/0013/22, APVV-19-0093,APVV-19-0094.

Literatúra

[1] Labbozzetta, M.; Poma, P.; Notarbartolo, M. Natural Inhibitors of P-glycoprotein in Acute Myeloid Leukemia. Int. J. Mol. Sci. **2023** Feb 18;24(4):4140.
[2] Seelig, A. P-Glycoprotein: One Mechanism, Many Tasks and the Consequences for Pharmacotherapy of Cancers. Front. Oncol. **2020** Oct 26;10:576559.

VPLYV MIKROFLUIDNÝCH SYSTÉMOV NA BUNKOVÉ A TKANINOVÉ KULTÚRY

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

V snahe o bezpečnejšie a efektívnejšie liečivá, ako aj o zodpovedné hodnotenie potenciálne toxických účinkov sa vedecká komunita už dlho zaoberá etickými a praktickými výzvami testovania na zvieratách. To podnietilo vývoj od planárnej bunkovej kultúry (2D) k tkanivovým modelom (3D) a začleneniu bunkových štruktúr do mikrofluidných zariadení, čo predstavuje dôležitý krok v trende smerom k lepším biomimetickým tkanivovým modelom. Od vývinu mikrofluidných technológii nastal veľký pokrok, či už v oblasti chemických, materiálových alebo lekárskych vied. Mikrofluidika je technológia umožňujúca vysokú kontrolu nad prietokom tekutín, ale zároveň sa uplatňuje aj na skúmanie a využívanie vlastností tekutín, ktoré sa nenachádzajú v makroskopických systémoch. Mikrofluidné systémy sa stali cenným nástrojom na zvýšenie fyziologického významu 3D bunkovej kultúry tým, že umožňujú priestorovo riadené kokultivácie, perfúzny tok a priestorovú kontrolu nad signálnymi gradientmi [1,2].

Hlavným cieľom práce bolo teoretické aj praktické oboznámenie sa s problematikou mikrofluidiky a jej využitia pre prácu s 2D bunkovými kultúrami a 3D tkanivovými modelmi. V našej práci sme hodnotili vplyv statických a dynamických podmienok na bunkovú kultúru s použitím bunkovej línie VERO E6, ktorá bola izolovaná z obličiek africkej zelenej opice (*Cercopithecus aethiops*), a na tkanivový model, konkrétne 3D rekonštituovaný model ľudského tenkého čreva EpiIntestinal [3,4] . Dynamické podmienky boli vyvolané peristaltickou pumpou (MIVO®, React4Life), čo nám umožnilo napodobniť dynamické prostredie, ktorému sú vystavené tkanivá in vivo. Prvá časť práce bola venovaná overeniu rastových charakteristík vybranej 2D kultúry VERO E6, ktorej výsledkom bola rastová krivka. Tá nám v ďalšej časti poslúžila na sledovanie viability a konfluencie buniek VERO E6 v statických aj dynamických podmienkach. Ďalšia časť experimentu bola zameraná na overovanie vplyvu rýchlosti prúdenia na morfológiu a formovanie bariéry VERO E6 za využitia merania transepiteliálnej elektrickej rezistencie (TEER) Podobný experiment sa uskutočnil s 3D modelmi tkaniva. Posledná fáza experimentov sa zameriavala na sledovanie vybraných látok s terapeutickými účinkami, ktorých vstrebávanie prebieha najmä v tenkom čreve. Testovanými látkami boli Ibuprofén a Cemtirestat [5].

Závery tejto práce potvrdili dôležitosť správne nastavených dynamických podmienok, ktoré môžu prispieť k lepšiemu porozumeniu vzájomných interakcií v biologických systémoch. Tieto zistenia sú kľúčové pre vývoj presnej a relevantnej toxikologickej testovacej platformy *in vitro* a taktiež sú užitočné pre optimalizáciu štandardných pracovných postupov a na údržbu mikrofluidického zariadenia MIVO.

Poďakovanie: Tento výskum bol podporený projektmi **VEGA 2/0153/20, DS-FR-19-0048** a **APVV-19-0591** v súvislosti s hodnotením biokompatibility zdravotníckych pomôcok a inovatívnych bio-materiálov in vitro.

Literatúra

[1] van Duinen V, Trietsch SJ, Joore J, Vulto P, Hankemeier T. Microfluidic 3D cell culture: from tools to tissue models. Current Opinion in Biotechnology 2015; 35:118–126. doi:10.1016/J.COPBIO.2015.05.002.
[2] Castiaux AD, Spence DM, Martin RS. Review of 3D cell culture with analysis in microfluidic systems. Analytical Methods 2019; 11(33):4220–4232. doi:10.1039/C9AY01328H.
[3] Kanďárová, H., & Pôbiš, P. (2023). The "Big Three" in biocompatibility testing of medical devices: implementation of alternatives to animal experimentation—are we there yet? Frontiers in Toxicology, 5, 1337468. https://doi.org/10.3389/FTOX.2023.1337468/BIBTEX
[4] Kandárová, H., & Letašiová, S. (2011). Alternative methods in toxicology: Pre-validated and validated methods. *Interdisciplinary Toxicology*, *4*(3), 107–113. https://doi.org/10.2478/V10102-011-0018-6
[5] Prnová, M. Š., Račková, L., Kováčiková, L., Balleková, J., Viskupičová, J., Micháliková, S., Taşkoparan, B., Elmazoğlu, Z., RiÅner, T. L., Karasu, C., Banerjee, S., & Štefek, M. (2019b). General toxicity assessment of the novel aldose reductase inhibitor cemtirestat. *Interdisciplinary Toxicology*, *12*(3), 120. https://doi.org/10.2478/INTOX-2019-0014

Využití bioinformatických nástrojů při tvorbě nové klasifikace L-asparaginas

Max Štětina, Guglielmo Tedeschi, Eva Benešová

Ústav biochemie a mikrobiologie, VŠCHT Praha, Technická 5, Praha 6, 166 28, Česká republika

stetinam@vscht.cz

Úvod

L-Asparaginasy jsou enzymy katalyzující hydrolysu L-asparaginu na L-asparagovou kyselinu a amoniak. Nejvýznamnější uplatnění nacházejí v medicíně, kde hrají klíčovou roli v léčbě akutní lymfoblastické leukémie. Používají se také v potravinářském průmyslu ke snižování koncentrací neurotoxického akrylamidu v potravinách. Vzhledem k jejich nepostradatelnosti existuje rozsáhlé množství vědeckých publikací s cílem objevit a charakterizovat nové L-asparaginasy s vhodnějšími vlastnostmi pro medicínu i průmysl. V posledních letech také dramaticky vzrostl počet sekvencí L-asparaginas v databázích, a to díky pokrokům v sekvenování nové generace.

Historicky byly L-asparaginasy klasifikovány do tří základních tříd: bakteriální, rostlinné a rhizobiální.[1] Nicméně tato taxonomická nomenklatura se stala zastaralou a matoucí postupným objevováním nových L-asparaginas (například živočišného původu), které se na základě podobnosti řadily do bakteriálních a rostlinných tříd, což je při nejmenším problematické.

Cílem této práce je navrhnout robustní klasifikaci L-asparaginas založenou na rozsáhlé fylogenetické analýze sekvencí dostupných v databázích, zahrnující všechny významné L-asparaginové rodiny a jejich zástupce.

Metody

Databáze UniRef100 (UniProt Reference Clusters database)[2] byla vybrána jako zdroj sekvencí pro hlavní fylogenetickou analýzu získaných L-asparaginas, protože se jedná o neredundantní a extrémně rozsáhlou databázi. Sekvence z menší a vysoce anotované databáze Swiss-Prot[3] byly použity pro vytvoření standardní analýzy sloužící jako kontrola pro větší a komplexnější analýzu. Další databáze a zdroje byly prohledány pro experimentálně studované L-asparaginasy.

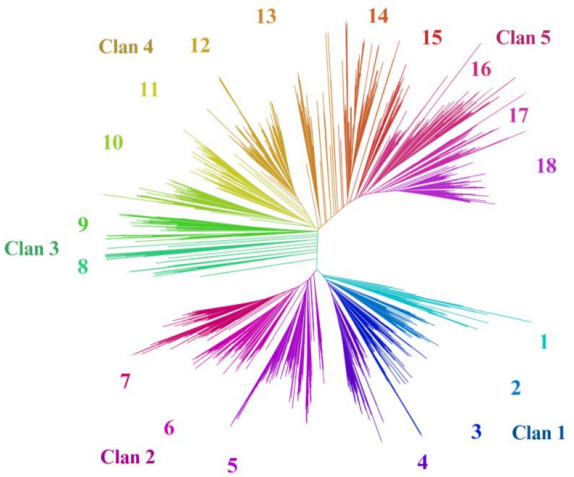
Sekvence L-asparaginas byly nalezeny v databázích díky BLAST (Basic Local Alignment Search Tool)[4] na základě podobnosti k vybraným reprezentativním sekvencím z klasifikace navržené L. S. da Silva *et al.*[5] Získané sekvence byly clusterovány na identitu 80 % a reprezentativní sekvence clusterů pak byly zarovnány algoritmem FAMSA (Fast and Accurate Multiple Sequence Alignment)[6], který vyniká v rychlém a kvalitním zarovnáváním velkého počtu sekvencí. Z vzniklých zarovnání byly zkonstruovány fylogenetické stromy.

Výsledky a diskuze

Díky algoritmu BLAST bylo nalezeno 126 085 unikátních sekvencí L-asparaginas v UniRef100 a 125 sekvencí v Swiss-Prot. Ze zarovnání bylo možné identifikovat tři základní třídy L-asparaginas s charakteristickými konzervovanými motivy a strukturami. Toto zjištění je v souladu s předešlými znalostmi o L-asparaginasach, tudíž dané rozdělení je zachováno i v této klasifikaci, ovšem s názvy tříd Class 1 (původně bakteriální), Class 2 (rostlinné) a Class 3 (rhizobiální). Následné rozdělení

těchto tříd je ovšem značně rozsáhlejší než u předešlých klasifikací: každá ze tří tříd (Class) do několika klanů (Clan) s charakteristickými fylogenetickými rodinami (Family).

Původní taxonomická klasifikace L-asparaginas je dnes zastaralá a je nutné ji nahradit. Vzhledem k tomu, že se jedná o rozsáhlou a složitou skupinu enzymů, nejvhodnějším způsobem rozdělení je zřejmě klasifikace založená především na sekvenční podobnosti. Tento přístup zvolili také L. S. da Silva *et al*.,[5] kteří navrhli klasifikaci s novými, logickými názvy tříd, jež byly v této práci převzaty. Jejich klasifikace však vychází z analýzy ručně vybraných 337 sekvencí, což je relativně malý počet ve srovnání s množstvím sekvencí L-asparaginas dostupných v databázích. Na rozdíl od této práce proto jejich rozdělení plně neodráží množství a rozmanitost fylogenetických rodin L-asparaginas.



Obr. 1: Fylogenetický strom L-asparaginas v třídě 1 (Class 1)

Závěr

Tato práce předkládá novou robustní klasifikaci L-asparaginas založenou na fylogenetické analýze rozsáhlého počtu sekvencí. Rozděluje tak existující tři třídy do celkem čtyřiceti fylogenetických rodin patřící do čtrnácti klanů. Do klasifikace byly zahrnuty experimentálně studované proteiny, což odhalilo dosud neznámé fylogenetické rodiny L-asparaginas. Fylogenetické stromy jsou nyní dostupné na https://itol.embl.de/shared/maxstetina a v přípravě je online databáze L-asparaginas odrážející novou klasifikaci.

Literatura

[1] Loch, J. I.; Jaskolski, M. *IUCrJ* **2021**, *8*, 514-531.
[2] Suzek, B. E.; Huang, H.; McGarvey, P.; Mazumder, R.; Wu, C. H. *Bioinformatics* **2007**, *23*, 1282-1288.
[3] Bairoch, A.; Apweiler, R. *Nucleic Acids Res.* **2000**, *28*, 45-48.
[4] Altschul, S. F.; Madden, T. L.; Schäffer, A. A.; Zhang, J.; Zhang, Z.; Miller, W.; Lipman, D. J. *Nucleic Acids Res.* **1997**, *25*, 3389-3402.
[5] da Silva, L. S.; Doonan, L. B.; Pessoa Jr., A.; de Oliveira, M. A.; Long, P. F. *Biotechnol. Appl. Biochem.* **2022**, *69*, 503-513.
[6] Deorowicz, S.; Debudaj-Grabysz, A.; Gudyś, A. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 33964.

PREJAVY SKOREJ ADAPTÍVNEJ ODPOVEDE VLÁKNITEJ HUBY *ASPERGILLUS FUMIGATUS* NA PRÍTOMNOSŤ AZOLOVÝCH ANTIMYKOTÍK

Diana Schlettová, Katarína Jakubová, Tomáš Pagáč, Ján Víglaš, Petra Olejníková

Ústav biochémie a mikrobiológie, FCHPT STU Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xschlettova@stuba.sk

Alarmujúcim problémom dnešnej doby v terapii fungálnych infekcií je narastajúca rezistencia vláknitej huby *Aspergillus fumigatus* na triazolové antimykotiká v dôsledku rozšíreného využívania antifungálnych látok, či už v klinickej praxi, alebo poľnohospodárstve. Najvyššie ohrozenie vláknitou hubou *A. fumigatus* predstavuje ochorenie známe ako invazívna aspergilóza, ktorá je spájaná s vysokou mierou mortality.

Na liečbu invazívnej aspergilózy sa využívajú triazolové antimykotiká, najmä vorikonazol, posakonazol a itrakonazol. Vzhľadom na ich využívanie v klimickej praxi sme tieto antimykotiká použili aj v našich experimentoch. [2]

Triazoly inhibujú 14α-lanosteroldemetylázu v hubách označenú ako CYP51. [1] Počas inhibície dochádza k pi - pi, pi - sigma interakciám tirazolu s Leu88 – His337 v aktívnom centre enzýmu.

CYP51 prestavuje životne dôležitý enzým pre biosyntézu ergosterolu cytoplazmatickej membrány. Výsledkom inhibície enzýmu je deplécia ergosterolu, čo má na bunky húb letálny účinok.

V našom experimente sme sledovali adaptívnu odpoveď huby na prítomnosť azolov na úrovni produkcie ROS, intracelulárnej koncentrácie glycerolu a intenzity tvorby chitínu po 1 a 2 hodinách expeozície mycélia azolom. Koncentráciu azolov sme zvolili na základe hraníc rezistencie pre *A. fumigatus* určenú medzinárodnou autoritou pre sledovanie rezistencie mikroorganizmov (EUCAST). Na vizualizáciu ROS a sledovanie zmien v obsahu chitínu sme využili fluorescenčnú mikroskopiu. Množstvo glycerolu sme stanovili prostredníctvom enzýmovej reakcie glycerolkinázy a glycerolfosfátoxidázy. Naše výsledky ukázali, že *Aspergillus fumigatus* aj napriek mutácií v géne CYP51, ktorá zabezpečuje rezistenciu voči itrakonazolu odpovedá na prítomnosť azolov miernym navýšením chitínu v bunkovej stene a znížením intracelulárnej koncentrácie glycerolu. Významný nárast hladiny ROS nebol počas experimentu zaznamenaný.

Literatúra

[1] Hampl, F.; Paleček, J.;. (2015). *Farmakochémie* (3. vyd.). Praha: VŠCHT.

[2] Sadeghian, S., Leila, E., Ayyub, M., Soghra, K., Zeinab, F., Kamyar, Z., Zahra, R. (2023). 1,2,4-Triazole derivatives as novel and potent antifungal agents: Design, synthesis and biological evaluation. *Journal of Molecular Structure, 1271*. doi:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134039

Neionizujúce elektromagnetické žiarenie ako induktor oxidačného stresu v tkanive semenníkov

Matúš Bučko, Doc. MVDr. Viera Almášiová PhD.

Univerzita veterinárskeho lekárstva a farmácie, Komenského 73, 041 81 Košice

matus.bucko@student.uvlf.sk

Úvod

Zvyšujúce sa percento mužskej neplodnosti v súčasnej dobe sa okrem nesprávneho životného štýlu pripisuje najmä rôznym nepriaznivým faktorom životného prostredia. Veľká popularita používania rôznych bezdrôtových zariadení fungujúcich na princípe vyžarovania mikrovĺn v našej spoločnosti sa podieľa na enormnom náraste umelého neionizujúceho elektromagnetického žiarenia (NEMŽ), ktoré je známe aj pod názvom elektrosmog. Neionizujúce žiarenie síce neporušuje molekulovú štruktúru a chemické väzby v látkach tak, ako je to v prípade ionizujúceho žiarenia, avšak dokáže spôsobiť pohyb atómov v molekulách. Ak výkonová hustota NEMŽ presiahne hodnotu 10 mW/cm^2, v tkanive v dôsledku kmitania molekúl vzniká jeho prehrievanie [4]. Z pohľadu interakcie bezdrôtových zariadení so živými systémami je omnoho dôležitejšie zamerať sa na netepelný efekt NEMŽ, ktorý vzniká už pri nižšej silovej hustote žiarenia, kedy dochádza k ovplyvneniu rôznych biologických vlastností buniek. Najčastejším mechanizmom poškodenia buniek v dôsledku dlhodobého pôsobenia NEMŽ je produkcia voľných radikálov a vznik oxidačného stresu [2]. V tomto smere sa využitie imunohistochemických vyšetrovacích metód na dôkaz antioxidačných enzýmov javí ako štandardný vyšetrovací nástroj pre stanovenie oxidačného poškodenia tkanív [7]. Cieľom práce bolo pozorovať vplyv NEMŽ na antioxidačný status buniek v semenníkoch potkanov, stanovenie koncentrácie testosterónu v krvnom sére a pozorovanie ultraštruktúry buniek semenníkov.

Experimentálna časť

Dospelé samce potkanov rodu Wistar boli rozdelené na kontrolnú skupinu (KO, n=6) a skupinu exponovanú neionizujúcemu elektromagnetickému žiareniu (NEMR, n=6). Potkany skupiny NEMR boli 3 hodiny denne počas 3 týždňov vystavené žiareniu s frekvenciou 2,45 GHz a priemernou silovou hustotou 2,8 mW/cm^2. Po ukončení ožarovania boli zvieratá šetrne usmrtené a realizovali sa odbery krvi a tkaniva semenníkov.

Na dôkaz antioxidačných enzýmov SOD1 (superoxiddismutáza) a SOD2 sme tkanivo semenníkov zafixovali v 4% formaldehyde a zaliali do parafínu. 5 µm rezy boli odparafínované xylénom, opláchnuté fosfátovým pufrom (PBS-Tween 20), následne roztokom PBS-Tween 20, ponorené do citrátového pufra a opláchnuté v PBS-Tween 20. Na odblokovanie bol použitý 5% mliečny pufer. Následne sme aplikovali monoklonálne protilátky proti SOD1 a SOD2. Rezy boli opláchnuté PBS-Tween 20 a bola pridaná sekundárna biotinylovaná protilátka Cat. No. K0690 (DAKO, USA). Nasledoval oplach vo fosfátovom pufri a pridanie streptavidín peroxidázy Cat. No. K0690 (DAKO, USA). Proteíny boli vizualizované pomocou diaminobenzidínu (DAB) a 0,015% H_2O_2. Po oplachu boli preparáty dofarbené hematoxylínom a uzavreté do Entelanu.

Krvné sérum získané odberom krvi z laterálnej chvostovej žily bolo doručené do Centrálneho laboratória Labmed a. s. (Medirex Group), ELISA testami boli stanovené hladiny testosterónu.

Excízy určené na elektrónovú mikroskopiu boli fixované 3% glutaraldehydom, postfixované 1% OsO_4, odvodnené v acetóne a prejasnené v propylénoxide. Z bločkov boli zhotovené ultratenké rezy, ktoré sme dvojfázovo kontrastovali uranylacetátom a citrátom olovnatým metódou podľa Reynoldsa a vyšetrovali transmisným elektrónovým mikroskopom Tesla BS 500.

Výsledky a diskusia

Mikroskopickou kvalitatívnou analýzou sme u skupiny NEMŽ zistili zvýšenú aktivitu enzýmov SOD1 (ktorý sa tvorí v cytoplazme buniek) a SOD2 (lokalizovaný v mitochondriách) vo všetkých spermatogénnych elementoch ako aj Leydigovych bunkách semenníkov oproti kontrole. Najvýraznejšie sa farbili spermatogónie lokalizované v blízkosti bazálnej membrány semenotvorného epitelu a odlúpnuté nezrelé bunky v lúmene semenotvorného kanálika. Rovnako cytoplazma Leydigovych buniek lokalizovaných v interstíciu bola omnoho tmavšia oproti kontrolnej skupine (Obr. 1-4). Zvýšenie hladín SOD1 a SOD2 v tkanive semenníkov potkanov exponovaných NEMŽ svedčí o snahe tkaniva kompenzovať zvýšenú produkciu reaktívnych foriem kyslíka – ROS, ako následok jeho dlhodobej expozície NEMŽ. Naše výsledky sú v súlade s pozorovaním viacerých autorov, ktorí zaznamenali oxidačné poškodenie semenníkov vplyvom NEMŽ s negatívnym dopadom na celkovú plodnosť samcov, pričom intenzita poškodenia tkaniva ROS bola vzhľadom na dĺžku pôsobenia, použitú frekvenciu a silovú hustotu žiarenia rozličná [2, 3, 6]. Naopak v niektorých prípadoch s použitím NEMŽ bola zaznamenaná redukcia enzymatických antioxidantov v krvnom sére vyšetrovaných zvierat [1], čo môže svedčiť o vyčerpaní antioxidačných mechanizmov organizmu.

Zistili sme, že v skupine potkanov exponovanej NEMŽ došlo k miernemu zníženiu koncentrácie sérového testosterónu – hormónu steroidnej povahy produkovaného Leydigovymi bunkami, ktorý sa podieľa na normálnom priebehu spermatogenézy (Graf 1). Tento jav pozitívne koreluje so zvýšenou reaktivitou Leydigovych buniek voči SOD1 a SOD2, ako aj ultraštrukturálnymi zmenami Leydigovych buniek, ktoré sme pozorovali transmisným elektrónovým mikroskopom u potkanov NEMŽ skupiny. K uvedeným zmenám patrí poškodenie bunkových organel ako sú mitochondrie a agranulované endoplazmatické retikulum a výrazná vakuolizácia cytoplazmy, čo nasvedčuje o retencii steroidogenézy (Obr. 5). Morfologické poškodenie Leydigovych buniek vplyvom NEMŽ s rôznou frekvenciou a silovou hustotou na úrovni svetelnej mikroskopie ako aj poruchy produkcie testosterónu rovnako potvrdili viacerí autori [5, 8, 9, 10, 11, 12].

Na základe vyšetrovaných parametrov sme zistili, že semenníky patria k orgánom veľmi citlivým na rôzne environmentálne vplyvy, vrátane NEMŽ. V súvislosti s neustále klesajúcou plodnosťou mužov v súčasnej dobe je preto okrem iného na zváženie aj nosenie a nadmerné používanie rôznych prístrojov a zariadení vyžarujúcich mikrovlnné žiarenie v blízkosti gonád.

Záver

Na základe našich výsledkov môžeme konštatovať, že 3 týždňové vystavenie potkanov NEMŽ s frekvenciou 2,45 GHz a silovou hustotou 2,8 mW/cm^2 výrazne ovplyvnilo antioxidačný status tkaniva semenníkov, pričom došlo k zvýšeniu aktivity nami pozorovaných antioxidačných enzýmov SOD1 a SOD2 najmä v spermatogóniách, ktoré sa považujú za najcitlivejšie spermatogénne elementy ako aj v Leydigovych bunkách zodpovedných za syntézu testosterónu. Toto zistenie pozitívne korelovalo s nami pozorovaným poklesom hladiny testosterónu v krvnom sére a ultraštrukturálnym poškodením Leydigovych buniek v skupine potkanov exponovaných NEMŽ.

Literatúra

[1] Gumral, N.; Naziroglu, M.; Koyu, A.; Ongel, K.; Celik, O.; Saygin, M.; Kahriman, M.; Caliskan, S.; Kayan, M.; Gencel, O.; Flores-Arce, M. Effects of selenium and L-carnitine on oxidative stress in blood of rat induced by 2,45 GHz radiation from wireless devices. *Biol. Trace Elem. Res.* **2009**, 132, 153-163.

[2] Gupta, V.; Srivastava, R. 2.45 GHz microwave radiation induced oxidative stress: Role of inflammatory cytokines in regulating male fertility through estrogen receptor alpha in Gallus gallus domesticus. Bioch. Biophys. Res. Commun**. 2022**, 629, 61-70.

[3] Hanci, H.; Odaci, E.; Kaya, H.; Aliyazicioglu, Y.; Turan, I.; Demir, S.; Çolakoglu, S. The effect of prenatal exposure to 900-MHz electromagneticfield on the 21-old-day rat testicle. Reprod Toxicol. **2013**, 42, 203-209.

[4] International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection (ICNIRP). Guidelines for Limiting Exposure to Electromagnetic Fields (100 kHz to 300 GHz). Health Phys. **2020**, 118(5), 483-524.

[5] Jahromi, H. V.; Jashni, K. H.; Mosallanezhad, M.; Mosallanezhad, M.; Jamali, H.; Izadpanah, P. The Effect of Microwave Ovens Radiation Leakage on Testis Tissue and Sex Hormones in Immature Mice. JABS. **2012**, 2 (1), 6-11.

[6] Kesari, K. K.; Agarwal, A.; Henkel, R.; Radiations and male fertility. Reprod Biol Endocrinol. **2018**, 16(1), 118-133.

[7] Lin, F.; Chen, Z. Standardization of diagnostic immunohistochemistry: literature review and Geisinger experience. Arch Pathol Lab Med. **2014**, 138, 1564–1577.

[8] Maluin, S.M.; Osman, K.; Jaffar, F. H. F.; Ibrahim, S. F. Effect of Radiation Emitted by Wireless Devices on Male Reproductive Hormones: A Systematic Review. Front Physiol. **2021**, 12, 732420.

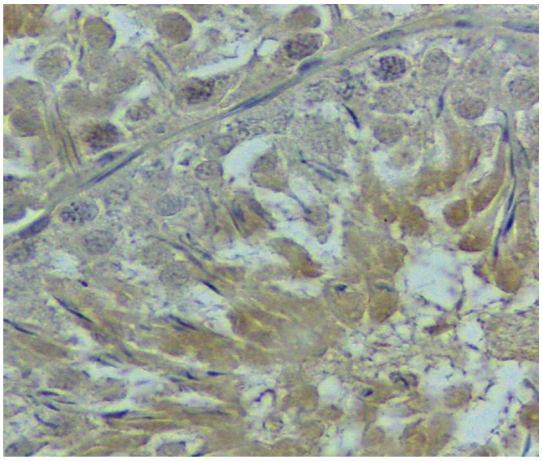
[9] Ozguner M.; Koyu A.; Cesur G.; Ural M.; Ozguner F.; Gokcimen A.; Delibas N. Biological and morphological effects on the reproductive organ of rats after exposure to electromagnetic field. Saudi Med J. **2005**, 26, 405-410.

[10] Özorak, A.; Nazıroğlu, M.; Çelik, Ö.; Yüksel, M.; Özçelik, D.; Özkaya, M. O.; Çetin, H.; Kahya, M. C.; Kose, S. A. Wi-Fi (2.45 GHz)- and mobile phone (900 and 1800 MHz)-induced risks on oxidative stress and elements in kidney and testis of rats during pregnancy and the development of offspring. Biol Trace Elem Res. **2013**, 156, 221-229.

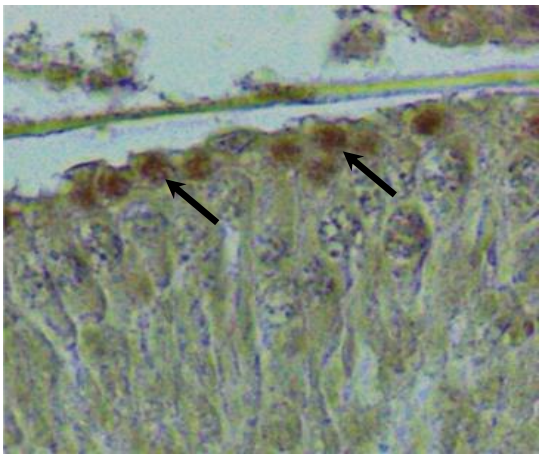
[11] Sehitoglu, I.; Tumkaya, L.; Kalkan, Y.; Bedir, R.; Cure, M. C.; Zorba, O. U.; Cure, E.; Yuce, S. Biochemical and histopathological effects on the rat testis after exposure to electromagnetic field during fetal period. Arch Esp Urol. **2015**, 68(6), 562-568.

[12] Tas, M.; Dasdag, S.; Akdag, M. Z.; Cirit, U.; Yegin, K.; Seker, U.; Ozmen, M. F.; Eren, L. B. Long-term effects of 900_MHz radiofrequency radiation emitted from mobile phone on testicular tissue and epididymal semen quality. Electromagn Biol Med. **2013**, 33, 216-222.

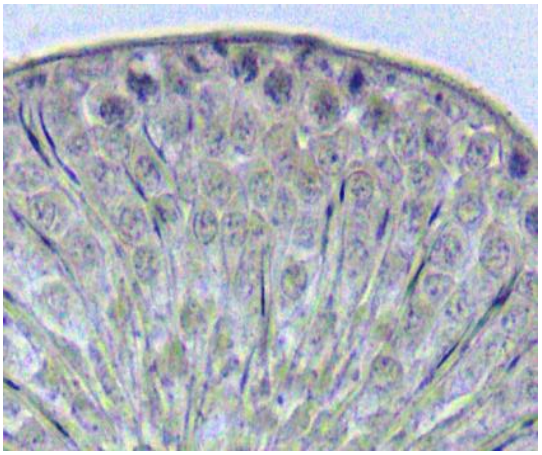
Obrazová príloha



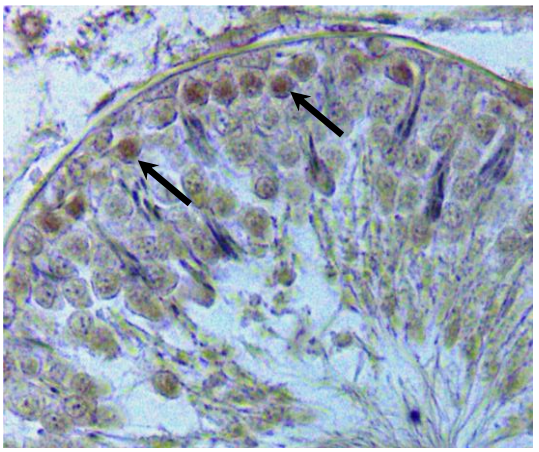
Obr. 1 - Dôkaz prítomnosti SOD1 v semenníku potkana kontrolnej skupiny (400 ×).
Zárodočné bunky semennotvorného epitelu javia len slabú SOD1 pozitivitu.



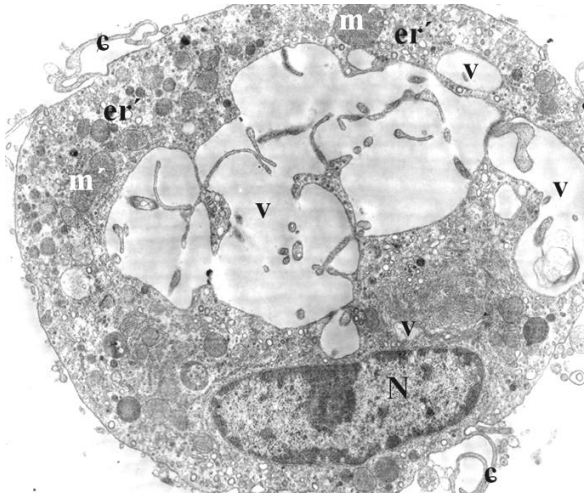
Obr. 2 - Dôkaz prítomnosti SOD1 v semenníku potkana NEMŽ skupiny (400×).
Výraznú SOD1 pozitivitu prejavujú najmä spermatogónie (⟶) a Leydigove bunky v interstíciu.



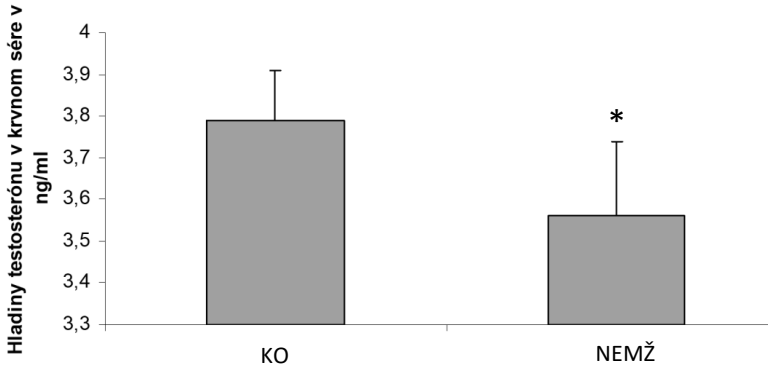
Obr. 3 - Dôkaz prítomnosti SOD2 v semenníku potkana kontrolnej skupiny (400×).
Zárodočné bunky semennotvorného epitelu javia len slabú SOD2 pozitivitu.



Obr. 4 - Dôkaz prítomnosti SOD2 v semenníku potkana NEMŽ skupiny (400×).
Výraznú SOD2 pozitivitu prejavujú najmä spermatogónie (⟶) a Leydigove bunky v interstíciu.



Obr. 5 - Leydigova bunka s poškodenými organelami a vakuolizovanou cytoplazmou (6800×).
N – jadro, m´ – poškodené mitochondrie, v – vakuoly, er´ – dilatované agranulované endoplazmatické retikulum, ɐ - cytoplazmatické výbežky



Graf - Rozdiely v hladinách testosterónu v krvnom sére potkanov (*p<0,01).

Biochémia a mikrobiológia pre pokročilých

Developing biofunctionalized magnetic beads for *Coxiella burnetii* isolation from animal tissues

Andrej Štubňa[1,2], Yevheniy-Yuliy Peresh[1,3], Ľudovít Škultéty[1]

[1]Biomedical Research Center of the Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta, 845 05 Bratislava
[2]Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 811 07 Bratislava 1
[3]Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Ilkovičova 3278/6, 841 04 Bratislava

andrej.stubna@savba.sk

Introduction

Coxiella burnetii (CB) is intracellular bacterium that causes Q fever infection [1]. Humans primarily contract the infection through aerosols from infected animals or by consuming contaminated dairy products [2]. While 60% of cases are asymptomatic, symptomatic cases often present as a febrile illness, pneumonia, or hepatitis [3]. Chronic infection can develop in immunocompromised individuals, pregnant women, or those with heart conditions, often manifesting as endocarditis. Improved prognosis of Q fever chronic cases, endocarditis in particular, has been achieved with the treatment combination of doxycycline and hydroxychloroquine [4].

Diagnosing Q fever, however, is challenging due to its nonspecific clinical manifestations and reliance on serological testing whose responses can vary and lack sensitivity[5]. Use of covalently immobilised CB corpuscles on magnetic particles allows for selective capture of antibodies from patient samples, enhancing the sensitivity and specificity of the diagnostic assay [6]. By utilizing *C. burnetii*-specific antigens, assays based on magnetic particles can reduce background noise from cross-reactive antibodies, which is a common issue in traditional serological methods [7]. Moreover, biofunctionalized magnetic beads can facilitate the direct detection of *C. burnetii* in clinical specimens, potentially allowing for earlier diagnosis and treatment [5].

Experimental part

Initially, 4 types of magnetic beads – epoxy, tosylactivated, amino and carboxy are aliquoted into separate tubes for controlled testing and then incubated with varying concentrations of CB Nine Mile II (NM II) cells, optimizing conditions for covalent binding. Following incubation, repetitive washes remove unbound bacteria, ensuring only covalently bound cells remain. Binding efficiency is quantitatively assessed by comparing initial bacterial input with unbound fractions. Finally, successful immobilization is confirmed using protein quantification assays and *C. burnetii*-specific PCR, validating the presence of the bacteria on the beads for further applications.

In the second step, immunoaffinity binding of CB-specific IgGs to CB immobilised on the beads from step 1 will occur through incubation with rabbit polyclonal anti-CB IgGs. After incubation, thorough washing will remove unbound IgGs, ensuring only specifically attached antibodies remain. To evaluate binding efficiency, we will perform an ELISA assay with eluted IgGs and CB antigens. Detection of bound IgGs will be conducted using an anti-rabbit IgG conjugated to horseradish peroxidase (HRP), providing a measurable signal that indicates the success of the binding process, which is essential for developing an accurate diagnostic tool.

In the third step, we will optimize the glycine elution process to maximize IgG recovery and ensure purity. We will test various low-pH glycine buffer concentrations (50-200 mM) and incubation times (5-30 minutes) to find the best conditions for recovering bound IgGs while maintaining specificity. The buffer will disrupt the antibody-antigen interaction, and we will immediately neutralize the eluate with 1M Tris buffer (pH 9.5) to prevent antibody degradation. To measure IgG recovery, we will use a protein quantification assay like Bradford or BCA, and evaluate binding efficiency through an ELISA assay. Additionally, we will confirm the specificity of the eluted IgGs using a Western blot.

In the final step of this project, we will bind purified CB-specific IgGs to activated magnetic beads for efficient coupling. These IgG-coupled beads will be incubated with homogenized tissue samples at room temperature to optimize interaction. After incubation, we will isolate the beads using magnetic separation and wash them with PBS to remove unbound material. The captured *C. burnetii* cells will be eluted with a glycine buffer, followed by neutralization and a *C. burnetii*-specific PCR assay to confirm bacterial DNA presence. Additionally, we will culture the eluate in axenic acidified citrate cysteine medium (ACCM-2) and defined ACCM (ACCM-D) to recover viable *C. burnetii*.

Results and discussion

We have determined optimum amounts for *C. burnetii* immobilisation onto tosylactivated and epoxy magnetic beads. Out of 3 initial amounts 100 μg, 300 μg and 500 μg of bacterial load of the same concentration being immobilised to 5 mg of magnetic beads, binding of 100 μg exhibited the lowest losses in 5 consecutive washing steps, suggesting that the immobilisation was more effective compared with the other two. In terms of obtaining the highest yields of specific anti CB IgGs, we established that 2000 μg of bacterial load, representing the ratio of 1:10 of magnetic particles in relation to bacterial corpuscles, provided measurable amounts of specific IgGs eluted in 0,1M glycine at pH 2,8 as evidenced by Bradford essay. Tosylactivated beads at this stage provided significantly higher yields of IgGs. We still need to refine our optimisation and run tests with amino and carboxylated magnetic beads prior to immobilising the specific IgGs onto them and isolating *C. burnetii* from animal tissues.

Conclusion

We have have attempted to optimise the method for covalent immobilisation of CB NM II cells as well as their respective specific antibodies with an objective to enhance sensitivity and specificity of diagnostic assays and isolation of bacteria from animal tissues.

Acknowledgment

This study was financially supported by the grant scheme APVV-23-0055

Literature

[1] Raoult, D.; Marrie, T.; Mege, J. Lancet Infect. Dis. **2005**, 5, 219–226.
[2] Eldin, C.; Mélenotte, C.; Mediannikov, O.; Ghigo, E.; Million, M.; Edouard, S.; Mege, J. L.; Maurin, M.; Raoult, D. Clin. Microbiol. Rev. **2017**, 30, 115–190.
[3] Tissot-Dupont, H., Raoult, D. Infect. Dis. Clin. N. Am. **2008**, 22, 505-514
[4] Benslimani, A.; Fenollar, F.; Lepidi, H.; Raoult D. Emerg Infect. Dis. **2005** 11, 216–224
[5] Miller, H. K.; Priestley R. A.; Kersh G. J. Clin. Microbiol. Newsl. **2021**, 43, 109-118
[6] Wang, S.; Xu, K.; Wang, G. BMC Infect. Dis. **2024,** 24, 591
[7] Fournier, P-E; Marrie, TJ; Raoult D. J. Clin. Microbiol. **1998**

SUBCELLULAR FRACTION-SPECIFIC INTERACTOMES OF THE TICK-BORNE ENCEPHALITIS VIRUS CAPSID PROTEIN

K. Jaklová [I, II], F. Dyčka [II], H. Tykalová [I, II], A. Vavreková [II, III], M. Selinger [II], J. Štěrba [II]

[I]Institute of Parasitology, Biology Centre, Czech Academy of Sciences, Branisovska 1160/31, 370 05 Ceske Budejovice, Czech Republic
[II]Department of Chemistry, Faculty of Science, University of South Bohemia, Branisovska 1760, 370 05 Ceske Budejovice, Czech Republic
[III]Biskupske gymnazium J. N. Neumanna, Jirsikova 420/5, 370 01 Ceske Budejovice, Czech Republic

E-mail: jaklok01@prf.jcu.cz

Introduction

The *Orthoflavivirus encephalitidis* (*Flaviviridae* family; *Orthoflavivirus* genus), previously known as tick-borne encephalitis virus (TBEV), is an arthropod-borne virus transmitted by ticks. This virus attacks the central nervous system causing a disease called tick-borne encephalitis whose incidence has been steadily increasing in Europe and Asia in recent years. Since there is a lack of a specific treatment for TBEV infection, attempts have been made to identify prospective candidates for drug targeting. One of these is the capsid protein (TBEV C), responsible for the formation of nucleocapsids. Its ability to bind the viral RNA and function in promoting the proper assembly of infectious particles makes it a crucial regulatory viral protein in infected cells. Even more attention has been paid to this protein since its nuclear localization was documented [1]. Almost all TBEV C functions take place in the cytoplasm or endoplasmic reticulum, and to this day, only a few details are known about the role of TBEV C in the nucleus. For these reasons, the primary aim of this work was to identify the TBEV C interaction partners in subcellular fractions, with an emphasis on the nuclear, organellar/membrane, and cytoplasmic binding partners.

Experimental part

Identification of interaction partners in different subcellular fractions (nuclear, organellar/membrane, and cytoplasmic) was performed using co-immunoprecipitation and mass spectrometry (MS). To eliminate the identification of false-positive nucleic acid-mediated binding partners, benzonase was used to ensure the degradation of all DNA and RNA in samples.

Results and discussion

TBEV C was found to bind histones (H2A and H2B) and interact with the glycolytic enzymes (glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase, lactate dehydrogenase A, transketolase) under stress conditions during the infection process. Although the optimization experiments showed favourable results, the MS identification did not provide sufficiently relevant data for the overall evaluation. It was discovered that there was no significant difference between samples with and without benzonase, and only a small number of proteins were identified in at least 2 biological replicates.

Therefore, further optimization and research were required to verify these findings. The new set of optimization experiments focusing on fraction separation and co-immunoprecipitation were conducted, and DDX18 (ATP-dependent RNA helicase) was suggested as a potential nuclear TBEV C interaction partner.

Conclusion

In conclusion, this work provides insight into the possible functions of TBEV C through the identification of the cytoplasmic, organellar/membrane, and nuclear interactomes of this protein.

Acknowledgement

This study was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic INTER-ACTION project LTAUSA18040, the Grant Agency of the Czech Republic (projects 18-27204S, 22-25042S), and the Student Grant Agency of the Faculty of Science, University of South Bohemia (2022).

References

[1] Selinger, M.; Novotný, R.; Sýs, J.; Roby, J. A.; Tykalová, H.; Ranjani G. S.; Vancová, M.; Jaklová, K.; Kaufman, F.; Bloom, M. E.; Zdráhal, Z.; Grubhoffer, L.; Forwood, J. K.; Hrabal, R.; Rumlová, M.; Štěrba, J.; Tick-borne encephalitis virus capsid protein induces translational shutoff as revealed by its structural–biological analysis; J. Biol. Chem. **2022**, 298(11), 102585; doi: 10.1016/j.jbc.2022.102585.

Imaging – dôležitý zdroj informácií pri diagnostike rakoviny

Viktória Szebellaiová, Miroslav Gál, Alexandra Poturnayová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
Ústav molekulárnej fyziológie a genetiky CBv SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, Slovenská republika

viktoria.szebellaiova@stuba.sk

Úvod

V posledných rokoch došlo k značnému posunu v oblasti liečby ochorení, čo zahŕňa aj liečbu rakoviny. Globálne však vysoká úmrtnosť spôsobená malígnymi tumormi ohrozuje ľudské životy a zdravie, a to aj kvôli problémom pri ich diagnostike. A preto je žiadúce výrazne znížiť úmrtnosť na onkologické ochorenia, a to skúmaním a vývojom nových metód účinných pri rozpoznávaní skorých štádií ochorenia, pri včasnej diagnostike a následnej liečbe daných ochorení [1]. Príkladom takýchto metód sú optické zobrazovacie techniky, ktoré sú v diagnostike často využívané v kombinácii s aptamérmi. Fluorescenčná a konfokálna mikroskopia zohrávajú v diagnostike onkologických ochorení významnú úlohu. Umožňujú nám lepšie porozumieť fyziologickým procesom a procesom spojeným s daným ochorením. Táto práca je zameraná na rozdielne zobrazovacie techniky využívané pri diagnostike a liečbe onkologických ochorení.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sa práca sústreďuje na optimalizáciu prípravy vzoriek pre konfokálnu mikroskopiu a na vizualizáciu interakcie DNA aptamérov JHIT1, TLS11a, PA a TD05 a ich schopnosť viazať sa na bunky Hep G2 izolované z hepatocelulárneho karcinómu pečene.

Príprava vzoriek začína vysiatím buniek Hep G2 na IBIDI komôrky, ktoré boli na dva dni uložené do CO_2 inkubátora. V deň merania boli bunky premyté roztokom DPBS. Nasledovalo farbenie jadier DNA farbičkou Hoechst 33342 (1 µg/mL), opätovné premytie roztokom DPBS a inkubácia s fluorescenčne značeným aptamérom, ktorá trvala 1 – 3,5 hodiny. Po inkubácii sa bunky premyli 1-krát DPBS a 2-krát bezfarebným médiom DMEM. Desať minút pred pozorovaním na konfokálnom mikroskope bolo z požadovaných komôrok odsaté médium a bolo pridaných 100 µL membránovej farbičky WGA Texas red.

Vizualizácia prebiehala pomocou Leica SP8 konfokálneho mikroskopu s využitím objektívu HC PL APO CS2 63x/1.40 OIL, ktorý využíva zväčšenie 63x a ako imerzné médium bol použitý olej. Fluorescencia bola excitovaná WLL laserom v rozmedzí vlnových dĺžok 470 – 670 nm a intenzita emisie bola detegovaná diódovým laserom s vlnovou dĺžkou 405 nm.

Výsledky a diskusia

Pri optimalizácii podmienok merania bol ako prvý porovnávaný vplyv zloženia tlmivého roztoku na správanie buniek. Sledovali sa rozdiely medzi PBS a DPBS, ktorý obsahoval prídavok $CaCl_2$ a $MgCl_2$. Zistilo sa, že pri inkubácii aptaméru JHIT1 v PBS sa nepodarilo vizualizovať interakcie JHIT1 s membránovými proteínmi Hep G2 buniek. Zmenou tlmivého roztoku na DPBS sa zlepšila intenzita signálu aptaméru, a preto bol využívaný aj v ďalších experimentoch.

V nasledujúcej etape bol porovnávaný efekt rozdielnych koncentrácií JHIT1 na intenzitu pozorovaných interakcií. Bolo zistené, že pri najnižšej skúmanej koncentrácii (0,5 μM) došlo k naviazaniu aptaméru na povrch buniek, avšak intenzita signálu bola veľmi nízka. Vyššia koncentrácia aptaméru umožňuje väčšie množstvo interakcií, čo bolo viditeľné pri ďalších skúmaných koncentráciách (1 μM a 2 μM), pri ktorých bola intenzita signálu výrazne vyššia.

Posledným krokom optimalizácie bolo porovnanie dĺžky času inkubácie aptaméru JHIT1 s bunkami. Bol porovnávaný čas 1h a 3h a bolo zistené, že pri kratšom čase inkubácie dochádza k naviazaniu aptaméru na povrch buniek, avšak pozorovaný signál bol v tomto prípade slabší. Pri dlhšej inkubácii intenzita signálu výrazne vzrástla, čo bolo potvrdené nie len vizuálne, ale aj výpočtom intenzity celkovej fluorescencie.

Po optimalizácii nasledovalo porovnanie citlivosti aptamérov JHIT1 a TLS11a, ktoré slúžia na odlíšenie normálnych pečeňových buniek od Hep G2 nádorových buniek [2]. V prípade oboch aptamérov bol pozorovaný porovnateľný, dostatočne silný fluorescenčný signál, čím bolo dokázané, že obidva aptaméry špecificky rozpoznávajú Hep G2 bunky.

Keďže bola dokázaná prítomnosť periostínu, ako extracelulárneho proteínu, na povrchu Hep G2 buniek, v práci bola porovnávaná afinita PA aptaméru s aptamérmi JHIT1 a TLS11a [3]. PA aptamér vykazoval dobrú afinitu a výraznú intenzitu fluorescencie už pri najnižšej použitej koncentrácii (0,5 μM). To potvrdzuje tvrdenie o prítomnosti periostínu na povrchu Hep G2 buniek a poskytuje možnosť využiť tento aptamér ako vysoko citlivý marker na odlíšenie zdravých a nádorových buniek.

Na záver bola porovnávaná špecificita testovaných aptamérov s nešpecifickou sekvenciou TD05, ktorý sa použil ako kontrola. Intenzita signálu v prípade aptaméru TD05 bola prakticky nulová. Intenzita fluorescenčného signálu bola najvyššia pre PA aptamér, ktorý špecificky rozpoznáva periostín na Hep G2 bunkách. V prípade aptamérov JHIT1 a TLS11a bola pozorovaná slabšia intenzita signálu, čo bolo v tomto prípade spôsobené dĺžkou inkubácie a koncentráciou aptaméru.

Záver

V práci bolo zistené, že tlmivý roztok DPBS s prídavkom vápenatých a horečnatých katiónov poskytuje lepšiu intenzitu interakcií aptaméru s bunkami. Následne sa výskum sústredil na vizualizáciu interakcií aptamérov JHIT1 a TLS11a. Bolo zistené, že intenzita signálu bola dostatočná až pri využití vyšších koncentrácií aptamérov. Následne bola potvrdená prítomnosť periostínu na povrchu Hep G2 buniek. A na záver bola porovnaná citlivosť skúmaných DNA aptamérov s nešpecifickou sekvenciou TD05, ktorá slúžila ako kontrola.

Je predpoklad, že tieto poznatky bude možné okrem zobrazovacích techník využiť aj v kombinácii s inými fyzikálno-chemickými diagnostickými metódami, ako napr. elektrochemické a QCM senzory.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov grant VEGA 1/0157/24 a VEGA 2/0160/21.

Literatúra

[1] HAN, Jing, a kol., Application and development of aptamer in cancer: from clinical diagnosis to cancer therapy. Journal of Cancer, 2020, 11.23: 6902.

[2] LADJU, Rusdina Bte, a kol., Aptamer: A potential oligonucleotide nanomedicine in the diagnosis and treatment of hepatocellular carcinoma. Oncotarget, 2018, 9.2: 2951.

[3] WU, Xiaoqiu, a kol., Potential diagnostic and therapeutic applications of oligonucleotide aptamers in breast cancer. International journal of molecular sciences, 2017, 18.9: 1851.

Aplikácia diamantových povrchov v biosenzingu onkologických ochorení

Michaela Hornychová, Alexandra Poturnayová, Miroslav Gál

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

Ústav molekulárnej fyziológie a genetiky Centrum biovied SAV, v. v. i., Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, Slovenská republika

michaela.hornychova@stuba.sk

Úvod

Onkologické ochorenia sú stálym problémom v modernom svete a predstavujú výzvu pre lekárov, výskumníkov a pacientov. S pokrokom v biomedicínskom výskume sa však objavujú nové možnosti v diagnostike a liečbe týchto ochorení. Biosenzory sa ukázali ako výkonné nástroje na detekciu a analýzu rôznych biomolekúl vrátane mikroRNA (miRNA) [1]. Tieto malé nekódujúce molekuly RNA hrajú kľúčovú úlohu v regulácii génovej expresie a podieľajú sa na rôznych ochoreniach, vrátane rakoviny. Novým trendom vo vývoji biosenzorov je použitie diamantových povrchov. Svojou unikátnou biologickou kompatibilitou, odolnosťou, elektrickou aktivitou, optickými a mechanickými vlastnosťami nachádzajú diamanty široké uplatnenie v mnohých odvetviach. V posledných desaťročiach došlo k výraznému zdokonaleniu ich spracovania, čím sa stali atraktívnym materiálom pre pokročilé biosenzorové technológie.

Experimentálna časť

Experimenty sa uskutočňovali na meracej aparatúre pozostávajúcej z kremenných kryštalických mikrováh Maxtek RQCM v kombinácii s dvoma typmi senzorov – so zlatým a diamantovým povrchom. Počas meraní bola rýchlosť prietoku roztokov riadená digitálnou striekačkovou pumpou, s konštantnou rýchlosťou prietoku. Zmeny frekvencie a dynamického odporu boli kontinuálne monitorované softvérom Maxtek RQCM2.0 a následne analyzované v programe Origin 2021.

Práca sa zameriava na optimalizáciu prípravy citlivých vrstiev imobilizovaním aptaméru na povrch diamantového a zlatého QCM senzora a preverenie možnosti detekcie miRNA128 pri rôznych podmienkach ako sú tepelná úprava a koncentrácia DNA aptaméru a chemická úprava povrchu senzora. Následne sa zostrojila kalibračná závislosť pre detekciu miRNA-128 v testovanom koncentračnom rozsahu pre porovnanie citlivosti detekcie pre aptasenzor pripravený na diamante vs. aptasenzor pripravený na zlate.

Na modifikáciu povrchu testovaných senzorov sa použila špecifická „sendvičová“ vrstva NeutrAvidín a biotínom značený DNA aptamér biotin-miRNA128_35, pričom afinitné reakcie miRNA-128 s použitým DNA aptamérom biotin-miRNA128_35 boli sledované v prietokovom systéme na QCM senzoroch s diamantovým povrchom a bez neho s rezonančnou frekvenciou 10 MHz.

Výsledky práce a diskusia

Táto práca sa zameriava na vývoj a optimalizáciu detekcie onkomarkera miRNA-128, pomocou senzorov s modifikovaným diamantovým (NCD) povrchom. Využitím DNA aptamérov bola vytvorená citlivá vrstva biosenzora, ktorá bola testovaná na rôzne upravených povrchoch diamantových a zlatých senzorov. Experimenty preukázali, že v prípade senzora s nečisteným diamantovým povrchom je možné dosiahnuť nižšie limity detekcie miRNA-128 (LOD = 0,17 fM) ako v prípade využitia dnes bežne používaného zlatého povrchu aptasenzora (LOD = 0,23 fM).

Záver

V tejto práci sú prezentované inovatívne prístupy využitia diamantových povrchov v biosenzorových technológiách, so zameraním na biomedicínske aplikácie pri detekcii onkomarkera miRNA-128, v porovnaní s doteraz využívanými senzormi so zlatým povrchom. Výsledky ukazujú, že senzory s diamantovým povrchom majú potenciál pre biomedicínske aplikácie, avšak opakovateľnosť týchto experimentov je zatiaľ relatívne nízka nakoľko uvedené výsledky boli dosiahnuté len pre nečistený diamantový povrch, čím je limitovaná využiteľnosť takýchto senzorov v klinickej praxi.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektov: grant VEGA 2/0160/21, VEGA 1/0157/24.

Literatúra

[1] Soda, N., a kol. Advanced liquid biopsy technologies for circulating biomarker detection. Journal of materials chemistry B, 2019, 7.43: 6670-6704. https://doi.org/10.1039/C9TB01490J

Štúdia fotodynamickej inaktivácie a diferenciálnej expresie proteínov pri rickettsiálnych infekciách

Yevheniy-Yuliy Yevhenovyč Peresh[1;3], Fernando Zúñiga Navarrete[1], Mária Kováčová[2], Zdenko Špitalský[2], Ihar Karatkevich[3], Andrej Štubňa[1], Ľudovít Škultéty[1], Eva Špitalská[1]

[1]Virologický ústav, Biomedicínske centrum, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, Slovensko
[2]Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovensko
[3] Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovensko

peresh2@uniba.sk

Úvod

Rickettsiae (alfaproteobaktérie; Rickettsiales, Rickettsiaceae) sú malé (0,3 až 0,5 × 0,8 až 2,0 μm) gramnegatívne obligátne intracelulárne baktérie, ktoré sa zameriavajú na cieľové endotelové bunky a rastú v cytoplazme eukaryotických hostiteľských buniek [1]. Ich vektormi sú článkonožce (kliešte, blchy, vši a roztoče). Vyvolávajú mierne až závažné ochorenia – rickettsiózy ktoré patra k najstarším známym chorobám prenášaným kliešťami [2].

Uhlíkové kvantové bodky (CQD) sú novým typom fluorescenčných nanomateriálov a predstavujú bezpečné a účinné riešenie tohto problému. Pri fotodynamickej terapii (PDT) vzniká fotoelektrónová excitačná energia, ktorá sa uplatňuje pri baktericídnom procese [3]. PDT v prítomnosti CQD má veľkú baktericídnu účinnosť. Po absorpcii svetla vytvárajú CQD superoxidové anióny, čo vedie k účinnému a selektívnemu zabíjaniu baktérií, zatiaľ čo bunky cicavcov zostávajú neporušené. Hodnotenie cytotoxicity ukazuje, že CQD sú biologicky a hemokompatibilné v širokom terapeutickom okne. CQD sú veľmi účinné nielen pri liečbe, ale aj pri profylaxii bakteriálnych infekcií ako doplnková alternatíva konvenčných antibiotík [4]. PDT bola využitá aj pri diagnostike a terapii onkologických ochorení v kombinácii s genomickou a proteomickou analýzou [5].

Experimentálna časť

V prvej fáze práce namnožíme Vero bunkovú líniu. Stabilizovaná Vero bunková línia fibroblastov z obličiek mačiaka zeleného (*Cercopithecus aethiops*) sa kultivuje v médiu DMEM (Dulbeccovo modifikované Eaglovo médium), ktoré obsahuje 10 % FBS (fetálne bovinné sérum). Experiment sa vykonáva na 12-jamkových platničkách a opakuje sa z dôvodu štatistického vyhodnotenia. V platničkách sa nechá vyrásť jednovrstvová Vero bunková kultúra. Bunky sa infikujú počas dvojdňovej inkubácie baktériami *R. conorii (caspia)* pri 34 °C; použije sa inokulum s rôznou koncentráciou rickettsií. Potom sa médium odsaje, nahradí sa 3 % FBS v DMEM s 0,08 mg/ml CQD, ktoré slúžia ako PS (fotosenzibilizátor) a CQD sa aktivujú svetlom s vlnovou dĺžkou 470 nm vo vzdialenosti 32 cm počas 30 min. PS s médiom sa následne odstráni, nahradí sa 3 % FBS v DMEM a inkubuje sa 24 h. Výmenu média sa zopakujeme trikrát v 24 h intervaloch.

Alternatívou pokusu je použitie tzv. „pretreatment“, t. j. pred infekciou sa Vero bunky ožarujú 5 min svetlom s vlnovou dĺžkou 470 nm.

V druhej fáze experimentu izolujeme DNA a RNA z testovaných vzoriek pomocou súpravy QIAGEN. Najprv sa izolujú nukleové kyseliny s použitím súpravy AllPrep DNA/RNA (Qiagen, Nemecko), pričom RNA sa prepíše na cDNA na prístroji Bio-Rad CFX96™ Real-Time System. Kvantifikácia cDNA *R. conorii* sa uskutoční na prítroji TaqMan qPCR, kde sa amplifikuje 129 bp fragment génu *ompA* s použitím SuperHot Master Mix (2x) (Bioron, Nemecko). Kvantitatívnou real time PCR (qPCR) tak stanovíme počet životaschopných baktérií *R. conori*. Každý cyklus TaqMan PCR reakcií zahŕňa negatívnu templátovú kontrolu, pozitívnu kontrolu a štandardy DNA obsahujúce 3×10^0 – 3×10^6 cieľových kópií s citlivosťou 3 kópií DNA. Účinnosť PDT štatisticky vyhodnotíme.

V tretej fáze experimentu reinfekciou Vero buniek analyzujeme životaschopnosť baktérií *R. conorii* po PDI (fotodynamickej inaktivácii). Na základe schopnosti množenia sa baktérií sledujeme vplyv PDI na rickettsie. Na stanovenie rozdielu v počtoch živých kontrolných bakteriálnych buniek v porovnaní s inaktivovanými bakteriálnymi bunkami využijeme Mann-Whitney U Test. Výsledok je štatisticky signifikantný, ak hodnota $p < 0,05$. Efektívnosť PDI vypočítame ako percento redukcie baktérií: R (%) = $[(a - b)/a]\times100$ %, kde „a“ je počet kópií DNA rickettsií v kontrolných vzorkách a „b“ je počet kópií DNA rickettsií v inaktivovaných vzorkách [6]. Časť vzoriek na proteomickú analýzu sa uchová pri –80 °C. Na precipitáciu proteínov použijeme chloroform a metanol. Na kvantifikáciu proteínov použijeme Bradfordovu metódu. Proteíny analyzujeme elektroforeticky na géli SDS PAGE (sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis), vzorky upravíme ZipTipingom a následne využijeme MALDI (matrix assisted laser desorption ionization) analýzu a porovnáme úroveň exprimovaných proteínov vplyvom PDI.

Výsledky a diskusia

Účinnosť PDT na infekciu *R. conorii* s použitím inokula $2,5\times10^4$ buniek bola 83,3 % po 24 h ($p = 0,0051$), 87,67 % po 48 h ($p = 0,0080$) a 81,11 % po 72 h ($p = 0,0051$). Pri súčasnej aplikácii „pretreatment“ bol efekt PDT po 24 h 66,46 % ($p = 0,083$), po 48 h 95,89 % ($p = 0,051$) a po 72 h 98,47 % ($p = 0,051$). Účinok PDT na rickettsiovú infekciu ($2,5\times10^4$ buniek) bol štatisticky významný.

Sekvenovanie odhalilo v priemere 500 proteínov vo vzorke a podľa očakávania väčšina detegovaných proteínov patrila Vero bunkám. Najviac dysregulované rickettsiálne proteíny súvisia najmä s rastom, replikáciou a produkciou ATP rickettsií. Predbežné výsledky ukázali celkový pokles produkcie rickettsiálnych bielkovín (DEAD/DEAH box helicase, ATP synthase alfa, ATP synthase beta, Chaperonin GroEL, Elongation factor G, Autotransporter domain-containing protein a ďalších rickettsiálnych proteínov) počas PDI. Pokles rickettsiálnych proteínov súvisiacich s replikáciou a produkciou energie sa môže považovať ako ďalšie potvrdenie účinnosti PDT.

Záver

Optimalizovali sme postup pri PDT a potvrdili účinnosť CQD na rickettsiovú infekciu. Pomocou proteomických metód sme identifikovali zmeny v expresii proteínov *R. conorii* pri PDT.

Poďakovanie

Táto štúdia bola finančne podporená projektmi VEGA 2/0021/21, APVV-19-0066, APVV-19-0519.

Literatúra

[1] Kim, H. K. Infect. Immun. **2022**, 90, e0062121.
[2] Špitalská, E.; Špitalský, Z.; Markovic, Z.; Štefanidesová, K.; Škultéty, Ľ. Photodiagnosis Photodyn. Ther. **2018**, 24, 150-152.
[3] Rajendiran, K.; Zhao, Z.; Pei, D. S.; Fu, A. Polymers **2019**, 11, 1670.
[4] Lee, I.; Moon, J.; Lee, H.; Koh, S.; Kim, G. M. Gauthé, L. Stellacci, F. Huh, Y. S. Kim, P. Lee, D. C. Biomater. Sci. **2022**, 10, 7149-7161.
[5] Niak, K.; Chaudhery, S.; Ye, Lei.; Parmar, A. S. Front. Bioeng. Biotechnol. **2022**, 10.

[6] Kuang, W.; Zhong, Q.; YE, X.; Yan, Y.; Yang, Y.; Zhang, J.; Huang, L.; Tan, S.; Shi, Q. J. Nanosci. Nanotechnol. **2019**, 19, 3982-3990.

PERSPEKTÍVY *IN-VITRO* DIAGNOSTIKY LIEKOVEJ HYPERSENZITÍVNEJ REAKCIE IV. TYPU

Nikola Madrová[1,2], Michaela Szabová[2], Jana Surmová[2], Eva Nováková[1], Miroslava Šupolíková[1], Mira Horváthová[2]

1 Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mikrobiológie a virológie, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika; 2 Slovenská zdravotnícka univerzita, Limbová 14, 833 03 Bratislava, Slovenská republika.

madrova4@uniba.sk, nikola.madrova@szu.sk

Úvod

Nežiadúce reakcie na liek (Adverse drug reactions, ADR) zahŕňajú všetky neželané udalosti spôsobené užívaním farmaceutických prípravkov. Reakcia organizmu môže nastať po jednorazovom podaní, dlhodobom užívaní, alebo po požití kombinácie rôznych liekov. ADR sú klasifikované do dvoch skupín (A a B) na základe závislosti od dávky a predvídateľnosti nežiadúcej udalosti. Reakcie typu A predstavujú až 90% všetkých ADR, súvisia s množstvom podaného lieku a sú predikovateľné. Zvyšných 10% tvoria neočakávané reakcie typu B. Do tejto skupiny patria liekové hypersenzitívne reakcie (Drug hypersenzitivity reactions, DHR) deliace sa na typ I, II, III a IV. Predmetom záujmu vedeckých tímov je sledovanie bunkami sprostredkovanej hypersenzitívnej reakcie IV. typu s oneskoreným nástupom.

V súčasnosti existuje na stanovenie liekovej alergie viacero sľubných metód, ktoré sú založené na monitorovaní molekulárnych zmien aktivovaných T-lymfocytov. Transformačný test lymfocytov (LTT) slúži na diagnostiku oneskorenej hypersenzitívnej reackie IV. typu na farmaceutické látky. Napriek nižšej senzitivite, špecificite a zložitosti prevedenia je jednou z možností na stanovenie liekovej alergie. Na sledovanie hypersenzitívnej reakcie môžeme použiť subpopulácie T-lymfocytov (Th, Tc) alebo antigén prezentujúce bunky (APC), izolované z periférnej krvi. Interferenciu T-lymfocytov s inými bunkami môžeme minimalizovať pomocou imunomagnetickej separácie buniek.

Jednotlivé populácie buniek a ich aktiváciu môžeme analyzovať na základe značenia monoklonovými protilátkami pomocou prietokovej cytometrie. Táto metóda, na rozdiel od separačných metód, slúži na počítanie a analýzu fyzikálnych a chemických vlastností jednotlivých buniek v rôznym materiáloch (krv, kostná dreň, tkanivo). Bunky sú v systéme unášané kvapalinou, zachytené optickým detekčným systémom a analyzované na základe fluorescenčne značených protilátok. Cytometricky stanovujeme povrchové a vnútrobunkové markery, ktoré sa bežne používajú pri diagnostike rôznych ochorení (napr. nádorové ochorenia, infekčné ochorenia, imunodeficiencie). Výhodou prietokovej cytometrie je jej rýchle prevedenie a možnosť súčasnej analýzy viacerých bunkových markerov. Včasným markerom aktivácie T-lymfocytov je povrchový proteín CD69. Okrem sledovania aktivácie je podľa najnovších poznatkov dôležitým regulátorom imunitných odpovedí. Predpokladá sa, že má dôležitú úlohu pri produkcii cytokínov a migrácii lymfocytov. Perspektívou do budúcna pri vyšetrovaní liekových hypersenzitívnych reakcií sú proteomika, transkriptomika a metabolomika.

Experimentálna časť

Na sledovanie expresie včasného aktivačného markera CD69 na povrchu lymfocytov (IV. typ hypersenzitívnej reakcie) sa využíva plná krv alebo separované lymfocyty. Pri pozitívnej kontrole sa

bunky stimulujú rôznymi stimulantami, ako sú fytohemaglutinín (PHA), pokeweed mitogén (PWM) alebo konkanavalín A (ConA). Bunky sa inkubujú za sterilných podmienok pri 37°C a 5% CO_2, a následne sa pridáva monoklonová protilátka anti-CD69 značená fluorochrómom. Erytrocyty sa lyzujú lyzačným roztokom a na zastavenie reakcie sa používa stop roztok, fosfátový pufor (PBS). Vzorky sa analyzujú pomocou prietokového cytometra a vyhodnocujú sa na základe stimulačného indexu pozitívnej a negatívnej kontroly (SI) a expresie receptora CD69.

Analyzátor xCELLigence je nástrojom na sledovanie životaschopnosti, morfologických zmien, aktivity a proliferácie buniek. Funguje na princípe neinvazívnej elektrickej impedancie bez potreby značenia buniek. Využíva špeciálne navrhnuté mikrotitračné platne, ktoré obsahujú zlaté biosenzory zabudované na dne jamky. Údaje získava v reálnom čase nepretržite a rýchlo. Zlepšuje efektivitu a maximalizuje relevantnosť získaných údajov. Má širokú škálu využitia v rôznych odvetviach výskumu ako je toxikológia, mikrobiológia a virológia. Využíva sa pri vývoji liečiv a štúdiu rakoviny.

Záver

Lieky môžu vyvolať imunologicky sprostredkované nežiadúce reakcie, ktoré sú klasifikované ako alergické liekové reakcie. Najlepším spôsobom diagnostiky DHR je kombinácia *in vivo* a *in vitro* testov. Pomerne rizikové *in vivo* testovanie zahŕňa kožné a provokačné testy. Výhodou testov *in vitro*, je neinvazívnosť a bezpečnosť z hľadiska neočakávanej reakcie na liek. Sú doplnkovým diagnostickým nástrojom pri objasňovaní mechanizmov prebiehajúcich pri odpovedi na stimuláciu liekom. Snahou vedeckých tímov je zlepšenie diagnostických metód pre jednoduchšie a presnejšie stanovenia diagnostických parametrov. Dôležitým krokom diagnostiky je optimalizácia a štandardizácia postupov. Našim cieľom je sledovanie ADR vybraných skupín farmakologických látok, liečiv, v závislosti od času stimulácie. Proliferačnú aktivitu buniek (THP-1 monocytová ľudská bunková línia) stanovíme pomocou prístroja xCELLigence a výsledky analýzy porovnáme s cytometrickou metódou expresie aktivačného markera CD69.

Literatúra

[1] Fatangare, A,; Glässner, A.; Sachs, B.; Sickmann, A.; Journal of Immunological Methods. **2021**, 495:113072.

[2] Cibrián, D.; Sánchez-Madrid, F.; Eur. J. Immunol., **2017**, 47, 946-953.

[3] Torres, M.J.; Romano, A.; Celik, G.; Demoly, P.; Khan, D.A.; Macy, E.; Park, M.; Blumenthal, K.; Aberer, W.; Castells, M.; Barbaud, A.; Mayorga, C.; Bonadonna, P.; Clin. Transl. Allergy, **2017**, 13, 7:7.

[4] Ariza, A.; Mayorga, C.; Bogas, G.; Barrionuevo, E.; Torres, M.J.; Doña, I.; Fernandez, T.D.; Allergy. **2020**, 75(12), 3112-3123.

[5] Coleman, J.J.; Pontefract, S.K.; Clin. Med., **2016**, 16(5), 481-485.

[6] Jarkvist, J.; Gülen, T.; Diagnostics, **2023**, 13(13):224.

Biotechnológie, potraviny a výživa

Fyziologická odpověď solventogenních klostridií na inhibitory odvozené od lignocelulózy

Bc. Linda Burianová

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

burianon@vscht.cz

Úvod

Ve snaze dosáhnout co největší uhlíkové neutrality v dnešním světě usilujeme o nahrazení fosilních zdrojů ekologičtějšími alternativami. Jednu z možnosti nabízejí biotechnologické procesy využívající různé mikroorganismy. Konkrétně solventogenní klostridie představují skupinu anaerobních bakterií, jež skrze metabolickou dráhu zvanou ABE fermentace produkují cenné suroviny – aceton, butanol a ethanol. Pro průběh tohoto děje hraje velice důležitou roli zdroj uhlíku. V minulosti byly využívány různé škrobnaté či jiné, na sacharidy bohaté plodiny[1], jež ale tvoří důležitou součást lidské obživy a nelze tedy hovořit o udržitelném přístupu. Jeden z vhodných substrátů představuje lignocelulózová biomasa, jejíž zpracování však vyžaduje drastické procesy – při nich se vytvářejí vedlejší produkty[2], které mohou inhibovat bakteriální kulturu.

Experimentální část

V této práci byl pomocí průtokové cytometrie a kapalinové chromatografie studován fyziologický stav *Clostridium beijerinckii* NRRL B-598 při vystavení vlivu tří vybraných inhibičních sloučenin – kyseliny ferulové, kumarové a furfuralu. Byla posuzována buněčná viabilita, aktivita efluxních pump, transmembránový potenciál, využití substrátu (glukosy) a schopnost tvorby rozpouštědel.

Výsledky a diskuze

Přesto, že ve všech případech došlo k ovlivnění produkce (nejvíce v přítomnosti furfuralu), nebyly pozorovány letální účinky inhibitorů vůči kultuře klostridií. Nebyl zaznamenán ani významný vliv inhibičních sloučenin na aktivitu efluxních pump, jejichž činnost je spojována s vyšší tolerancí[3]. Nejvyšší dosažené koncentrace rozpouštědel v médiu byly pozorovány za podmínek působení kyseliny kumarové, a to až 4,4 ± 0,7 g/l. Nejmenší spotřebu glukosy bakteriální kulturou způsobila přítomnost kyseliny ferulové. Negativní vliv inhibitorů z lignocelulózy na produkci rozpouštědel byl pozorován v mnohých pracích[4] s tím, že furfural vykazuje mírnější inhibiční účinky než fenolické látky[5], mezi které patří i kyseliny kumarová a ferulová. Informace o tom, která z těchto kyselin je k producentům toxičtější, se však rozcházejí.

Závěr

Z výsledků vyplývá, že vybrané sloučeniny působí inhibičně spíše na produkční parametry než na klíčové vitální funkce.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl s podporou Grantové agentury České republiky – projekt č. 23-06941S.

Literatura

[1] Jones, D. T.; Schulz, F.; Roux, S.; Brown, S. D., Solvent-Producing Clostridia Revisited. *Microorganisms* **2023,** *11* (9), 2253.
[2] Jönsson, L. J.; Martín, C., Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource Technology* **2016,** *199*, 103-112.
[3] Jiménez-Bonilla, P.; Zhang, J.; Wang, Y.; Blersch, D.; de-Bashan, L.-E.; Guo, L.; Wang, Y., Enhancing the tolerance of Clostridium saccharoperbutylacetonicum to lignocellulosic-biomass-derived inhibitors for efficient biobutanol production by overexpressing efflux pumps genes from Pseudomonas putida. *Bioresource Technology* **2020,** *312*, 123532.
[4] Guo, Y.; Liu, Y.; Guan, M.; Tang, H.; Wang, Z.; Lin, L.; Pang, H., Production of butanol from lignocellulosic biomass: recent advances, challenges, and prospects. *RSC Adv* **2022,** *12* (29), 18848-18863.
[5] Liu, H.; Zhang, J.; Yuan, J.; Jiang, X.; Jiang, L.; Zhao, G.; Huang, D.; Liu, B., Omics-based analyses revealed metabolic responses of Clostridium acetobutylicum to lignocellulose-derived inhibitors furfural, formic acid and phenol stress for butanol fermentation. *Biotechnology for Biofuels* **2019,** *12* (1), 101.

Výskyt celkových a rezistentných vybraných indikátorových baktérií v jedlom hmyze

Bc. Orsolya Molnár, Ing. Monika Hrušková, PhD.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave
Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

xmolnaro@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti, v snahe o rozšírenie stravovacích možností európskych spotrebiteľov, zohráva dôležitú úlohu jedlý hmyz, ktorý má zabezpečiť najmä udržateľnejšiu stravu z hľadiska životného prostredia [1]. Táto nová potravina patriaca do skupiny tzv. „novel foods" nesie so sebou rôzne otázky ohľadom svojej bezpečnosti. Napriek dlhoročnej tradičnej konzumácii jedlého hmyzu napríklad v krajinách Ázie, je u európskych spotrebiteľov jeho konzumácia považovaná skôr za neatraktívnu či nehygienickú, aj vďaka ubikvitnému výskytu či vzhľadu jedlého hmyzu [2, 3].

Experimentálna časť

V práci sme sa zamerali na mikrobiálnu bezpečnosť výrobkov jedlého hmyzu, konkrétne na stanovenie prítomnosti celkových aeróbnych baktérií, vláknitých húb a kvasiniek, koliformných baktérií a enterokokov v hmyzích potravinových matriciach dostupných na slovenskom a českom trhu. V prípade koliformných baktérií a enterokokov sme ďalej sledovali aj ich možnú rezistenciu voči vybraným triedam antibiotík. Taktiež sme vykonali identifikáciu niektorých bakteriálnych kolónií pomocou MALDI-TOF hmotnostného spektrometra. Keďže atraktivitu potraviny pre spotrebiteľa v najväčšej miere ovplyvňujú senzorické vlastnosti danej potraviny, ďalej sme vykonali senzorickú analýzu vybraných produktov jedlého hmyzu na skupine desiatich dobrovoľných hodnotiteľov [4]. Na senzorickú analýzu sme používali nami vytvorený dotazník, v ktorom hodnotitelia analyzovali jednotlivé senzorické vlastnosti a celkový dojem testovaných výrobkov ako aj ochotu opätovne konzumovať daný výrobok.

Výsledky a diskusia

Mikrobiálnej analýze sme podrobili desať vzoriek jedlého hmyzu v práškovej a pevnej forme. Zistili sme, že v prípade celkových aeróbnych baktérií sa počty pohybovali v rozmedzí 1,90 až 5,46 log KTJ/g, pričom v dvoch vzorkách neboli zaznamenané; vláknité huby a kvasinky boli v rozmedzí 1,00 až 1,70 log KTJ/g a v šiestich vzorkách neboli detegované; koliformné baktérie boli detegované iba v dvoch vzorkách jedlého hmyzu v počtoch 1,30 a 1,48 log KTJ/g a enterokoky v troch vzorkách a to v počtoch 1,30 až 2,80 log KTJ/g.

Selektívne vybrané vyrastené kolónie sme ďalej izolovali a podrobili identifikácii pomocou MALDI-TOF hmotnostného spektrometra. Izoláty celkových aeróbnych baktérií sme identifikovali najmä ako baktérie rodu *Bacillus*, ďalej *Acinetobacter baumannii, Kocuria rhizophilia, Staphylococcus epidermidis* a *Glutamicibacter creatinolyticus*. Z koliformných baktérií sme úspešne identifikovali päť kmeňov *Escherichia hermannii*, pričom sme potvrdili jej kultiváciu aj v kombinácii s prídavkom antibiotík ampicilín a tetracyklín. Medzi identifikovanými izolátmi enterokokov sme

zaznamenali štyri kmene *Enterococcus gallinarium*, dva kmene *Enterococcus faecium* a jeden kmeň *Enterococcus casseliflavus*, pričom sme nezaznamenali výskyt rezistentných kmeňov enterokokov.

V prípade senzorickej analýzy sme vyhodnotili vzorky jedlého hmyzu cvrčka domáceho s príchuťou bazalky a paradajky ako najlepšie hodnotené z hľadiska celkovej preferencie hodnotiteľov. Naopak, najhoršie hodnotenie dostal neochutený výrobok cvrčka domáceho. Navyše, polovica hodnotiteľov by opätovne konzumovala dva z testovaných výrobkov jedlého hmyzu (múčny červ, cvrček domáci neochutený) len vtedy, ak by boli nútení.

Záver

Jedlý hmyz mimo svojich pozitívnych vlastností, ako sú napríklad nutričné hodnoty a udržateľnosť z hľadiska dopadu na životné prostredie, so sebou prináša aj možné riziká. Jedným z hlavných rizikových faktorov zostáva mikrobiálne zloženie jedlého hmyzu [5]. Tento príspevok dokazuje, že jedlý hmyz určený nielen na priamu konzumáciu môže obsahovať baktérie a kvasinky, keďže celkové aeróbne baktérie a vláknité huby a kvasinky sme detegovali v 80 % a 40 % testovaných vzoriek. Ďalej môže jedlý hmyz obsahovať indikátorové baktérie, ktoré môžu byť rezistentné voči antibiotikám, nakoľko sme zaznamenali baktériu *E. hermanii* rezistentnú voči tetracyklínu a ampicilínu. Väčšinu baktérií v testovaných vzorkách sme identifikovali ako baktérie rodu *Enterococcus* (n=7) a *Bacillus* (n=6). V prípade výsledkov senzorickej analýzy, hodnotitelia v dotazníku uprednostňovali ochutené výrobky jedlého hmyzu pred neochutenými a najhoršia možná odpoveď pri otázke opätovnej konzumácie jedlého hmyzu: „Konzumoval/a by som túto potravinu, ak by neboli iné možnosti“, bola vybraná pre každú zo 7 senzoricky hodnotených vzoriek aspoň jedným hodnotiteľom. Senzorické vlastnosti sú spolu s bezpečnosťou potraviny hlavnými faktormi ovplyvňujúcimi akceptáciu spotrebiteľmi. V súčasnosti je v prípade jedlého hmyzu široko diskutovaný vývoj legislatívy pre špecifické mikrobiálne kritériá. Výsledky našej štúdie ukázali výskyt rôznych bakteriálnych rodov v analyzovaných vzorkách, ako aj prítomnosť baktérií rezistentných voči antibiotikám v relatívne malom počte vzoriek (10 vzoriek).

Literatúra

[1] Aguilar-Toalá, J. E.; Cruz-Monterrosa, R. G.; Liceaga, A. M. Insects. **2022**, 13:11, 1007.
[2] Raheem, D.; Silvestri, S.; Lana, R.; Pujols, K. D.; Giaccone, V.; Amato, F.; Gasco, L.; Savino, S.; Manfrin, A.; Vitale, F. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. **2019**, 59, 2169–2188.
[3] Nervo, C.; Ricci, M.; Torri, L. Food Res. Int. **2024,** 182, 114174.
[4] Elhassan, M.; Wendin, K.; Olsson, V.; Langton, M. Foods **2019,** 8 (3), 95
[5] Garofalo, C.; Osimani, A.; Milanović, V.; Taccari, M.; Cardinali, F.; Aquilanti, L.; Riolo, P.; Ruschioni, S.; Isidoro, N.; Clementi, F. Food Res. Int. **2019,** 125, 108527.

Hodnocení obsahu akrylamidu v pivech dostupných na českém trhu

Lucie Stará, Hana Pírová, Beverly Hradecká

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

lucie.stara@vscht.cz

Úvod

Konzumace piva se postupem času stala nedílnou součástí života obyvatel Evropy. Odráží se to i na jeho celkové spotřebě, která v roce 2022 činila 401,9 milionu hektolitrů. Pivovarníci rovněž pozorují soudobý trend v rostoucí oblibě pití nealkoholických piv, která nyní představuje více než 5 % evropského trhu s pivem. Ve spotřebě piva v Evropě s 15,2 miliony hektolitrů piva se obyvatelé České republiky (ČR) v témže roce umístili na osmém místě. Pokud se však zaměříme na spotřebu piva na obyvatele, tak Češi mají prvenství (136 L/obyvatele/rok)[1]. V roce 2023 spotřeba piva v České republice vzrostla již na 143 L/obyvatele/rok[2].

Základními vstupními surovinami pro výrobu piva je chmel, slad, voda a pivovarské kvasinky. V průběhu výroby sladu, konkrétně během procesu hvozdění (pražení při teplotách 60–210 °C), dochází k Maillardově reakci, v rámci které vznikají senzoricky aktivní látky podporující chuť a barvu piva. Zároveň však dochází ke vzniku akrylamidu, procesního kontaminantu, který je klasifikovaný jako pravděpodobný lidský karcinogen skupiny 2A. Z takto upraveného sladu je akrylamid pak extrahován do finálního produktu[3,4].

V patnácté zprávě Národního toxikologického programu (NTP) z roku 2021 označili akrylamid na základě dosavadních poznatků důvodně jako lidský karcinogen[5]. V roce 2022 vydal Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA) zprávu o přezkumu genotoxicity akrylamidu. Z ní vyplývá, že je vhodné používat hraniční expozici (MoE) jako nástroj k hodnocení a prioritizaci rizika. Aby bylo riziko dlouhodobého působení akrylamidu na lidské zdraví minimální, měla by být hodnota MoE vyšší než 10 000[6].

O obsahu akrylamidu v pivu není momentálně dostatek informací. V současné době není dostatečně určena dietární a hraniční expozice, jelikož je počet publikací na toto téma značně omezený. O zavedení porovnávací hodnoty pro obsah akrylamidu v pivu se zatím neuvažuje. Vzhledem k výše uvedeným okolnostem bylo cílem této práce provést kontrolu piv dostupných na českém trhu za účelem prověření jejich kvality právě z pohledu procesního kontaminantu akrylamidu.

Experimentální část

Akrylamid byl stanoven akreditovanou metodou zavedenou Ústavem analýzy potravin a výživy VŠCHT Praha. K analýze byla použita ultra účinná kapalinová chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC–MS/MS) (Waters, USA) s limitem kvantifikace metody (LOQ) 1 µg/L. Bylo zakoupeno 101 alkoholických a 12 nealkoholických piv dostupných na českém trhu, lišících se typem kvašení (spodní a svrchní) a barvou (světa, polotmavá a tmavá).

Výsledky a diskuse

Akrylamid byl kvantifikován téměř u 50 % alkoholických piv a 92 % nealkoholických piv. Nejvyšší nález akrylamidu byl zjištěn ve vzorku alkoholického tmavého piva (50 µg/L). Obsah akrylamidu byl u alkoholických piv v rozmezí: tmavá piva 1,9–50,0 µg/L, polotmavá piva 1,6–11,8 µg/L a světlá piva 1,4–16,2 µg/L. Pouhou průměrnou konzumací alkoholického piva přijme Čech 400 µg akrylamidu/rok. Pivo však není jediný dietární zdroj akrylamidu. Mezi další významné dietární zdroje patří např. smažené výrobky z brambor, výrobky z cereálií a káva[7]. U vzorků alkoholických piv, pozitivních na akrylamid, nepředstavuje 58 % vzorků riziko při jejich dlouhodobé průměrné konzumaci obyvateli ČR. U alkoholických piv nebyl statisticky významný rozdíl ($p>0,05$) mezi střední hodnotou obsahu akrylamidu u spodně a svrchně kvašených piv. Zároveň obsah akrylamidu nekoreloval s barvou alkoholického piva.

Obsah akrylamidu v nealkoholických pivech byl 2,0–8,3 µg/L. Při dlouhodobé průměrné konzumaci nealkoholického piva pro obyvatele ČR by nepředstavovalo riziko 36 % analyzovaných vzorků. Mezi střední hodnotou obsahu akrylamidu v alkoholických a nealkoholických pivech byl statisticky významný rozdíl ($p<0,05$). V nealkoholických pivech byl průměrný obsah akrylamidu 1,6krát vyšší než v pivech alkoholických.

Nejrozsáhlejší práce věnující se obsahu akrylamidu v pivu je z roku 2018, ve které Bogdanova *et al.* analyzovali celkem 100 vzorků piv z Lotyšska. Zjistili, že 74 % piv bylo kontaminováno akrylamidem a průměrný obsah akrylamidu byl 2,28 µg/L (LOQ; 0,50 µg/L)[8]. V nejnovější studii z roku 2021 (Sadowska-Rociek *et al.)* analyzovali 25 tmavých řemeslných piv a 3 vzorky světlých piv, pocházející z Polska a ČR. Bylo zjištěno, že všechny vzorky piv byly kontaminovány akrylamidem. Obsah akrylamidu byl v rozmezí 14,0–363,0 µg/L (LOQ; 17,2 µg/L)[9].

Závěr

Vzhledem k tomu, že tato problematika není zcela probádána, naskýtá se řada otázek. Je zapotřebí nadále monitorovat obsah akrylamidu v pivu, aby bylo možné specifikovat riziko plynoucí z jeho dlouhodobé konzumace s ohledem na obsah akrylamidu a hodnocení hraniční expozice. Definování rizika by vedlo v konečném důsledku k ochraně zdraví spotřebitelů.

Poděkování

Práce vznikla za podpory výzkumné infrastruktury METROFOOD-CZ, projekt MŠMT č. LM2023064.

Literatura

[1] The Brewers of Europe, European Beer Trends **2023**, 1-36.
[2] ČSÚ **2023**, 270272-23.
[3] Mikulíková, R.; Svoboda, Z.; Běláková, S.; Macuchová, S. *Kvasny Prum.* **2008**, *54*, 181-185.
[4] IARC *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum. Suppl.* **1994**, 60: 435.
[5] RoC Profile: Acrylamide; *15th RoC* **2021**, 1-3.
[6] Benford, D.; Bignami, M.; Chipman, J. K.; Ramos Bordajandi, L. *EFSA J.* **2022**, *20* (5).
[7] EFSA CONTAM Panel *EFSA J.* **2015**, *13* (6):4104, 321 pp.
[8] Bogdanova, E.; Rozentale, I.; Pugajeva, I.; Emecheta, E. E.; Bartkevics, V. *Food Addit. Contam., Part B* **2018**, *11* (2), 126-137.
[9] Sadowska-Rociek, A.; Surma, M. *J. Food Compos. Anal.* **2021**, *99*.

Výskyt mykotoxinů v širokém spektru pivních speciálů

Jiří Hádek, Tereza Doležalová, Nela Průšová, Milena Stránská

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 160 00 Praha 6-Dejvice

hadekj@vscht.cz

Úvod

Mykotoxiny jsou toxické sekundární metabolity mikroskopických vláknitých hub produkované především rody *Aspergillus, Fusarium a Penicillium*. Řadí se mezi přírodní toxické látky, které kontaminují širokou škálu zemědělských plodin a vyvolávají řadu onemocnění lidí a zvířat. Vysoké jednorázové dávky mohou vést k onemocněním nazývaným mykotoxikózy. V případě dlouhodobé expozice nízkým dávkám byly prokázány karcinogenní, hepatotoxické, mutagenní, imunosupresivní a teratogenní účinky.

Pivo je jedním z nejpopulárnějších nízkoalkoholických nápojů na světě a jeho častá konzumace může představovat významný dietární zdroj mykotoxinů. Mezi nejčastější kontaminanty piva patří zejména fusáriové mykotoxiny, a to zejména trichotheceny, především deoxynivalenol (DON) a jeho deriváty, fumonisiny nebo zearalenon. Vzhledem k vysoké tepelné i chemické stabilitě mykotoxinů může docházet k jejich přenosu z kontaminované obiloviny až do piva. V posledních letech jsou na vzestupu pivní speciály, které se liší od klasických typů piv procesem výroby, volbou ingrediencí, ale hlavně množstvím extraktabilních látek přecházejících ze sladu do výsledného produktu, a proto u těchto produktů lze předpokládat také vyšší množství mykotoxinů.

Cílem této práce bylo stanovení 57 mykotoxinů ve 100 vzorcích pivních speciálů z české tržní sítě pomocí ultra-účinné kapalinové chromatografie a tandemové vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrie (U-HPLC-HRMS/MS). Výsledky byly následně statisticky zpracovány za účelem objasnění vztahu mezi obsahem mykotoxinů a charakterem piva s využitím programu MetaboAnalyst. Rovněž bylo provedeno zhodnocení expozičního rizika.

Experimentální část

Příprava vzorků piv byla provedena podle validované metody vyvinuté na Ústavu analýzy potravin a výživy *M. Zachariasova a spol* (2010). Vzorky byly nejprve odplyněny a poté částečně purifikovány pomocí acetonitrilu. Po odstředění byly vzorky odpařeny na rotační vakuové odparce a odparek byl poté rozpuštěn v methanolu s vodou (1:1, *v/v*).

Pro separaci mykotoxinů byla použita ultra-účinná kapalinová chromatografie (U-HPLC) a kolona s reverzní fází HSS T3 (2,1 x 100 mm; 1,8 µm). Detekce mykotoxinů byla provedena pomocí vysokorozlišovacího tandemového hmotnostního spektrometru (HRMS/MS) s hmotnostními analyzátory typu kvadrupól a orbitální iontová past. Pro dosažení dostatečně nízkých limitů kvantifikace (LOQ) jednotlivých mykotoxinů byl použit pozitivní i negativní mód ionizace elektrosprejem. Kvantifikace byla provedena pomocí externí matriční kalibrační řady a výsledky obsahu mykotoxinů byly vždy korigovány na výtěžnost analytické metody.

Výsledky a diskuze

Ve vzorcích piv byly stanoveny celkem čtyři mykotoxiny. Na nejvyšších koncentračních hladinách se vyskytoval DON s průměrným obsahem 11 µg/l a jeho konjugovaná forma

deoxynivalenol-3-glukosid (D3G) s průměrnou hodnotou 16 µg/l. Dále byl ve vzorcích stanoven HT2 toxin (průměrný obsah 1,0 µg/l) a T2 toxin (průměrný obsah 0,53 µg/l). Průměrné obsahy DON a jeho derivátů podle studie *D. C. Schabo a kol.* (2021) se v Evropských pivech pohybují okolo 24 µg/l, z toho v ČR v průměru 15 µg/l. Studie *Papadopoulou-Bouraoui a kol.* (2004) pak prezentuje rozsah koncentrace DON v rozmezí 4,0 – 57 µg/l. V porovnání s hodnotami v této práci jsou výsledky srovnatelné.

V případě nejvyššího nálezu sumy DON a D3G (151 µg/l) bylo provedeno porovnání se stanoveným tolerovatelným denním příjmem (TDI), který pro DON a jeho konjugované formy (3-ADON, 15-ADON a D3G) činí 1 µg/kg tělesné hmotnosti *EFSA* (2017). V tomto případě bylo zjištěno, že pro překročení TDI 70 kg jedincem stačí zkonzumovat pouze 0,75 l piva. Toto zjištění je v souladu se zjištěním autorů studie podle *Biano* (2021), která se zabývala řemeslným pivem, a kde autoři poukazují na to, že v těchto vzorcích piva po celém světě bývá suma koncentrací DON a D3G na hraně TDI, nebo jej dokonce přesahuje. Vysoké kontaminace těchto piv oproti průmyslovým pivům mohou být zapříčiněny např. nefiltrací, nepasterizováním nebo při stáčení piva do lahví.

Závěr

Ve 100 vzorcích piv byly stanoveny celkem čtyři mykotoxiny, jednalo se o DON, D3G, HT2 a T2 toxin. Nejvíce zastoupeným mykotoxinem byl DON v 67 vzorcích (průměrný obsah 11 µg/l), avšak jeho glykosylovaná forma D3G, která byla stanovena v 66 vzorcích, se průměrně vyskytovala na vyšších koncentracích (16 µg/l.) HT2 a T2 toxiny byly stanoveny pouze ve dvou vzorcích. U vzorků nebyla prokázána statistická souvislost mezi stupňovitostí piva a obsahem mykotoxinů. Také bylo zjištěno, že konzumace piva může významně přispět k dietární expozici mykotoxinům.

Literatura

[1] Baiano, A. Craft beer: An overview. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2021**, *20* (2), 1829-1856.

[2] EFSA CONTAM Panel. Risks to human and animal health related to the presence of deoxynivalenol and its acetylated and modified forms in food and feed. *EFSA J.* **2017**, *15(9):4718, 345 pp.*

[3] Papadopoulou-Bouraoui, A.; et al. Screening survey of deoxynivalenol in beer from the European market by an enzyme-linked immunosorbent assay. *Food Addit. Contam.* **2004**, *21* (6), 607-617.

[4] Schabo, D. C.; et al. A worldwide systematic review, meta-analysis, and health risk assessment study of mycotoxins in beers. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2021**, *20* (6), 5742-5764.

[5] Zachariasova, M.; et al. Analysis of multiple mycotoxins in beer employing (ultra)-high-resolution mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2010**, *24* (22), 3357-3367, Article.

Charakterizace vybraných sýrů pomocí infračervené spektrometrie ve střední oblasti

Bc. Anastasiia Zhivaeva

Vysoká škola chemicko-technologická

Technická 5, Praha, Česká republika

zhivaeva@vscht.cz

FTIR ve střední oblasti se stává stále populárnější metodikou pro analýzu složitých matricových produktů, jako jsou sýry, díky své schopnosti rychle, neinvazivně a nedestruktivně, bez velkých finančních nákladů určovat jejich složení a vlastnosti, stejně jako biochemické procesy probíhající během jejich zrání (*Subramanian a kol., 2011; Da-Wen Sun, 2009*). V rámci této studie byla metoda FTIR ve střední oblasti aplikována pro hodnocení stupně zralosti sýrů a změn kvalitativních charakteristik sýra se zvyšujícím se časem zrání. Získaná data byla zpracována pomocí softwaru TQ Analyst a SIMCA. Interpretace výsledků byla založena na chemometrické analýze s využitím metody PCA a PLS-DA pro vybrané pásy spektra.

Pro studii byly vybrány vzorky sýrů typu Gouda s různou dobou zralosti: 4 vzorky sýra Zaanlander se zráním od 5 týdnů do 3 let, 2 vzorky sýra Herold se zráním 6 a 12 měsíců, 3 vzorky sýra Gouda s označeným zráním (mladý, starý, extra) a 10 vzorků bez označení zrání. Pro každý vzorek byla změřena průměrná profilová spektra v oblasti 4000-400 cm^{-1} pomocí 5 nanesení.

Největší změny v procesu zrání sýrů se projevovaly v pásmech 3000-2800 (C-H vibrace v mastných kyselinách) a 1750-980 cm^{-1}. S prodlužujícím se obdobím zrání sýra Herold bylo pozorováno mírné zesílení intenzity piků v oblasti 1400-1100 cm^{-1} (vubrace z alifatických mastných kyselin a esterů) a 1700-1400 cm^{-1} (νC=O, δNH a νC-N z amidů) a mírné snížení intenzity v oblasti 3800-3000 cm^{-1} (-OH a -NH z vody, protein a alkoholů), což může být způsobeno zvýšením koncentrace pevných látek, jako jsou tuky a bílkoviny, v důsledku ztráty vody během zrání (*Jesus a kol., 2020*).Sýr Gouda také ukázal postupný nárůst intenzity pásem tuků, sacharidů a mastných kyselin s prodlužujícím se obdobím zrání sýra. Nejvíce reprezentativní byla oblast 1650-1500 cm^{-1} (νC=O, νC-N z amidu I a δN-H, νC-N z amidu II), kde kromě kvantitativních změn byly pozorovány i kvalitativní změny spektra. U vzorku se zráním 1 rok došlo ke snížení intenzity píku 1548 cm^{-1} (δN-H, νC-N), odpovídajícího pásmu Amidu II, což může být způsobeno změnami ve sekundární struktuře bílkoviny (*Mazerolles a kol., 2002*). V Gouda se zráním 1000 dní se výrazně projevily píky 1522 a 1583 cm^{-1} a mírné kolísání v oblasti 1555 cm^{-1}. Podle *Mazerolles a kol. (2001)* pochází píky 1580 cm^{-1} z laktátu a může být považován za marker okyselení; navíc může být signál těchto pásem způsoben ovlivněn karboxylovými skupinami postranních řetězců některých aminokyselin, které se objevují během proteolýzy (*Jesus a kol., 2020*). Všechny komerční vzorky sýra Gouda bez označení doby zrání měly spektrum, které bylo zcela identické se spektrem mladého sýra Gouda. Rozdíly byly pozorovány v intenzitě pásem, což pravděpodobně nesouvisí s dobou zrání, ale může být způsobeno specifiky měření a vyžaduje další výzkum – s prodlužováním doby pobytu vzorků při pokojové teplotě se zesilovaly vizuální známky tání a čím byly zřetelnější, tím intenzivněji byly pozorovány pásy. Zaanlander vykázal největší citlivost na změny v procesu zrání. U sýrů ve stáří 14 a 36 týdnů bylo pozorováno postupné snížení intenzity lipidových pásem, zatímco u sýra s vyzrálostí 3 roky bylo zaznamenáno jejich obnovení na stejnou úroveň jako u 5 týdnů. To souhlasí s údaji *Andrade a kol.*

(2018), která uvedla snížení intenzity piků 2922, 2852, 1743 cm^{-1} při zrání sýrů Pecorino a Gouda z ovčího mléka. Největším kolísáním v procesu zrání prošlo pásmo 1700-980 cm^{-1}. Nejvýznamnější změny jsou viditelné ve 36. týdnu zrání, což se projevilo nejen v změnách intenzity piků, ale i ve vzniku dalších píků. Vznik píků 1585 a 1518 cm^{-1} se současným snížením intenzity píku Amidu II odpovídá procesům probíhajícím v sýru Gouda s prodlouženou dobou zrání. Také byl pozorován vznik a stabilita píků 1350 a 1315 cm^{-1} pro delší dobu zrání, které se vztahují k oblasti esterů a alifatického řetězce mastných kyselin (*Tarapoulouzi a kol., 2020*). Získaná data o změnách v sýrech Gouda a Zaanlander s prodlouženou dobou zrání naznačují, že v nich stále probíhají aktivní biochemické procesy, což odpovídá údajům *D'Inecco a kol. (2020)*, podle kterých se u pevných sýrů s prodlouženou dobou zrání stále odehrávají četné biochemické a strukturální změny, které jsou doprovázeny uvolňováním aminokyselin, akumulací těkavých chuťových sloučenin, především krátkého řetězce mastných kyselin, složitých esterů a ketonů.

Zpracování dat FTIR v kombinaci s chemometrií pomocí softwaru SIMCA a TQ Analyst dobře rozlišovalo vzorky v závislosti na době zrání. Metoda PLS-DA se ukázala jako přesnější než PCA.

Provedené experiment potvrzují, že FTIR ve střední oblasti je efektivním nástrojem pro kontrolu procesu zrání sýrů, odrážející změny kvalitativních charakteristik během zrání, včetně sýrů s prodlouženou dobou zrání.

Seznam použitých zdrojů

Andrade J, Pereira CG, Ranquine T, Azarias CA, Bell MJV, Anjos VC. 2018. Long-term ripening evaluation of Ewes' cheeses by Fourier-transformed infrared spectroscopy under real industrial conditions. Journal of Spectroscopy 1–9

Da-Wen Sun. 2009. Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control. Academic Press, Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374136-3.00025-0

D'Incecco P, Limbo S, Hogenboom J, Rosi V, Gobbi S, Pellegrino L. 2020. Impact of Extending Hard-Cheese Ripening: A Multiparameter Characterization of Parmigiano Reggiano Cheese Ripened up to 50 Months. Foods, 9, 268

Jesus JC, Silva GJ, Gonçalves BRF, Souza MR, Santos LS, Ferrão SPB. 2020. Quick identification of the time of maturation of artisanal Minas cheese by FTIR-ATR spectroscopy and multivariate techniques. Journal Brazilian Chemical Society 31 2001–2011

Mazerolles G, Devaux M, Duboz G, Duployer M, Riou NM, Dufour E. 2001. Infrared and Fluorescence Spectroscopy for Monitoring Protein Structure and Interaction Changes during Cheese Ripening. Le Lait 81 (4):509–27

Mazerolles G, Devaux M, Dufour E, Qannari E, Courcoux P. 2002. Chemometric methods for the coupling of spectroscopic techniques and for the extraction of the relevant information contained in the spectral data tables. Chemometrics and Intelligent Laborary Systems 63 (1):57–68

Subramanian A, Alvarez VB, Harper WJ, Rodriguez-Saona LE. 2011. Monitoring amino acids, organic acids, and ripening changes in Cheddar cheese using Fourier-transform infrared spectroscopy. Int. Dairy J. 21, 434–440

Tarapoulouzi M, Kokkinofta R, Theocharis CR. 2020. Chemometric analysis combined with FTIR spectroscopy of milk and Halloumi cheese samples according to species' origin. Food science & nutrition, 8(7), 3262–3273

Posun pH- aktivitného profilu enzýmov technikami imobilizácie

Bc. Nikola Dočolomanská, doc. Ing. Vladimír Štefuca, PhD.

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

xdocolomanska@stuba.sk

Úvod

Aktivita enzýmov výrazne závisí od pH prostredia, v ktorom sa nachádzajú, pričom maximálnu aktivitu dosahujú v relatívne úzkom rozsahu pH. Enzýmy používané v priemyselných procesoch, ako je spracovanie potravín, sú však často vystavené prostrediu s nevhodnými pH, čo limituje ich efektívne využitie. Jednou z možností na prekonanie tohto obmedzenia je imobilizácia enzýmov, ktorá zlepšuje ich stabilitu, uľahčuje ich opakované použitie a môže meniť aj ich pH-aktivitný profil. Táto práca sa zameriava na návrh matematického modelu opisujúceho vplyv elektrostatických interakcií medzi iónovýmenným nosičom a iónmi v mikroprostredí na aktivitu imobilizovaného enzýmu, a jeho aplikáciu na analýzu posunu pH-aktivitného profilu. Cieľom je poskytnúť teoretický nástroj na predikciu a optimalizáciu vlastností imobilizovaných biokatalyzátorov pre použitie v špecifických priemyselných aplikáciách.

Experimentálna časť

Matematický model bol navrhnutý na základe rozšíreného Hardinovho prístupu, ktorý kombinuje podmienky elektroneutrality s Boltzmannovou distribúciou iónov v póroch iónomeničovej živice [1]. Ako modelové médium sme pri výpočtoch použili acetátový tlmivý roztok. Výpočty pH v mikroprostredí boli realizované simuláciou za rozličných podmienok, pričom menené parametre zahŕňali vonkajšie pH tlmivého roztoku, koncentráciu tlmivého roztoku a hodnotu celkovej iónovej kapacity nosiča (Q_0), ktorá má zásadný vplyv na koncentrácie H^+ iónov v mikroprostredí.
Výpočet pH mikroprostredia iónomeniča bol založený na aplikácii Boltzmannovho vzťahu, ktorý umožňuje predikovať distribúciu protónov na základe elektrostatického potenciálu vo vnútri nosiča. Ďalšími vzťahmi použitými vo výpočte bola podmienka elektroneutrality aplikovaná na koncentrácie jednotlivých iónov a rovnovážne vzťahy pre disociácie zložiek tlmivého roztoku. Výpočty boli vykonané v prostredí softvéru Matlab.

Výsledky a diskusia

Výsledky simulácií potvrdili, že vnútorné pH v mikroprostredí ionovýmenného nosiča je silne ovplyvnené elektrostatickými interakciami a koncentráciou tlmivého roztoku. Simulačné výpočty potvrdili experimentálne pozorovania uvádzané v literatúre, že vnútorné pH v polykatiónových nosičoch je zásaditejšie ako vonkajšie. Grafické výsledky demonštrujú vplyv iónovej kapacity nosiča na vnútorné pH, pričom je zrejmé že čím je iónová kapacita nosiča vyššia, tým má nosič viac nabitých aktívnych skupín na svojom povrchu a tým výraznejšie posúva pH do zásaditejšej oblasti vo svojom mikroprostredí .

Analýza vplyvu koncentrácie tlmivého roztoku ukázala, že vyššie koncentrácie potrebujú vyššiu iónovú kapacitu nosiča na posun pH. Pri nižších koncentráciách tlmivého roztoku je na simulačných grafoch vidieť prudký nárast pH, už pri nižších iónových kapacitách nosiča. Na základe týchto grafov je možné identifikovať optimálne podmienky pre posun pH optima imobilizovaného enzýmu a navrhnúť vhodné podmienky na prípravu biokatalyzátora.

Uvedený matematický model sme aplikovali aj na experimentálne výsledky z dostupnej literatúry, pričom sa potvrdila jeho schopnosť predpovedať posun pH-aktivitného profilu pre rôzne typy nosičov a podmienky iónovej kapacity. Zistenia naznačili, že model presne kopíruje trendy posunu pH-aktivitného profilu v prípadoch, kde nosič vykazoval definované elektrostatické vlastnosti, a umožňuje tak predikciu optimálnych podmienok pre praktické využitie imobilizovaných enzýmov.

.

Záver

Navrhnutý matematický model demonštruje, ako môžu elektrostatické interakcie v mikroprostredí iónomeniča ovplyvniť vnútorné pH a tým modifikovať pH-aktivitný profil imobilizovaných enzýmov. Tento prístup je užitočný pri vývoji biokatalyzátorov určených pre aplikácie, kde nie je možné prispôsobiť pH podľa optimálnych podmienok natívneho enzýmu, ale vyžaduje sa prispôsobenie vlastností enzýmu pre konkrétnu surovinu napr. v potravinárskom priemysle.

Poďakovanie
Táto záverečná práca vznikla s podporou projektu APVV-22-0161.

Literatúra

[1] Hardin, A.M.; Ivory, C.F. Buffer salt effect on pH in the interior of an anion exchange resin. Journal of Colloid and Interface Science. 2006, 302.

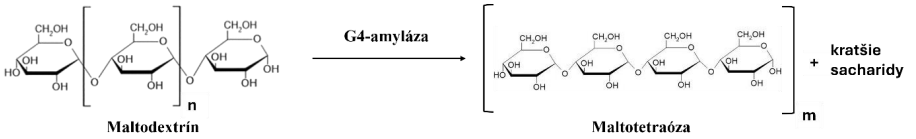
Biotechnologická príprava G4-amylázy

Tomáš Bohuslav Bílek, Mária Bláhová, Helena Hronská

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

xbilek@stuba.sk

Amylázy sú široko používanou skupinou enzýmov. Využívajú sa v rôznych aplikáciách na štiepenie glykozidových väzieb v polysacharidoch. Špecifickým druhom amyláz sú maltooligosacharid-produkujúce amylázy (MPAázy), ktorých výsledné produkty sú maltooligosacharidy s definovaným stupňom polymerizácie. Spomedzi MPAáz sa táto práca venuje maltotetraóza-produkujúcej amyláze (G4-amyláze), ktorá má schopnosť štiepiť polysacharidy na maltotetraózu podľa schémy:



Maltotetraóza sa využíva v priemysle buď ako čistá látka alebo ako rôzne deriváty. Vďaka svojim hygroskopickým vlastnostiam sa používa ako regulátor vlhkosti. Prídavok G4-amylázy alebo maltotetraózy ku škrobu bráni jeho retrogradácii čo spomaľuje tvrdnutie pečiva. Efektívne pomáha inhibovať kryštalizáciu sacharózy, čím zlepšuje kvalitu čokolády. Využívaná je tiež ako druh sladidla v detskej strave. Keďže maltotetraóza nie je ľahko fermentovateľná, bráni tvorbe vysoko polymérneho glukánu, čím pomáha predchádzať tvorbe zubných kazov. Maltotetraóza podporuje rast prospešných črevných baktérií, čím pozitívne ovplyvňuje zdravie tráviacej sústavy a imunitného systému. Maltotetraóza má široké využitie v biochemických a farmaceutických aplikáciách, pričom chemická modifikácia jej molekuly umožňuje získať deriváty s rôznymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami. Deriváty, ako sú fluórogénne maltooligosacharidy, slúžia na presné spektrofotometrické stanovenie enzýmovej aktivity. V oblasti farmácie sa alkylmaltooligosacharidy ukazujú ako účinné nosiče liečiv vďaka svojej netoxickosti, zatiaľ čo sulfatované deriváty vykazujú antivirálnu aktivitu, čo ich predurčuje pre potenciálne využitie v liečbe HIV. Tieto aplikácie poukazujú na významný potenciál derivátov maltotetraózy pre rôzne priemyselné odvetvia[1],[2].

Cieľom tejto práce bolo optimalizovať vybrané podmienky kultivácie rekombinantnej *E. coli* pre produkciu G4-amylázy. Po izolácii a purifikácii tohto enzýmu boli charakterizované jeho kinetické vlatnosti. Ako substrát bol použitý v experimentoch maltodextrín. Pri vyšších koncentráciách maltodextrínu v reakčnej zmesi bola pozorovaná inhibícia substrátom. V rozsahu koncentrácií substrátu 75 - 150 g/l je možné dosiahnuť výťažok maltotetraózy približne 74%.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu: APVV-20-0208.

Literatúra

[1] Bláhová, M., Štefuca, V., Hronská, H., & Rosenberg, M. Maltooligosaccharides: Properties, Production and Applications. *Molecules*, **2023**, *28*, 3281.

[2] Li, J., Ban, X., Gu, Z., Li, C., Hong, Y., Cheng, L., & Li, Z. Preparation and antibacterial activity of a novel maltotetraose product. *Process Biochemistry*, **2021**, 108, 8–17. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.05.018

Zámena esenciálneho génu *ERG1* v *Saccharomyces cerevisiae* homológom z *Yarrowia lipolytica*

Marek Lúčan, Daniela Krajčiová, Kristína Alföldiová, Martina Garaiová, Roman Holič

Ústav biochémie a genetiky živočíchov, Centrum biovied SAV, v.v.i., Dúbravská 9, 840 05 Bratislava, Slovenská republika

lucan10@uniba.sk

Úvod

Skvalén ($C_{30}H_{50}$) je lipid so širokým využitím najmä v medicíne, farmácii a kozmetickom priemysle. Prirodzene sa tvorí v biosyntetickej dráhe sterolov esenciálnych pre správnu funkciu biomembrán. Už od svojho objavu sa získava z pečene hlbokomorských žralokov, čo má však značný vplyv na znižovanie ich populácie [1-3]. Práve preto sa vedci snažia nájsť alternatívne zdroje tejto molekuly, pričom perspektívnu možnosť v súčasnosti predstavuje produkcia skvalénu pomocou mikroorganizmov, najmä kvasiniek, u ktorých sa skvalén tvorí v biosyntetickej dráhe ergosterolu. Kritickým krokom v tejto dráhe je oxidácia skvalénu enzýmom skvalénmonooxygenáza (Erg1p). V prípade inhibície Erg1p dochádza k zastaveniu syntézy sterolov na úrovni skvalénu, ktorý sa postupne akumuluje. Práve tento princíp nadprodukcie skvalénu bol pomocou genetického inžinierstva demonštrovaný v konvenčne používanej kvasinke *Saccharomyces cerevisiae* [3]. V zmysle mikrobiálnej produkcie skvalénu sa však v posledných rokoch dostávajú do popredia tukotvorné druhy nekonvenčných kvasiniek ako *Yarrowia lipolytica*, u ktorých by v porovnaní s tradičnými kvasinkami mohla mutagenéza *ERG1* viesť k ešte vyšším výťažkom skvalénu [4]. Aby sme mohli v budúcich experimentoch s *Y. lipolytica* využiť mutácie, ktoré u *S. cerevisiae* viedli k zvýšenej akumulácii skvalénu [3], cieľom našej práce bolo overiť, či gén *ERG1* z *Y. lipolytica* (*YlERG1*) dokáže komplementovať stratu funkcie homológa v *S. cerevisiae* (*ScERG1*).

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sme pracovali s kmeňom *S. cerevisiae* KLN1 s genetickým pozadím *MATα leu2 ura3 trp1 ERG1::URA3* pRS315-*ScERG1* (*LEU2*).

Na identifikáciu YlErg1p sme využili *in silico* analýzu. Primárnu sekvenciu proteínu Erg1p (skvalénmonooxygenázy) zo *S. cerevisiae* a z *Y. lipolytica* sme získali z databázy NCBI [Citované: 22. marec 2023] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/protein/QNQ00130.1> resp. z databázy *Saccharomyces Genome Database* [Citované: 22. marec 2023] <https://www.yeastgenome.org/locus/S000003407/sequence>. Aminokyselinové sekvencie Erg1p z oboch druhov kvasiniek sme zarovnali pomocou softvéru *Benchling*, vďaka čomu sme určili ich homológiu. Gén *YlERG1* sme amplifikovali z genómu *Y. lipolytica* pomocou PCR reakcie a následne sme získaný PCR produkt klonovali do vektora YCplac22-PMA1pt pomocou *gibson assembly*. Po tvorbe konštruktov nasledovala transformácia do kompetentných baktérií DH5α pre amplifikáciu *in vivo*. Plazmid sme štiepili restriktázami *Pae*I a *Not*I. Restrikčné fragmenty sme separovali agarózovou elektroforézou a veľkosť vzniknutých DNA fragmentov

sme porovnávali s 1kb DNA štandardom. Správne plazmidové konštrukty boli ďalej sekvenované firmou *Macrogen Europe*.

Kmeň KLN1 sme transformovali konštruktom YCplac22-PMA1p-*YlERG1*-tPMA1. Bunky sme vysiali na pevné minimálne médiá bez prídavku leucínu, tryptofánu a uracilu (YNB-Leu-Trp-Ura) a po kultivácii (3 dni pri 30 °C) sme získané kolónie transformantov kultivovali (2x 3 dni pri 30 °C a 130 rpm) v tekutom YNB-Trp médiu, aby stratili pôvodný gén *ScERG1*. Po vysiatí na YNB-Trp misky sme ich preočkovali na minimálne pevné médiá YNB-Trp, YNB-Leu, YNB-Leu-Trp-Ura a YNB-kompletné pevné médium. U získaných kolónií sme analyzovali profil neutrálnych lipidov pomocou tenkovrstvovej chromatografie.

Výsledky a diskusia

V priebehu práce sme postupovali *in silico* analýzou, klonovaním *YlERG1* do vektora využitím *gibson assembly*, transformáciou kvasiniek plazmidovým konštruktom a selekciou kolónií kmeňa KLN1 s kópiou *ERG1* z *Y. lipolytica* prostredníctvom auxotrofie.

Kmeň KLN1 má v jadre znefunkčnený gén *ScERG1*, avšak aby dokázal prežiť, má navyše prítomnú kópiu *ScERG1* na plazmide. Do tohto kmeňa sme najprv vložili gén *YlERG1* na centromérovom plazmide YCplac22 so selekčným markerom pre tryptofán. Neskôr sme počas kultivácie v tekutom médiu bez tryptofánu vytvorili selekčný tlak a uprednostnili tak prežívanie buniek s plazmidom YCplac22-PMA1p-*YlERG1*-tPMA1 (*TRP1*). Takýmto spôsobom sme získali kolónie, ktoré dokázali rásť na médiu bez tryptofánu, no neprežívali na médiu bez leucínu. Práve u týchto kolónií došlo ku strate pôvodného pRS315-*ScERG1* (*LEU2*). Po analýze lipidov sme zistili, že získaný kmeň produkuje asi o 30 % viac skvalénu ako bunky s natívnym génom, čo môže byť spôsobené malými rozdielmi medzi ScErg1p a YlErg1p. Dokázali sme tak, že gén *YlERG1* je schopný nahradiť esenciálnu funkciu *ScERG1*, pričom je pravdepodobné, že táto funkčná komplementarita je recipročná. Navyše, máme k dispozícii mutované verzie génu *Scerg1*, ktoré u *S. cerevisiae* vedú ku zvýšenej produkcii skvalénu [3]. Vďaka výsledkom tohto projektu môžeme v ďalšej práci vkladať spomenuté *Scerg1* varianty do *Y. lipolytica*, v ktorej by výťažky skvalénu mohli byť výrazne vyššie.

Záver

Na základe značnej identity medzi enzýmami Erg1p z *Y. lipolytica* a *S. cerevisiae* v *in silico* analýze sme predpokladali, že gén *YlERG1* dokáže zastúpiť esenciálnu funkciu *ScERG1*. Pomocou komplementačného testu sme našu hypotézu potvrdili. Za predpokladu, že funkčná komplementarita je reciproká, je do *Y. lipolytica* možné vkladať mutácie zvyšujúce akumuláciu skvalénu priamo prostredníctvom variantov *ScERG1*.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantu APVV-20-0166 a VEGA 2/0036/22.

Literatúra

[1] Tsujimoto, M. Ind. Eng. Chem. **1916**, 8, 889-896.

[2] Abe, F.; Usui, K.; Hiraki, T. Biochemistry **2009**, 48, 8494-8504.

[3] Garaiová, M.; Zambojová, V.; Šimová, Z.; Griač, P; Hapala, I. FEMS Yeast Res. **2014,** 14, 310-323.

[4] Ning, Y.; Liu, M.; Ru, Z.; Zeng, W.; Liu, S.; Zhou, J. Bioresour. Technol. **2024**, 395, 130379

Analýza kryštalickej štruktúry reverznej transkriptázy a jej cielená mutagenéza

Ihar Karatkevich[1], Petra Berzedyová[1], Alexandra Křížová[1], Yevheniy-Yuliy Peresh[1], Eva Struhárňanská[1], Zdenko Levarski[1,2], Stanislav Stuchlík[1,2]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 841 04 Bratislava, Slovenská republika;
[2]Univerzita Komenského v Bratislave, Vedecký park, Ilkovičova 8, 841 04 Bratislava, Slovenská republika

ihar.karatkevich@uniba.sk

Úvod

Reverzné transkriptázy sú enzýmy, ktoré prepisujú RNA na cDNA. Pomocou reverzných transkriptáz môžeme analyzovať transkriptóm skúmaných buniek, detegovať prítomnosť RNA vírusov vo vzorkách, a taktiež prispieť k výskumu expresie génov, biológie nádorov a mnohých ďalších biologických procesov. Pri heterologickej produkcii reverznej transkriptázy v bakteriálnych kmeňoch je však problémom nízky výťažok rozpustného enzýmu. Na zvýšenie rozpustnosti reverznej transkriptázy môžeme aplikovať cielenú mutagenézu [1]. Bioinformatické nástroje môžu byť využité pri racionálnom dizajne cieľového proteínu. *Aggrescan* 3D 2.0 analyzuje kryštalickú štruktúru proteínu a hodnotí tendenciu molekuly vytvárať agregáty. Výmena hydrofóbnych oblastí na povrchu proteínu za polárne môže viesť k zvýšeniu celkovej rozpustnosti proteínu a jeho výťažku po prečistení. Cieľom práce bolo navrhnúť aminokyselinové zámeny na základe výsledkov analýzy pomocou programu *Aggrescan* 3D 2.0 a pripraviť konštrukty s mutovanou reverznou transkriptázou.

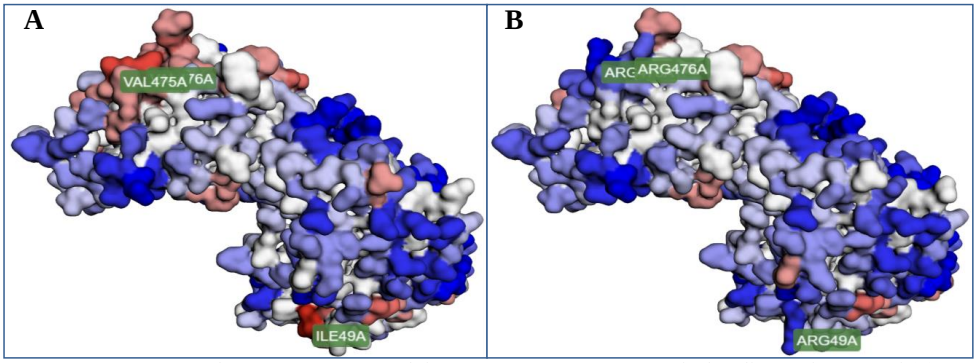
Experimentálna časť

Ako metóda pre cielenú mutagenézu bola zvolená PCR so syntézou prekrývajúcich sa oblastí (*Overlap Extension* PCR). Amplifikovaný gén s vloženou mutáciou bol klonovaný do vektora pET28a pomocou restriktáz *Bam*HI a *Hin*dIII. Pripravené konštrukty boli následne transformované do kmeňa *E. coli* DH5α. Úspešnosť mutagenézy bola overená sekvenovaním génu reverznej transkriptázy. Následne boli uskutočnené pilotné 4-hodinové expresie v kmeni *E. coli* BL21(DE3) pri 37 °C v 50 ml LB média, indukcia prebehala pridaním IPTG vo finálnej koncentrácii 1 mM. Rozpustná frakcia bola získaná ultrazvukovou homogenizáciou. Množstvo reverznej transkriptázy v bunkách bolo analyzované pomocou PAGE za denaturačných podmienok a softvéru *GelAnalyzer*. Na porovnanie rozpustných frakcií sa použila metóda Western blot.

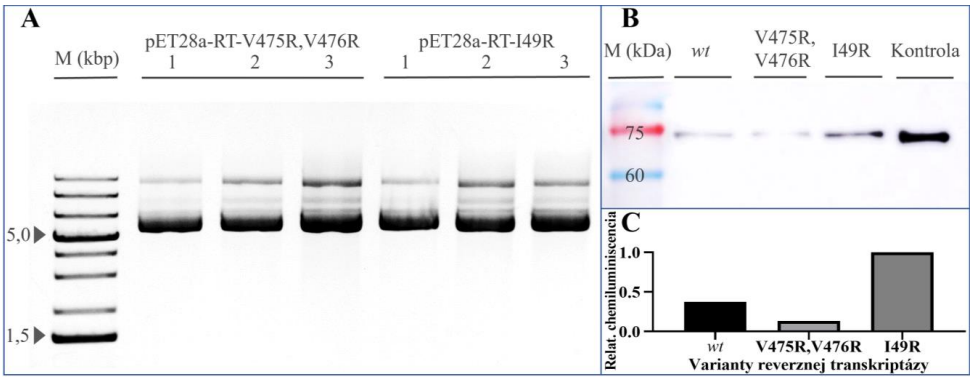
Výsledky a diskusia

Pomocou cielenej mutagenézy sme pripravili dva konštrukty: prvý obsahoval zámenu dvoch aminokyselín v pozíciách V475R a V476R, druhý konštrukt mal zámenu v oblasti I49R. Sekvenovanie potvrdilo neprítomnosť nežiaducich zmien a úspešnú zámenu cieľových kodónov. Pilotné expresie preukázali produkciu mutovanej reverznej transkriptázy pod kontrolou T7 promótora. Na Obr. 1 je znázornená *in silico* analýza kryštálovej štruktúry reverznej transkriptázy, kde sú červenou farbou zobrazené oblasti náchylné na tvorbu proteínových agregátov a modrou farbou polárne aminokyseliny. Na Obr. 2A je zobrazený výsledok elektroforézy v agarózovom géli, v ktorom boli analyzované eluované frakcie pDNA izolované pomocou kremičitanových matríc.

Obr. 2B znázorňuje výsledok metódy Western blot, kde boli porovnané solubilné frakcie po 4-hodinovej produkcii reverznej transkriptázy. Obr. 2C porovnáva intenzitu signálu z Western blotu. Môžeme vidieť, že mutácia I49R výrazne zlepšila rozpustnosť reverznej transkriptázy.



Obr. 1 Predikcia štruktúry *wt* reverznej transkriptázy (A) a enzýmu s tromi aminokyselinovými zámenami (B)



Obr. 2 Vizualizácia DNA pomocou 1 mg/l EtBr, veľkosť konštruktov je 7,4 kbp (A), Western blot rozpustných frakcií reverznej transkriptázy, veľkosť enzýmu ≈ 75 kDa (B), Porovnanie relatívneho množstva reverznej transkriptázy (C)

Záver

Pripravili sme dva konštrukty s mutáciami v géne reverznej transkriptázy, vykonali sme maloobjemovú produkciu týchto proteínov a porovnali ich rozpustné množstvá. V budúcnosti plánujeme prečistiť reverznú transkriptázu pomocou afinitnej chromatografie, kvantifikovať množstvá purifikovaných proteínov a potvrdiť aktivitu enzýmu.

Poďakovanie

Príspevok je výsledkom realizácie projektov APVV-17-0333, APVV-19-0196, APVV-20-0284, APVV-21-0215 a APVV-22-0161. Práca bola taktiež podporená Grantom UK č. UK/3102/2024 s názvom: Optimalizácia produkcie reverznej transkriptázy pomocou metód génového inžinierstva.

Literatúra

[1] Oscorbin, I. P.; Filipenko, M. L. Comput. Struct. Biotechnol. J. **2021**, 19, 6315-6327.

Stanovení bioaktivních látek v hroznech jako pomocný ukazatel jejich kvality v kontextu klimatické změny

Michal Gross*, Markéta Havlíková

***Ústav chemie potravin a biotechnologií, Fakulta chemická,
Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno***

Michal.Gross@vut.cz

Úvod

V souvislosti s probíhající změnou klimatu se ukazuje jako nutnost ověřovat platnost empiricky zažitých jistot. Jedním z příkladů je pěstování révy vinné a hroznů pro výrobu vína. Vlivem globálního oteplování dozrávají hrozny odrůd pěstovaných ve střední Evropě dříve, aniž by se této změně podnebí kultivary stačily přirozeně přizpůsobit. To může způsobovat změny v jejich metabolismu, které se projeví např. jako již známý efekt rozluky metabolismu cukrů a kyselin. Cílem této práce je mj. ukázat změny v obsahu minoritních bioaktivních látek hroznů ryzlinkových odrůd při jejich zrání.

Experimentální část

Materiál. V práci bylo analyzováno 18 vzorků hroznů, všechny původem z Vinařské oblasti Morava a dále průřezově z jejích jednotlivých podoblastí (Mikulovská, Slovácká, Velkopavlovická a Znojemská), a to odrůd Ryzlink rýnský, Hibernal, Johanniter a Aurelius. Vzorky byly pořízeny ve dvou časech kampaně ročníku 2023 při cukernatosti menší než 19 °NM a nejméně 21 °NM (tj. hranice pro přívlastky kabinetní víno, resp. pozdní sběr) jako vždy ca. 1 kg náhodných hroznů.

LC-MS. Jednoduché fenolické látky byly analyzovány za pomoci kapalinového chromatografu Agilent 1260 Infinity. Separace byla prováděna na koloně Kinetex EVO C18 (250 × 4,6 mm) gradientovou elucí systému 0,1% kyselina mravenčí (A) – 10% methanol (B) v programu od 1A:9B gradientem k 1A:1B v 25 min a dále k 9A:1B v 30 min, tj. celkové době analýzy. Extrakce před analýzou byly provedeny zvlášť pro slupky a dužinu se semeny, a to třepáním poměrově 10 g vzorku v 50 ml 75% methanolu po dobu 1 hod, odstředěním při 2500 rpm po 15 min, opětovnou reextrakcí a filtrací spojených supernatantů přes 0,45 μm nylonový stříkačkový filtr. MS s ionizací elektrosprejem v režimu SIM pro jednotlivé sloučeniny.

HS-SPME-GC-MS. Vybrané těkavé látky slupek a dužin byly stanoveny pomocí plynového chromatografu Trace 1310 ThermoFisher Sc. s hmotnostním spektrometrem ISQ LT TFSc. Separace probíhala na koloně LN-WAX (30 × 0,25 × 0,5) při teplotním programu od 40 °C po 200 °C v celkové délce 45 min, nosným plynem helium (4.8) s průtokem 1 ml/min. EI-MS detekce v režimu scan v rozsahu 30-300 amu, teplota transfer line a iontového zdroje 220 °C. Extrakce těkavých látek před chromatografií byla provedena využitím automatizované head-space mikroextrakce na tuhou fázi autosamplerem TriPlus TFSc. Jednotlivé vzorky (2 g slupek nebo dužiny spolu s 2-heptanolem jako vnitřním standardem v 10ml HS vialce) byly inkubovány po dobu 30 min při 70 °C, extrakce probíhala při téže teplotě po dobu 10 min na DVB/CAR/PDMS vlákno (50/30), desorpce pak 7 min při 250 °C.

Výsledky a diskuze

Ve vzorcích bylo identifikováno 63 těkavých sloučenin (detekováno 119) a 9 jednoduchých fenolických látek. Semikvantifikace ukázala, že významných rozdílů v obsazích mezi skupinovými proměnnými (sběr, odrůda, podoblast) dosahuje 20 těkavých a 5 fenolických sloučenin (hexanal, pinen, limonen, *E*-hexenal, oktanal, hexanol, *E*-hexenol, diallyl disulfid, linalool, oktanol, hotrienol, terpineol, farnesen, citronellol, damascenon, geraniol, 2,3,6-trimethylnaftalen a kyseliny hexanová, oktanová a dekanová, resp. gallová a ferulová kyselina, katechin, epikatechin a rutin).

Při porovnání zastoupení sloučenin ve slupkách a v dužině byl zjištěn očekávaný markantní rozdíl v obsahu fenolických sloučenin, a to desetinásobné nálezy v dužině oproti slupkám (nejvyšší rozdíl zaznamenán u epikatechinu v méně zralých hroznech odrůdy Aurelius se 102x vyšším obsahem v dužině oproti slupce). Naproti tomu v žádném vzorku dužiny nebyly nalezeny těkavé sloučeniny diallyl disulfid, farnesen a citronellol, stopové obsahy (ppm a méně) byly v dužině zjištěny u šestiuhlíkatých alkoholů.

Z pohledu odrůd lze říci, že existuje určitý vzorec zastoupení posuzovaných látek v hroznech, neboť při promítnutí dat pomocí PCA došlo k poměrně zřetelnému oddělení vzorků jednotlivých odrůd. Celkově největší množství aromatických látek obsahovala odrůda Hibernal, zejména terpenoidů, speciálně hotrienolu s 5-15násobnou koncentrací oproti ostatním odrůdám. Největší množství posuzovaných fenolických látek bylo zjištěno u odrůdy Johanniter, vymezení bylo patrné především u gallové kyseliny. Zvláštním jevem byl poměr katechinů v odrůdě Aurelius. Uzance říká, že poměr katechinu proti epikatechinu je v bílých hroznech ca. 2:1, srovnání k 1:1 je jen výjimečné. V posuzovaných vzorcích odrůdy Aurelius byly ve stadiu nižší zralosti poměry vyrovnané, při vyšší cukernatosti byl zjištěn poměr převrácený, v průměru 1:1,3.

Z hlediska geografického původu nebylo, podle předpokladu daným velmi malým počtem zástupců každé podoblasti, možné vzorky pomocí PCA rozdělit, přesto ze skupinové analýzy dat lze vyčíst jisté trendy. Vzorky ze Znojemské podoblasti se vyznačovaly nejmenší relativní změnou obsahů těkavých látek při dozrávání, přičemž mediány obsahů těchto látek byly srovnatelné se vzorky zbylých podoblastí. Naopak relativně největší změny v zastoupení sledovaných látek měly při zrání hroznů katechiny a gallová kyselina ve vzorcích z Velkopavlovické podoblasti.

Závěr

Se setrvalými pokroky ve světě enologie je nutné zajistit stabilní kvalitu vstupní suroviny této výroby – hroznů vinné révy. Kvůli změně klimatu ovšem nemusí zavedené kontrolní parametry jako jsou cukernatost, obsah kyselin, pH atp. už dále, či v blízkém budoucnu, stačit a pro komplexní posouzení kvality budou potřeba i další. V této práci je nastíněn, na jakkoli malém vzorku, význam monitoringu obsahu určitých sloučenin, jehož výsledky může moderní vinař promítnout do výroby, např. skrze volbu kmenu ušlechtilých kvasinek, podmínky řízeného kvašení, délky fermantací apod.

Poděkování
Poděkování náleží všem vinařům a vinohradníkům, kteří poskytli vzorky hroznů pro tuto studii, a prostředkům ze Standardního projektu specifického výzkumu No. FCH-S-23-8330.

Environmentálne inžinierstvo

Vplyv predúpravy lignocelulózovej biomasy fugátom z bioplynovej stanice

Martin Krajči, Barbora Jankovičová, Miroslav Hutňan

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xkrajci@stuba.sk

Úvod

Lignocelulózová biomasa predstavuje perspektívny obnoviteľný zdroj energie, avšak vzhľadom na svoju zložitú štruktúru sa tento typ substrátu vyznačuje vysokou odolnosťou voči biologickej degradácii, teda aj pôsobeniu anaeróbnych mikroorganizmov v procese produkcie bioplynu [1]. Na zlepšenie enzymatickej hydrolýzy a tým aj zvýšenie výťažku bioplynu resp. metánu z lignocelulózových materiálov je potrebná predúprava takýchto substrátov pred samotným anaeróbnym spracovaním [2]. Pri hľadaní efektívnej metódy predúpravy lignocelulózovej biomasy sme sa zamerali na jednoduchú metódu s čo najmenším ekologickým ale aj na ekonomickým dopadom na prevádzku bioplynových staníc. Takouto metódou by mohlo byť využitie kvapalnej časti fermentačného zvyšku z bioplynových staníc – fugátu. Tento vedľajší produkt bioplynových staníc pozostáva predovšetkým z nerozloženej organickej hmoty, ako aj minerálov, vody a mikroorganizmov, pri ktorých predpokladáme ich silnú a špecifickú schopnosť degradovať lignocelulózovú štruktúru. Medzi hlavné zložky fugátu patrí tiež dusík, ktorý je podstatnou zložkou všetkých druhov biomás a jeho obsah sa môže meniť v závislosti od substrátov používaných na výrobu bioplynu.

Experimentálna časť

Použitým lignocelulózovým materiálom bol kukuričný odpad, ktorý je tvorený zo všetkých pozberových zvyškov rastliny okrem zrna. Suchý kukuričný odpad bol manuálne nastrihaný na veľkosť 1-3cm. Ako ko-substrát ku kukuričnému odpadu bola v dlhodobej prevádzke anaeróbneho reaktora použitá kukuričná siláž.

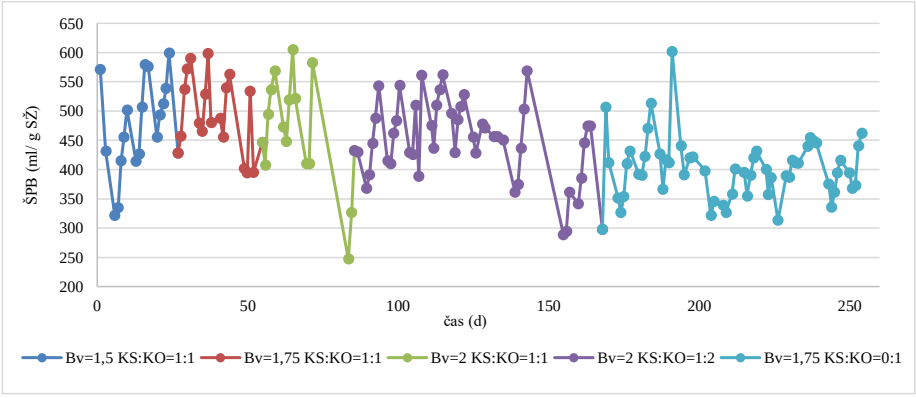
Na predúpravu kukuričného odpadu bol použitý kvapalný podiel digestátu z bioplynovej stanice v Hurbanove. Pričom predúprava kukuričného odpadu spočívala v namáčaní substrátu vo fugáte pri laboratórnej teplote po dobu 1 dňa.

Dlhodobá prevádzka laboratórneho modelu anaeróbneho reaktora s reakčným objemom 15 litrov pozostávala z denného dávkovania substrátov a sledovania produkcie bioplynu. Raz týždenne bol odoberaný kal pre sledovanie parametrov kalu ako pH, Xc (celková sušina), SŽ (strata žíhaním) a parametrov kalovej vody ako CHSK (chemická spotreba kyslíka), koncentrácie $N\text{-}NH_4^+$, $P\text{-}PO_4^{3-}$ a NMK (nižšie mastné kyseliny) [3]. Do anaeróbneho reaktora bola na začiatku prevádzky dávkovaná samotná kukuričná siláž, pri postupnom zvyšovaní objemového zaťaženia (Bv) reaktora z 0,5 kg SŽ/m^3/d na 1,5 kg SŽ/m^3/d. Následne bol predupravený kukuričný odpad denne dávkovaný ako ko-substrát ku kukuričnej siláži v pomere 1:1 (vzhľadom na SŽ substrátov) pri objemovom zaťažení 1,5 kg SŽ/m^3/d počas 24 dní, 1,75 kg SŽ/m^3/d počas 28 dní a 2 kg SŽ/m^3/d počas 30 dní. Pri objemovom zaťažení 2 kg SŽ/m^3/d bol pomer kukuričnej siláže k predupravenému kukuričnému odpadu 1:2 (vzhľadom na SŽ substrátov) počas 78 dní. Posledná fáza prevádzky reaktora pozostávala

zo spracovania samotného predupraveného kukuričného odpadu pri objemovom zaťažení 1,75 kg SŽ/m^3/d po dobu 85 dní.

Výsledky a diskusia

Vplyv použitého spôsobu predúpravy kukuričného odpadu a pomeru dávkovaných ko-substrátov na produkciu bioplynu je znázornený na Obr. 1 priebehom ŠPB (špecifickej produkcie bioplynu) počas prevádzky reaktora. Dosiahnuté hodnoty ŠPB preukázali vhodnosť použitia takto predupraveného kukuričného odpadu ako ko-substrátu pre kukuričnú siláž v pomere 1:1 aj 1:2. Samotné spracovanie predupraveného kukuričného odpadu bolo taktiež charakteristické stabilnou prevádzkou, pričom priemerná hodnota ŠPB pri tejto fáze prevádzky reaktora bola 403 ml/g SŽ.



Obr. 1. Priebeh špecifickej produkcie bioplynu počas prevádzky anaeróbneho reaktora

Počas dlhodobej prevádzky reaktora na anaeróbne spracovanie týchto ko-substrátov sa sledovali zmeny parametrov kalu. Počas prevádzky sa hodnoty pH kalu pohybovali v optimálnych hodnotách pre anaeróbnu digesciu, pričom sa pH mierne zvyšovalo. Stabilná prevádzka reaktora bola pravdepodobne spôsobená použitím fugátu na namáčanie kukuričného odpadu, ktorý obsahuje pomerne vysoké koncentrácie amoniakálneho dusíka, čo zvýšilo neutralizačnú kapacitu použitého substrátu. Ostatné sledované parametre kalu tiež nevykazovali hodnoty, pri ktorých by sa prejavil inhibičný účinok na produkciu bioplynu.

Záver

Vhodnosť použitia fugátu z bioplynových staníc na predúpravu kukuričného odpadu potvrdzujú dosiahnuté hodnoty špecifickej produkcie bioplynu a sledovaných parametrov kalu. Pozitívny efekt použitia fugátu na predúpravu spočíva nielen v jeho biochemickom potenciáli na rozklad lignocelulózovej štruktúry, ale najmä vo vysokom obsahu dusíka, ktorý zabezpečuje aj dostatočnú neutralizačnú kapacitu systému.

Literatúra

[1] Olatunji, K. O.; Ahmed, N. A.; Ogunkunle, O. Biotechnology for Biofuels **2021**, 14, 1-34.

[2] Khan, M. U.; Usman, M.; Ashraf, M. A.; Dutta, N.; Luo, G.; Zhang, S. Chemical Engineering Journal Advances **2022**, 10, 100263.

[3] APHA: Standard Methods for the Examination of water and wastewater **2017**, 21st ed. American Public Health Association, Washington DC.

TĚKAVÉ ORGANICKÉ LÁTKY VE VNITŘNÍM PROSTŘEDÍ A MOŽNOSTI JEJICH STANOVENÍ

Vendula Sojková[a], Max Fraenkl[b], Lenka Janíková[a]

[a] Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10, Pardubice, Česká republika
[b] Centrum materiálů a nanotechnologií – CEMNAT, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 530 02, Pardubice, Česká republika

vendula.sojkova@student.upce.cz

Úvod

Těkavé organické látky (VOC) jsou rozsáhlou skupinou chemických sloučenin, které se za normálních podmínek snadno vypařují a mohou negativně ovlivňovat kvalitu vzduchu ve vnitřním prostředí. Tyto látky mohou pocházet z různých zdrojů, jako jsou stavební materiály, nábytek, čisticí prostředky nebo lidské činnosti (např. vaření, kouření). Jelikož moderní člověk tráví až 90 % svého času uvnitř budov, je důležité sledovat kvalitu vzduchu v interiérech, včetně monitorování VOC a jejich dopadů na zdraví [1]. Cílem bakalářské práce bylo analyzovat koncentrace VOC v různých vnitřních prostředích, identifikovat zdroje těchto látek a navrhnout opatření pro zlepšení kvality vzduchu. Zároveň byl sledován vliv různých faktorů, včetně koncentrace VOC, na celkovou kvalitu vzduchu.

Experimentální část

Součástí experimentální části práce bylo měření celkové koncentrace těkavých organických látek (TVOC) v různých prostorech, posouzení kvality vzduchu na základě indexu kvality vzduchu a kvalitativní stanovení VOC zachycených na SPME vlákno. Měření koncentrace TVOC bylo provedeno v celkem 33 různých vnitřních prostorech, které zahrnovaly školní učebny, kanceláře, garáže a obytné a veřejné prostory. Při měření byl použit přenosný fotoionizační detektor (PID). Minimální doba měření v každém prostoru byla 10 minut, aby byla zajištěna dostatečná stabilita výsledků. Pokud během měření docházelo k výrazným změnám v koncentraci VOC (např. během specifických činností jako je vaření), byly výsledky vyneseny do grafů zobrazujících průběh měření. Index kvalitu vzduchu byl stanoven pomocí čidla IAQ Multi Sensor - QNA28280D dodaného firmou Siemens umístěného ve školní učebně. Index kvalitu vzduchu byl automaticky vypočten na základě matematického modelu z různých parametrů kvality vzduchu, kterými jsou zejména koncentrace TVOC, koncentrace CO_2, teplota, relativní vlhkost a koncentrace prachových částic. Pro kvalitativní analýzu VOC byla použita plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS), která umožnila identifikaci jednotlivých těkavých látek zachycených z ovzduší ve školní učebně na SPME vlákno.

Výsledky a diskuse

Průměrná koncentrace TVOC ve většině prostor nepřesáhla doporučený limit 300 ppb. Tato hodnota je považována za přijatelnou pro dlouhodobý pobyt osob. Ve školních učebnách se koncentrace TVOC během výuky pohybovaly v rozmezí 110 až 370 ppb. Vyšší koncentrace byly

pozorovány v učebnách s větším počtem studentů. Pro porovnání vlivu obsazenosti byla koncentrace TVOC změřena v prázdných učebnách, kde byly naměřeny koncentrace pod 150 ppb, což prokazuje vliv lidské přítomnosti na koncentraci VOC. V kancelářích se koncentrace TVOC pohybovaly v rozmezí 110 až 250 ppb, přičemž nejvyšší hodnota byla naměřena v kanceláři s aromatickým difuzérem. Tento fakt potvrzuje, že osvěžovače vzduchu a další vonné produkty mohou přispívat k vyšším koncentracím TVOC ve vnitřním prostředí. Měření bylo provedeno také ve veřejných prostorech, konkrétně v obchodním centru v Pardubicích, kde byly koncentrace TVOC na běžné úrovni, nejvyšší koncentrace o hodnotách nad 200 ppb byly naměřeny v prodejně obuvi a jídelní zóně, což lze přisoudit výparům z obuvnických materiálů, resp. vznikajících při vaření. V obytných prostorech byly nejvyšší koncentrace prokázány v kuchyni a v obývacích pokojích propojených s kuchyní, kde byly naměřeny hodnoty 210 až 330 ppb. Bylo ověřeno, že během lidských aktivit jako je vaření nebo zapálení svíčky koncentrace TVOC narůstá. Během vaření dosahovala koncentrace tohoto parametru hodnot až 700 ppb a při hoření svíčky až 420 ppb. Významně vyšší koncentrace TVOC byla zaznamenána v garážích, kde byly naměřeny hodnoty přesahující 600 ppb. Tyto vysoké hodnoty byly pravděpodobně způsobeny skladováním chemických látek (motorové oleje, rozpouštědla, čisticí prostředky) a výfukovými plyny z automobilů. Dále byla zhodnocena úroveň TVOC během přednášky, kdy byl zároveň proveden záchyt VOC ze vzduchu pomocí SPME vlákna, které bylo následně analyzováno v laboratoři pomocí GC-MS. Nejvyšší zastoupení měly látky hexan, butan a tetrahydrofuran, následované toluenem a ethanolem, což odpovídá datům z dostupné literatury, která studovala přítomnost VOC na amerických školách [2]. Během stejné akce byl sledován i index kvality vnitřního vzduchu (IAQI). Na začátku přednášky bylo v místnosti 17 lidí a byla uzavřena okna. Během přednášky byly zapáleny vonné tyčinky, což způsobilo prudký nárůst koncentrace TVOC. V průběhu přednášky rovněž výrazně vzrostla koncentrace CO_2, dosáhla hodnot nad 2000 ppm a pravděpodobně měla největší vliv na pokles hodnoty IAQI, která byla vypočítávána na základě několika faktorů. Hodnota IAQI klesla z 95 na 75. Po otevření oken došlo ke snížení koncentrací sledovaných látek a hodnota IAQI se opět zvýšila na 95, přičemž ideální hodnota IAQI pro nejlepší kvalitu vzduchu je 100.

Závěr

Na základě provedených měření koncentrace VOC ve vnitřních prostorech bylo zjištěno, že většina sledovaných míst vykazuje koncentrace TVOC na běžné úrovni pod 300 ppb, což odpovídá doporučeným hodnotám pro interiéry. Vyšší hodnoty byly zaznamenány zejména v prostorech s vysokou obsazeností, anebo při probíhajících aktivitách, jako je zapálení vonných svíček, tyčinek, použití difuzérů, nebo vaření, což potvrzuje jejich výrazný vliv na kvalitu vnitřního ovzduší. Na základě kvalitativní analýzy měly ve školní učebně nejvyšší zastoupení mezi těkavými látkami hexan, butan a tetrahydrofuran. Měření indexu kvality vzduchu (IAQI) v učebně prokázalo, že zavření oken a zapálení vonných tyčinek vedlo ke zhoršení kvality vzduchu, přičemž klíčovým faktorem byl nárůst koncentrace CO_2. Po otevření oken došlo k výraznému zlepšení kvality ovzduší a návratu hodnot IAQI k téměř ideálním hodnotám. Výsledky ukázaly, že pro udržení zdravého vnitřního prostředí je důležité zajišťovat dostatečné větrání a omezovat zdroje těkavých organických látek, zejména používání vonných a chemických produktů v uzavřených prostorech.

Literatura

[1] Jokl, M. Zdravé obytné a pracovní prostředí; Academia: Praha, **2002**. ISBN 80-200-0928-0.
[2] Zhong, L.; Su, F.-C.; Batterman, S. Volatile Organic Compounds (VOCs) in Conventional and High Performance School Buildings in the U.S. Int. J. Environ. Res. Public Health **2017**, 14 (1). DOI: 10.3390/ijerph14010100.

Biouhlie ako filtračná náplň pre elimináciu znečistenia odtekajúcich zrážkových vôd

Dominika Gábrišová, Martin Pipíška

Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave, Priemyselná 4, Trnava 918 43

dominika.gabrisova@tvu.sk

Úvod

Odtekajúca dažďová voda z cestných komunikácií, parkovísk a iných mestských nepriepustných plôch je hlavným zdrojom znečistenia zhoršujúcim kvalitu priľahlých povrchových vôd. V obdobiach sucha sa rôzne znečisťujúce látky, najmä kovy a zlúčeniny N a P akumulujú na nepriepustných povrchoch a s príchodom zrážkovej činnosti prenikajú prostredníctvom vznikajúceho odtoku do povrchových vôd. Možným riešením je implementácia inovatívnych rozvojových opatrení s nízkym dopadom (Low Impact Development Measures) ako sú retenčné a biofiltračné systémy a ďalšie prvky zelenej infraštruktúry [1]. Retenčné a filtračné systémy sú schopné zadržiavať a purifikovať dažďový odtok, ktorý by inak prenikal do povrchových vôd najmä počas prívalových zrážok. Inovatívnou zložkou filtračným médií je biouhlie, ktoré disponuje viacerými výhodnými vlastnosťami a môže byť produkované z dostupných surovín vrátane organického odpadu, čo je v konečnom dôsledku v súlade s princípmi obehového hospodárstva. Hlavným cieľom práce je posúdiť možnosť využitia biouhlia ako filtračnej náplne na elimináciu znečistenia reálnych vzoriek odtekajúcich zrážkových vôd.

Experimentálna časť

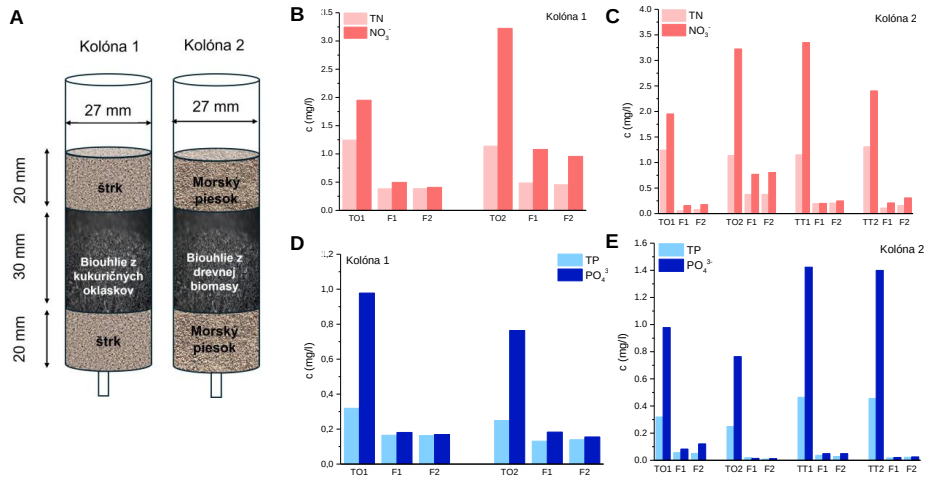
V rámci experimentálnej časti práce boli zostrojené dva typy modelových filtračných kolón, ktoré simulovali dynamický retenčný systém (Obr. 1 A). Biouhlie z kukuričných oklaskov (kolóna 1) bolo pripravené pomalou pyrolýzou (460°C; 2 h). Biouhlie bolo premyté v deionizovanej vode, pričom v experimentoch bola použitá frakcia 0,5 – 1 mm. Druhou filtračnou náplňou bolo biouhlie z odpadovej biomasy (kolóna 2) pripravené pyrolýzou v Kon-Tiki peci bez monitorovania teploty pyrolýzy. Biouhlie bolo premyté v 0,1 M HCl (pomer 1:5 w/v) a následne opakovane premyté v deionizovanej vode, pričom v experimente sa použila frakcia 0,5 – 2 mm. Reálne vzorky povrchového odtoku dažďovej vody boli zozbierané z cestných komunikácii v 4 rôznych lokalitách v mestách Topoľčany a Trnava v novembri 2023 (TO1, TT1) a februári 2024 (TO2, TT2). Vzorky vody boli podrobené analýze pre zistenie fyzikálnych a chemických ukazovateľov kvality vody vrátane pH, EC, turbidity, CHSK, TN, N-NO_3, TP, P-PO_4 a koncentrácii Cu, Zn, Fe, Pb. Pri simulovaní dynamického filtračného systému, vzorky povrchového odtoku prechádzali cez modelové kolóny s biouhlím konštantným prietokom, pričom v efluente sa opätovne analyzovali fyzikálne a chemické ukazovatele kvality vody.

Výsledky a diskusia

Fyzikálno-chemická charakterizácia odobratých vzoriek naznačuje, že povrchový odtok v mestách možno považovať za kontaminovanú dažďovú vodu, pričom zastúpenie znečisťujúcich látok sa líšilo v závislosti od mesta, ale aj jednotlivých lokalít odberu. Príkladom je rozdielna

koncentrácia dusičnanov vo vzorkách TO1, TO2 (1,95 a 3,22 mg/l) a taktiež vo vzorkách TT1, TT2 (3,35 a 2,39 mg/l).

Výsledky potvrdili vysokú účinnosť oboch typov kolón obsahujúcich biouhlie ako filtračnú náplň pri znižovaní miery zákalu (> 75 %) a CHSK (> 58 %). Účinnosť eliminácie TN, a N-NO_3 (Obr. 1B, C) v kolóne 1 dosiahla (57,3 – 69,5 %; 66,5 – 79,1 %) a v kolóne 2 (67,5 – 95,7 %; 75,0 – 94,0 %), pričom proces adsorpcie bude rozhodujúcim mechanizmom znižovania koncentrácie TN a dusičnanov pri prechode odtoku kolónou s biouhlím. V prípade zlúčenín fosforu (Obr. 1D, E) vykazovala vyššiu účinnosť odstraňovania kolóna 2 (TP, 82,8 – 96,4 %; P – PO_4 87,7 – 98,4 %) v porovnaní s kolónou 1 (TP, 44,2 – 48,9 %; P – PO_4 81,5 – 89,1 %). Je zrejmé, že výrazný rozdiel v účinnosti odstraňovania TP a fosforečnanov je spôsobený rozdielnymi vlastnosťami použitých biouhlí [1]. Modelové kolóny s biouhlím vykazovali tiež schopnosť znižovať koncentráciu Cu, Fe a Zn v povrchovom odtoku. V prípade Fe bola účinnosť oboch kolón 100 %. Výrazne odlišná účinnosť odstraňovania bola zistená pri Zn (kolóna 1 49,1 – 100 %; kolóna 2 62,9 – 100 %) a Cu (kolóna 1 0 – 3,2 %; kolóna 2 44,0 – 72,3 %). Za nízkou účinnosťou eliminácie Cu a Zn kovov môže byť ich vzájomné súperenie o väzbové miesta na povrchu biouhlia.



Obr. 1. Kolóny s biouhlím z kukuričných oklaskov a odpadovej biomasy (A) použité na purifikáciu povrchového odtoku dažďovej vody. Koncentrácia TN, N-NO_3, TP, a P-PO_4 v odtoku dažďovej vody po prechode kolónou 1 (B, D) a kolónou 2 (C, E).

Záver

Experimentálna časť práce potvrdila, že povrchový odtok v mestách je možné považovať za kontaminovanú dažďovú vodu. Získané výsledky naznačujú využiteľnosť biouhlia z odpadovej biomasy ako filtračného média v retenčných systémoch na purifikáciu kontaminovanej dažďovej vody z povrchového odtoku.

Poďakovanie

Príspevok vznikol s podporou Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, výskumu, vývoja a mládeže Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (VEGA), projekt 1/0399/24.

Literatúra

[1] Liu a kol.: Transp. Saf. Environ., **2021,** 3, tdab026.

Využitie adsorpcie na kvartérne dočisťovanie odpadovej vody

Terézia Miklušová, Ronald Zakhar, Jakub Jurík

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

xmiklusova@stuba.sk

Úvod

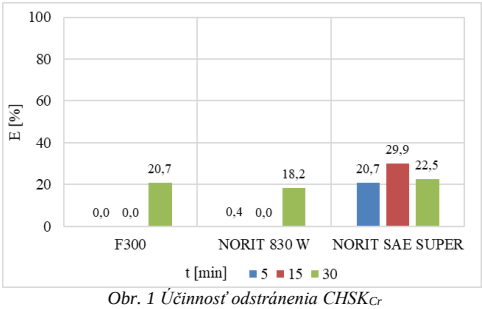
Problematika dočisťovania odpadových vôd sa stáva dôležitejšiu vzhľadom na globálne environmentálne výzvy, ako sú napríklad vodný stres a riziká kontaminácie povrchových tokov. Metódy kvartérneho dočisťovania zvyšujú kvalitu vyčistených odpadových vôd, čím umožňujú ich opätovné využitie hlavne v poľnohospodárstve, priemysle alebo pre iné nepitné účely [1]. Medzi najúčinnejšie metódy kvartérneho dočisťovania patrí adsorpcia, ktorá vďaka vysokej selektivite umožňuje efektívne odstránenie aj nízkych koncentrácií kontaminantov. Princípom adsorpcie je naviazanie častíc (atómov, molekúl plynu alebo kvapaliny, iónov) na povrchu tuhej látky, adsorbentu [2].

Experimentálna časť

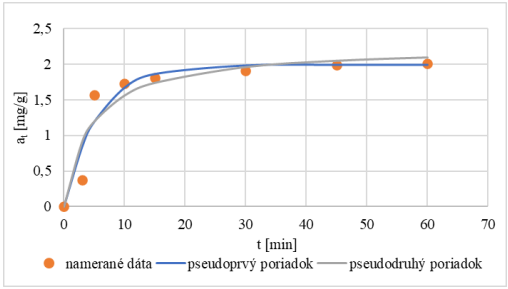
V tejto práci sme zisťovali účinnosť odstránenia vybraných ukazovateľov znečistenia vyčistených odpadových vôd (odtok z ČOV), po adsorpcii na rôzne typy komerčne dostupných adsorbentov: granulovaných uhlí Filtrasorb 300, NORIT 830 W a práškového uhlia NORIT SAE SUPER [3]. Na stanovenie jednotlivých ukazovateľov znečistenia sme použili rôzne analytické metódy : nerozpustené látky (NL) sme stanovili gravimetricky, chemickú spotrebu kyslíka ($CHSK_{Cr}$), dusičnanový dusík ($N\text{-}NO_3$), celkový fosfor (P_{celk}), celkový dusík (N_{celk}) sme analyzovali kyvetovými testami Hach LCK. Fosforečnanový fosfor ($P\text{-}PO_4$) sme stanovili spektrofotometricky s molybdénamom amónnym a amoniakálny dusík (N_{amon}) Nesslerovou metódou. Experimenty prebiehali s použitím vyčistenej odpadovej vody z ČOV Devínska Nová Ves, ktorú sme analyzovali pred a po adsorpcii v čase 0, 5, 15 a 30 minút. Najúčinnejší adsorbent sme následne použili ako náplň do polyetylénereftalátovej kolóny doplnenej hrubým a jemným pieskom. Na testovanie sme použili 300 ml odtokovej vody, so zdržným časom 4 min. Zamerali sme sa aj na popis kinetiky adsorpcie $CHSK_{Cr}$ pri použití najúčinnejšieho adsorbentu modelmi pseudo-prvého a pseudo-druhého poriadku.

Výsledky a diskusia

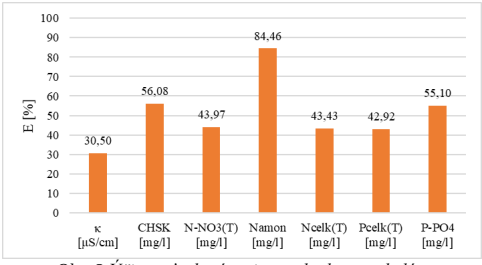
Práškové uhlie NORIT SAE SUPER dosiahlo najvyššiu účinnosť pri odstraňovaní kontaminantov, najlepšie výsledky boli pre $CHSK_{Cr}$. Účinnosť odstránenia $CHSK_{Cr}$, $P\text{-}PO_4$ a N_{amon} po adsorpcii bola vyššia ako 50 %, zatiaľ čo účinnosť pre $N\text{-}NO_3$, P_{celk} a N_{celk} bola pod 50 %. Pri prechode zo vsádzkové testu (s hmotnosťou použité uhlia 0,5 g) do kolóny (18,75 g uhlia), sme pozorovali zvýšenie účinnosti adsorpcie. Najvýraznejšie zlepšenie bolo pozorované pri N_{amon} s ΔE = 64,21 % a $CHSK_{Cr}$ s ΔE = 56,08 %. Na popis kinetiky adsorpcie $CHSK_{Cr}$ sme použili modely pseudo-prvého a pseudo-druhého poriadku. Kinetiku adsorpcie pre tento ukazovateľ lepšie popisuje pseudo-prvý poriadok s koeficientom determinácie $R^2 = 0{,}9127$, môžeme predpokladať, že organické látky na povrchu uhlia boli podľa teórie adsorbované fyzisorpciou [4]. Grafy a tabuľky (Obr. 1-3 a Tab. 1) podporujú diskusiu výsledkov a vizualizujú priebeh účinnosti jednotlivých metód.



Obr. 1 Účinnosť odstránenia $CHSK_{Cr}$



Obr. 3 Priebeh kinetiky adsorpcie pre CHSKCr na NORIT SAE SUPER



Obr. 2 Účinnosť odstránenia prechodom cez kolónu

model	parameter	hodnota	jednotka	R^2
pseudo-prvý poriadok	a_e	1,99	mg/g	0,9127
	k_1	0,183	1/min	
pseudo-druhý poriadok	a_e	2,24	mg/g	0,8885
	k_2	0,101	g/mg/min	

Tab. 1 Vypočítané parametre kinetických modelov pre NORIT SAE SUPER

Záver

Využitie aktívneho uhlia sa ukázalo ako efektívne riešenie na odstránenie kontaminantov z vyčistenej odpadovej vode. Vďaka svojej mikroporéznej štruktúre má tento materiál značnú kapacitu na zachytávanie rôznych znečisťujúcich látok. Pre ďalšie aplikácie by bolo výhodnejšie použiť granulované uhlie, ktoré umožňuje regeneráciu pri vysokých teplotách a je vhodnejšie na manipuláciu a dlhodobé používanie. Medzi environmentálne výhody tejto metódy patrí zlepšenie celkovej kvality vody vypúšťanej do recipientov, zníženie rizika kontaminácie vodných tokov a možnosť recyklácie OV na nepitné účely. Pre ďalšie použitie takto dočistenej vody napr. na zavlažovanie by adsorpciu mohli dopĺňať ďalšie metódy, ako ozonizácia, UV žiarenie atď., čo by umožnilo zníženie neodstráneného mikrobiálneho a chemického znečistenia.

Literatúra

[1] Negi, R.; Chandel, M. K. Life cycle assessment of wastewater reuse alternatives in urban water system. Resources, Conservation and Recycling **2024**, 204 s., ISSN 0921-3449.

[2] Chriašteľ, L.; Dzianik, F. Čistenie odpadových vôd: procesy, stroje a zariadenia čistenia odpadových vôd. V Bratislave: Slovenská technická univerzita, **2011**. Edícia skrípt. ISBN 978802273432.

[3] Corporation, Calgon Carbon, Activated Carbon Leader in Air and Water Purification. Calgon Carbon Corporation [online] [cit. 29.4.2024]. Dostupné na: https://www.calgoncarbon.com/

[4] SALEH, Tawfik A., Chapter 3 - Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: classification. [online]. Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents, s. 65–97 [cit. 28.4.2024]. Dostupné na: doi:10.1016/B978-0-12-849876-7.00003-8

Využitie termochemickej konverzie na zhodnotenie trusu slona afrického

Simona Ďurišová[1], Vladimír Frišták[1], Gerhard Soja[2]

[1]Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave, Priemyselná 4, Trnava, 918 43

[2]Institute of Chemical and Energy Engineering, University of Natural Resources and Life Sciences Vienna, Muthgasse 107, 1190 Viedeň, Rakúsko

simona.durisova@tvu.sk

Úvod

Poľnohospodárske využitie nespracovaného trusu prináša so sebou niekoľko rizík v podobe mikrobiálnej kontaminácie resp. zaburinenia. Keďže napr. trus slona afrického predstavuje 60 – 65 % nestrávenej potravy, väčšina semien rastlín, ktoré do tráviaceho traktu slona vstupujú, nie sú v truse nijak inaktivované. Preto sa ako vhodné spracovanie javí napr. termochemická konverzia pri 300 – 700 °C. V priebehu procesu pyrolýzy dochádza jednak k hygienizácii trusu (eliminácii patogénnych mikroorganizmov vplyvom teploty), ako aj multiplikácii nutrične dôležitých prvkov. Výsledný produkt - biouhlie má odlišné fyzikálno-chemické vlastnosti ako samotný vstupný materiál. Pyrolyzovaný trus dokáže postupne uvoľňovať minerálne látky a organický uhlík do pôdy. Pripravený pyrolýzny produkt na báze trusu exotických zvierat prináša značný benefit a najmä reprezentuje príspevok k riešeniu otázok odpadového hospodárstva zoologických záhrad, keďže biouhlie na báze trusu môže predstavovať efektívny zdroj nutrične dôležitých látok pre rastliny pestované vo výbehoch zvierat alebo okrasných a odpočinkových častiach záhrad. [1, 2].

Experimentálna časť

V rámci experimentálnej časti práce bol pripravený pyrolýzny materiál na báze slonieho trusu (NZOO Bojnice) ako vstupného prekurzora v procese pomalej pyrolýzy pri teplote 450 °C za anoxických podmienok a 1 hod. dobe zdržania v modifikovanej muflovej peci. Pripravené biouhlie bolo podrobené fyzikálno-chemickej charakterizácii z hľadiska stanovenia aktívneho a potenciálneho pH, EC, CEC, celkových koncentrácií C, H, N pomocou elementárnej prvkovej analýzy, obsahu anorganického uhlíka, popola, koncentrácií prítomných potenciálne toxických kovov využitím RFS analýzy a 18 štruktúr PAHs toluénovou extrakciou s následnou HPLC kvantifikáciou. Sekvenčný extrakčný protokol s využitím H_2O, $NaHCO_3$, NaOH a HCl ako extraktantov poukázal na rozdielne zastúpenie frakcií viazaného P. Z hľadiska ekotoxicity bol realizovaný klíčivostný test s využitím žeruchy siatej, test s využitím jačmeňa siateho a taktiež test s využitím dážďoviek kalifornských, pričom sme sledovali vplyv biouhlia na tieto rastlinné a živočíšne organizmy.

Výsledky a diskusia

Sloní trus po pyrolýznom spracovaní prispieva k sekvestrácii C a tiež ďalších nutrične prospešných prvkov (Fe, P, Zn, Mn) v pôde. Ich pomalé uvoľňovanie podporuje postupnú výživu

rastlín a zabraňuje enormnému vyplavovaniu vedúcemu k eutrofizácii povrchových vodných plôch. Fyzikálno-chemická charakterizácia biouhlia na báze slonieho trusu (BC) potvrdila silne alkalické pH > 10,8, hodnotu CEC 96,82 cmol/kg, viac ako 30 % popola a obsah celkového C > 60 % (z toho 1,79 % tvoril anorganický C). Vzorka BC obsahovala 4,73 mg/kg extrahovateľných Σ18 PAH, z ktorých viac ako 43% predstavoval naftalén. Zistené koncentrácie PAH v BC nepresiahli štandardné limity pre biouhlie základnej kvality podľa EBC. RFS analýza potvrdila zvýšené koncentrácie sledovaných kovov, čím sme usúdili, že BC nespĺňa požiadavky na biouhlie základnej triedy podľa EBC (Tab.1).

Tab. 1 Celkové koncentrácie As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe a Hg (mg/kg) vo vzorke biouhlia zo slonieho trusu pripraveného pri 450 °C (BC). Stanovené röntgensfluorescenčnou spektrometriou (RFS)

	BC
As (mg/kg)	<LOQ*
Cd (mg/kg)	<LOQ*
Cr (mg/kg)	106
Cu (mg/kg)	309
Ni (mg/kg)	65
Pb (mg/kg)	<LOQ*
Zn (mg/kg)	211
Fe (mg/kg)	2400
Hg (mg/kg)	<LOQ*

*LOQ – medza detekcie pre As – 1 mg/kg, Cd 1 mg/kg, Pb – 5 mg/kg, Hg – 2 mg/kg

Ekotoxikologický test s jačmeňom siatym potvrdil, že mnohé z týchto potenciálne toxických prvkov sú v biouhlí pevne fixované a pre rastliny málo prístupné (Cu, Ni). Sekvenčná extrakčné analýza foriem P v pyrolýznom materiáli preukázala významné zastúpenie $NaHCO_3$-extrahovateľného P a NaOH-extrahovateľného P, čiže frakcií, ktoré zabezpečujú pomalé uvoľňovanie P. Biouhlie nemalo negatívny vplyv na klíčivosť semien žeruchy siatej. Ekotoxikologický test s pôdnymi obrúčkavcami potvrdil významný vplyv BC materiálu na mortalitu jedincov dážďovky kalifornskej (80 %) žijúcich v substráte s 1 % prídavkom BC. Rovnako boli zaznamenané vyššie koncentrácie akumulovaných kovov (Fe, Cu, Zn, Pb) v tkanivách preživších jedincov.

Záver

Pyrolýza predstavuje alternatívnu možnosť spracovania živočíšnych exkrementov pre produkciu pôdnych aditív. Akokoľvek je nevyhnutné zrealizovať ďalšie podporné experimenty, ktoré budú smerovať k optimalizácii samotného procesu pyrolýzy, resp. k úprave vstupného prekurzora alebo výsledného produktu.

Literatúra

[1] Meng, J.; Zhang, H.; Cui, Z.; Guo, H.; Mašek, O.; Sarkar, B.; Wang, H.; Bolan, N.; Shan, S. Sci. Total Environ. **2022**, 825, 153941.

[2] Subedi, R.; Taupe, N.; Ikoyi, I.; Bertora, C.; Zavattaro, L.; Schmalenberger, A.; Leahy, J. J.; Grignani, C. Sci. Total Environ. **2016**, 550, 924-933.

Monitorování obsahu dusičnanů a fosforečnanů v povrchových vodách

Krejčí Jan, Chýlková Jaromíra

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10, Pardubice, Česká republika

jan.krejci@student.upce.cz

Úvod

Dusičnany jsou běžnou součástí povrchových i podzemních vod. Povrchové vody jsou vody přirozeně se vyskytující na zemském povrchu. Tento charakter neztrácejí, protékají-li přechodně zakrytými úseky, přirozenými dutinami pod zemským povrchem nebo v nadzemních vedeních. Základním zdrojem dusičnanů je proces zvaný nitrifikace, kdy organický materiál bohatý na dusík podstoupí amonifikaci, kdy mikroorganismy mění dusík v půdním organickém materiálu na dusík amoniakální (NH_4^+). Následně bakterie rychle přeměňují amoniakální dusík nejdříve na dusitany (NO_2^-) a dále na dusičnany (NO_3^-). Sloučeniny fosforu jsou nedílnou součástí všech živých organismů. Prostřednictvím ATP se anorganický fosfor podílí na přenosu energie, ve formě fosfolipidů je základním stavebním kamenem buněčných stěn. Přírodním zdrojem fosforečnanů ve vodách je rozpouštění a vyluhování některých minerálů, zejména apatitů, a zvětralých hornin. Člověk svojí činností výrazně zvyšuje obsahy dusičnanů a fosforečnanů v půdě a vodě, které mnohdy několikanásobně převyšují jeho přípustnou koncentraci, což přináší negativní důsledky. Toto může na hladinách vod vést k rozsáhlému rozvoji zelených řas a vzniku tzv. eutrofizace. Cílem bakalářské práce bylo analyzování obsahu vybraných látek ve vytypovaných povrchových vodách. V konečném kroku kriticky zhodnotit naměřená data a vytypovat odhadnout případné zdroje stanovovaných látek.

Experimentální část

Na počátku práce bylo zvoleno 10 snadno přístupných zdrojů povrchových vod na území Pardubic a blízkého okolí. Ve výběru byly zastoupeny jak vody stojaté – rybníky, jezera, slepá ramena, tak i vody tekoucí, tedy řeky a menší říční toky. Přihlíženo bylo i k rozmanitosti fauny a flory v odběrových lokalitách. Vzorky povrchových vod byly odebrány ve třech sériích. První série odběrů proběhla na konci zemědělské sezóny v listopadu 2023. Zbylé dvě série odběrů byly provedeny v březnu a dubnu 2024. v průběhu práce byly přidány i vzorky vod s rozsáhlou eutrofizací a vzorky vod studničních. Obsah dusičnanů ve vzorcích povrchových i studničních vod byl stanovován pomocí simultánní spektrofotometricky sledované neutralizační mikrotitrace [1]. Ta umožňovala postupné stanovení nízkých koncentrací amonných iontů a následně i dusičnanů, kdy alkalizovaný vzorek byl stripován vzduchem a uvolňovaný amoniak, neutralizován HCl v absorpčním roztoku. Následně do směsi byla přidána Dewardova slitina, která přítomné dusičnany zredukovala na již popisované amonné ionty. Obsahy amonných iontů a dusičnanů byly vypočítány ze spotřeb HCl. Pro stanovení fosforečnanů byla využita metoda kontinuální průtokové analýzy s využitím analyzátoru Skalar San^{++}. Stanovení spočívalo v tom, že přítomné fosforečnany reagovaly v prostředí H_2SO_4 za katalytického účinku antimonitých iontů s heptamolybdenanem amonným za vzniku kyseliny molybdatofosforečné. Ta následně přecházela redukcí kyselinou askorbovou na roztok fosfomolybdenové modři, který byl již vhodný pro fotometrické stanovení. Reakční produkt byl analyzován v průtočné kyvetě

fotometrickým detektorem. Výsledek byl softwarově zpracován a podle kalibrační křivky vyhodnocen přímo v miligramech anorganického fosforu na litr.

Výsledky a diskuse

Veškeré výsledky z analýzy povrchových vod byly porovnány s Nařízením vlády č. 401/2015 Sb. Přípustné hodnoty amonných iontů byly ve všech vzorcích alespoň jednou překročeny. Možnými zdroji mohl být trus ryb a splachy zbytků hnojiv. V případě dusičnanů byla hodnota přípustného znečištění překročena u dvou vzorků. Konkrétně u vzorků z řeky Bylanky a Chrudimky. Možnými zdroji dusičnanů mohly být splachy zbytků dusíkatých hnojiv. V případě fosforečnanů nařízení nespecifikuje hodnoty pro anorganický fosfor. Ovšem přirozená hodnota anorganického fosforu se pohybuje od 0 do 0,01 mg/l [2]. Za zvýšením hodnot mohou stát splachy zbytků fosfátových hnojiv nebo také fekálie z kanalizačních přepadů. V případě povrchových vod s eutrofizací lze předpokládat, že hlavním zdrojem kontaminantů ve vzorku odebraného Na podkově byl trus zde chovaného velkého počtu ryb. Z vysokého obsahu amonných iontů bylo možné usoudit, že procesem eutrofizace bylo spotřebováno velké množství ve vodě rozpuštěného kyslíku. Tím pravděpodobně byla zvýšena aktivita denitrifikačních anaerobních bakterií, které přítomné dusičnany přeměnily na zmíněné amonné ionty. V případě vzorku ze Spojilského odpadu antropogenním zdrojem vybraných látek byl s největší pravděpodobností splach zbytků hnojiv z přilehlých polí. Výsledky rozborů vzorků studničních vod byly porovnány s Vyhláškou č. 252/2004 Sb. Koncentrace amonných iontů ve všech vzorcích byla pod mezí detekce. V případě dusičnanů byla hranice 50 mg/l překročena ve vzorku z Husovy ulice v Pardubicích, což mohlo být způsobeno průsaky z kanalizační sítě a u vzorku ze Slepotic, kde se v blízkosti studny nachází trativod ze septiku. Vyhláška mezní hodnoty pro anorganický fosfor přímo neudává, ovšem přítomnost fosfátů může značit fekální znečištění. Ve většině vzorků by kontaminaci mohly zapříčinit průsaky z kanalizačních sítí. V případě vzorků ze Starkoče a Slepotic by se pravděpodobně jednalo o průsaky z nedalekých septiků.

Závěr

Analýzou bylo zjištěno, že ve většině vzorcích došlo k překročení roční průměrné hodnoty a že byly překročeny i limity pro chov ryb. Limit pro dusičnany byl překročen u dvou vzorků pocházejících z Bylanky a Chrudimky. Výrazně vyšší koncentrace fosfátů oproti přírodnímu pozadí byly naměřeny ve vzorcích z Jarkovského jezera a Chrudimky. U vod s výrazným výskytem eutrofizace došlo v obou případech k překročení alespoň jednoho parametru. Důležité je brát v potaz, že získaná data byla porovnávána s ročním průměrem přípustného znečištění. Přesnější hodnocení reálného stavu kvality studovaných vodních zdrojů by vyžadovalo provádění monitoringu v průběhu celého kalendářního roku, což za daných podmínek nebylo možné. Dále rozbory studničních vod ukázaly, že jako zdroj pitné vody lze používat pouze studny v Rosicích nad Labem a Chroustovicích.

Literatura

[1] Chýlková, J.; Říha, V.; Rosa, A. Automatická spektrofotometrická metoda stanovení mikrogramových množství dusičnanů. *Vodní hospodářství 1*. **1986**, 25-27. ISSN 1211-0760

[2] Warwick, Ch.; Guerreiro, A.; Soares, A. Sensing and analysis of soluble phosphates in environmental samples: A review. *Biosensors and Bioelectronics*. **2013**, vol. 41, 1-11. DOI: 10.1016/j.bios.2012.07.012

Ekotoxikologický vplyv čierneho lúhu na vybrané druhy organizmov

Kristína Vojčíková, Nikola Šoltýsová, Ronald Zakhar

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

xvojcikovak@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti, kedy rastú obavy a povedomie o životnom prostredí, je potrebné skúmať dopady technologických výstupov a ich interakciu so zložkami životného prostredia. Čierny lúh predstavuje vedľajší produkt pri alkalickom varení buničiny a bielenia v celulózo-papierenskom priemysle, kedy sa drevené pelety varia pri vysokej teplote (150°–170°C) a tlaku za prítomnosti bieleho lúhu pozostávajúceho z hydroxidu sodného a sulfidu sodného [1]. V tejto práci sa skúmal ekotoxikologický vplyv roztokov čierneho lúhu na semená horčice bielej a cibule kuchynskej pomocou testov toxicity a tiež respiračná rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu používaných v čistiarňach odpadových vôd v prítomnosti roztokov čierneho lúhu a glukózy pomocou respirometrických meraní.

Experimentálna časť

Respirometrické merania boli vykonávané pomocou respirometra, kde sa po nástreku vzorky do kyslíkovej komory merala koncentrácia kyslíka v závislosti od času. Na opis respirometrických meraní bol aplikovaný kinetický model podľa Monoda.

Testy ekotoxicity sa vykonávali na semenách horčice bielej a cibule kuchynskej, pre ich nenáročnosť na podmienky experimentu, ako aj pre rýchlosť rastu. Po uplynutí doby experimentu sa merali dĺžky ich korienkov. Hodnota koncentrácií skúmaných roztokov pri testoch ekotoxicity sa udávala v parametri CHSK, ktorá vyjadruje chemickú spotrebu kyslíka potrebného na oxidáciu substrátu v jednom litri vzorky [2]. Koncentrácie roztokov pri testoch toxicity mali hodnoty 50; 200; 400; 600; 800; 1000 a 190 000 CHSK (mg_{O2}/l), pričom roztok s najvyššou hodnotou CHSK predstavoval nezriedený čierny lúh. Pre prevedenie experimentu a následné vyhodnotenie výsledkov boli aplikované štandardizované testy ekotoxicity [3].

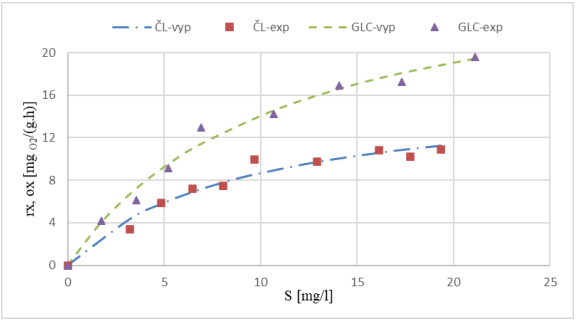
Výsledky a diskusia

Respirometrickými meraniami sa zistilo, že špecifická rýchlosť odstraňovania čierneho lúhu bola vyššia v porovnaní s glukózou (Obr. 1). Túto skutočnosť odôvodňujeme tvrdením, že čierny lúh má vyšší podiel živín a minerálnych látok ako glukóza, čo spôsobilo stimulačný účinok na mikroorganizmy aktivovaného kalu.

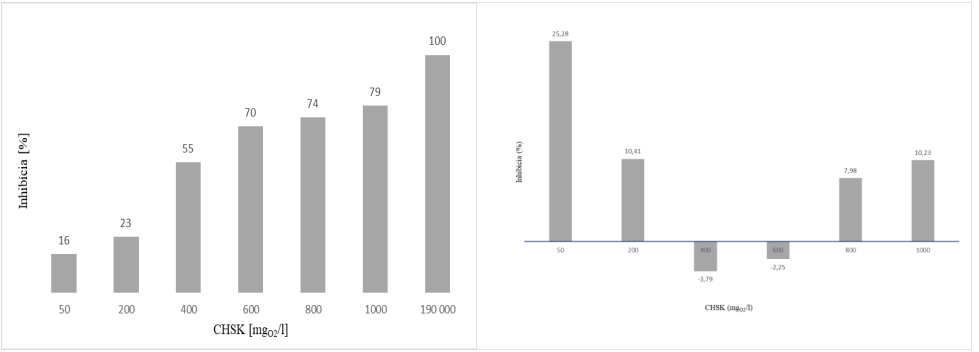
Testy toxicity na semenách horčice bielej vykazovali narastajúci inhibičný účinok na rast korienkov so zvyšujúcou sa koncentráciou roztokov čierneho lúhu (Obr. 2).

Pri vyhodnotení testov toxicity na cibuli kuchynskej pozorujeme najvyššiu mieru inhibície pri roztoku s najnižšou koncentráciou čierneho lúhu a pri koncentráciách CHSK 400 a 600 mg_{O2}/l nastala

stimulácia rastu koreňového systému, pravdepodobne vďaka optimálnemu množstvu minerálnych látok a anorganických solí (Obr. 3).



Obr. 1 Špecifická rýchlosť odstraňovania substrátu



Obr. 2 Miera inhibície v závislosti od CHSK čierneho lúhu na horčici bielej (vľavo) a cibuli kuchynskej (vpravo)

Záver

Na základe získaných výsledkov ekotoxikologického vplyvu čierneho lúhu na skúmané plodiny sme zistili, že pri určitých koncentráciách má stimulačné účinky na koreňový systém cibule kuchynskej, vďaka podielu organických látok a minerálnych solí podporujúcich rast.

Vyhodnotením respirometrických meraní sa ukázalo, že čierny lúh má tiež stimulačné účinky na mikroorganizmy aktivovaného kalu, ktoré rozkladali substrát čierneho lúhu rýchlejšie ako glukózu, rovnako vďaka vysokému obsahu živín potrebných pre rast a rozmnožovanie mikroorganizmov.

Literatúra

[1] Naqvi, M.; Yan, J.; Dahlquist, E. Black liquor gasification integrated in pulp and Paper Mills: A critical review. *Bioresource Technology* **2010**, *101* (21), 8001–8015.
[2] Horáková, M. *Analytika Vody*; Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003; s. 256.
[3] Hybská, H.; Hroncová, E.; Ladomerský, J.; Balco, K.; Mitterpach, J. Ecotoxicity of concretes with granulated slag from gray iron pilot production as filler. *Materials* **2017**, *10* (5), 505.

Kinetické testy anaeróbneho rozkladu matečných lúhov z výroby metylolalkánových kyselín

Paulína Wolfová, Mikhael Sammarah, Miroslav Hutňan, Barbora Jankovičová

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

p.wolfova12@gmail.com

Úvod

Obnoviteľné zdroje energie sú čoraz dôležitejšie pri riešení globálneho dopytu po energii a environmentálnych výziev. Bioplyn, ako jedno z biopalív vyrábané z obnoviteľného zdroja - biomasy, môže byť generovaný z rôznych organických materiálov, vrátane biologicky rozložiteľných odpadových materiálov. V tejto práci sme sa zamerali na organický odpad, ktorý nemá pôvod v obnoviteľných zdrojoch energie – matečné lúhy (ML) z výroby metylolalkánových kyselín a na možnosti ich anaeróbneho rozkladu. Tieto konkrétne ML sú vedľajšie produkty vznikajúce pri výrobe kyseliny 2,2-dimetylolpropiónovej (DMPA), ktorá sa používa pri výrobe polyuretánových disperzií. Tieto disperzie sú dôležitou súčasťou farieb / lakov, ktoré sa používajú napr. na povrchovú úpravu karosérií v automobilovom priemysle.

Experimentálna časť

Ako inokulum pre testy bioplynového potenciálu bol použitý anaeróbne stabilizovaný kal z ČOV Devínska Nová Ves s celkovou sušinou 23,63 g/l a SŽ 12,36 g/l. Testy boli uskutočnené podľa postupu uvedeného v práci Angelidaki a kol. a množstvá použitého inokula, matečného lúhu a vody sú uvedené v tab. 1. Pomer ISR (Inoculum to Substrate Ratio) bol pri testoch 1 a 2, vzhľadom na SŽ anaeróbne stabilizovaného kalu a ML. Bol sledovaný aj test so samotným inokulom (BLANK), ktorým sa určila produkcia bioplynu samotného inokula. Táto hodnota bola zohľadnená pri výpočte špecifickej produkcie bioplynu z ML. Všetky testy boli robené v troch opakovaniach, v 310 ml sklenených fľašiach SIMAX , uzatvorených gumeným septom. Počas testov bola meraná produkcia bioplynu v nich a bioplyn bol zbieraný do odberných vakov. Následne bol meraný obsah metánu v bioplyne.

Tab. 1 Podmienky testov bioplynového potenciálu ML

	Inokulum	Voda	Matečné lúhy	Total	Inokulum	Matečné lúhy	Total	pH	pH final
	ml	ml	ml	ml	g SŽ	g CHSK	g		
BLANK	160	-	-	160	1,978	-	1,978	6,92	6,93
ISR 1	111	47	2	160	1,373	1,373	2,745	5,9	6,81
ISR 2	111	48	1	160	1,373	0,686	2,059	6,36	6,89

Výsledky a diskusia

Pre ISR=1 bola priemerná špecifická produkcia bioplynu z ML 103,2 l/kg CHK. Pre ISR=2 bola táto špecifická produkcia o niečo vyššia – 155,2 l/kg CHSK. Pre ISR=2 bola

táto špecifická produkcia o niečo vyššia – 155,2 l/kg CHSK. Obsah metánu v bioplyne pre ISR = 1 – 38,5 % a pre ISR=2 – 41,2 %. To zodpovedá špecifickej produkcii metánu 39,7 l/kg CHSK resp. 63,9 l/kg CHSK. Tieto hodnoty sú už prepočítané na objem za normálnych podmienok – 0 °C a 101,325 kPa. Naše výsledky sme porovnali s výsledkami, ktoré boli dosiahnuté v laboratóriách agriKomp Bohemia, s.r.o. Testy objednal producent ML z výroby DMPA. Ak uvažujeme, že SŽ ML je viac ako 90 % celkovej sušiny, špecifická produkcia metánu bola v rozmedzí približne 32,0 – 63,0 Nm3/kg SŽ. Sú to hodnoty na spodnej hranici špecifickej produkcie, ktoré sme namerali pre ISR=1. Z analýzy testov firmy agriKomp Bohemia, s.r.o. vyplýva, že boli robené pri ISR=0,33 resp. pri ISR=0,17. Tieto hodnoty predstavujú vysoké zaťaženie použité pri testoch, čím boli anaeróbne mikroorganizmy inhibované vysokými koncentráciami substrátu – ML. Aj pri týchto testoch bolo pozorované, že rýchlosť produkcie bioplynu bola najväčšia v prvých dvoch dňoch. Pri testoch môžu byť výsledky ovplyvnené tým, že použitý očkovací kal nie je adaptovaný na daný substrát, alebo sa neprejaví inhibičný vplyv substrátu pri veľkom nariedení pri teste.

Záver

V práci boli uskutočnené testy bioplynového potenciálu matečných lúhov z výroby kyseliny dimetylol propiónovej. Z testov vyplynulo, že tieto matečné lúhy sú len čiastočne biologicky rozložiteľné. Vyprodukovalo sa len 18,3 % teoretickej produkcie metánu. K najväčšej rýchlosti produkcie metánu prišlo v prvých dvoch dňoch testov. Produkcia bioplynu klesala v závislosti od ISR, pričom pri nižších hodnotách ISR bola nižšia.

Zo zložiek ML, ktoré sú uvedené v tab. 1, tie dobre rozložiteľné sú kyselina propiónová, kyselina mravčia a čiastočne niektoré zložky sirupov. Presnejšiu predstavu o anaeróbnom rozklade ML bude možné získať po uskutočnení testov bioplynového potenciálu jednotlivých zložiek ML. Rozhodujúce budú výsledky dlhodobej prevádzky anaeróbneho laboratórneho reaktora pri spracovaní matečných lúhov.

Literatúra

[1] Angelidaki, I.; et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. Water Science & Technology. **2009**, Zv. 59, 5, s. 927-934. DOI: 10.2166/wst.2009.040

Biologická rozložiteľnosť priemyselnej odpadovej vody v porovnaní jej možnosti čistenia pomocou sorpcie

Zlatica Žgančíková, Zuzana Imreová

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

z.zgancikova@gmail.com

Úvod

Etylénglykol (EG) je široko používaná organická látka v priemyselných aplikáciách, napríklad ako súčasť chladiacich kvapalín a rozpúšťadiel. Jeho nevhodné zneškodňovanie vedie k jeho hromadeniu v životnom prostredí, čo predstavuje environmentálne a toxikologické riziko [1, 2]. Z tohto dôvodu je dôležité vyvinúť účinné metódy na odstránenie EG z odpadových vôd. Práca sa zameriava na porovnanie dvoch prístupov odstraňovania EG: aeróbnej biodegradácie pomocou aktivovaného kalu a adsorpcie na biochar vyrobeného zo škrupín sliviek.

Experimentálna časť

Pre skúmanie biologickej rozložiteľnosti EG bola použitá metóda respirometrie, kde sa merala spotreba rozpusteného kyslíka mikroorganizmami aktivovaného kalu v závislosti od času. Na adsorpciu EG bol použitý biochar získaný pyrolýzou škrupín sliviek pri teplote 600 °C. Adsorpčné experimenty zahŕňali stanovenie rovnovážneho času potrebného na dosiahnutie adsorpčnej rovnováhy medzi adsorbentom a pracovným roztokom priemyselnej odpadovej vody, a následne adsorpčných kapacít pomocou izotermických modelov podľa Freundlicha a Langmuira. Kinetické parametre biologickej rozložiteľnosti EG boli vyhodnotené na základe meraní respirometrických charakteristík aktivovaného kalu [3, 4].

Výsledky a diskusia

Výsledky potvrdili vysokú biologickú rozložiteľnosť EG za aeróbnych podmienok, pričom aktivovaný kal preukázal schopnosť efektívne rozkladať EG pri zodpovedajúcich respirometrických podmienkach. Získané hodnoty adsorpčných kapacít preukázali, že biochar zo škrupín sliviek má značnú schopnosť adsorbovať EG, pričom Langmuirov model poskytol presnejšie vyjadrenie sorpčných vlastností ako Freundlichova izoterma. V diskusii sa rozoberajú výhody biologického čistenia, ktoré zahŕňa ekologicky priaznivý prístup k rozkladu EG bez tvorby sekundárnych kontaminantov, a efektivita biocharu ako udržateľného adsorbentu s možnosťou opätovného využitia.

Záver

Získané výsledky poukazujú na efektivitu oboch skúmaných metód pre odstraňovanie EG z priemyselnej odpadovej vody. Aeróbna biodegradácia pomocou aktivovaného kalu je vhodná pre systémy s kontinuálnym vypúšťaním, zatiaľ čo adsorpcia pomocou biocharu je perspektívna pre aplikácie, kde je potrebná rýchla a účinná eliminácia EG. Kombinácia týchto metód by mohla

prispieť k optimalizácii priemyselného čistenia odpadových vôd, zníženiu environmentálnej záťaže a podpore udržateľných riešení v oblasti odpadového hospodárstva.

Literatúra

[1] H. Yue; Y. Zhao; X. Ma; J. Gong Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4218.
[2] C. A. Staples; J. B. Williams; G. R. Craig; K. M. Roberts. Fate, effects and potential environmental risks of ethylene glycol: a review. *Chemosphere.* **2001**, 43, 377–383.
[3] S. Čech; J. Farkač; J. Chudoba. Jednoduchá respirometrická metoda stanovení kinetických konstant mikroorganismů aktivovaného kalu. *Vodní hospodářství.* **1984**.
[4] P. Pitter. Hydrochemie. *VŠCHT*, **2015**.

Odstraňovanie špecifických látok z odpadovej vody koreňovými čistiarňami

Halina Lóthyová

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Bratislava

xlothyova@stuba.sk

Úvod

Koreňové čistiarne odpadových vôd (KČOV) sú rôzne konštruované systémy využívajúce prírodné procesy mokraďovej vegetácie, pôdy a mikrobiálnych spoločenstiev pri jej čistení v kontrolovanom prostredí. [1]

Kofeín je jeden z najpoužívanejších legálnych stimulantov. Niektoré močové metabolity tohto alkaloidu teda slúžia ako biomarkery pre príjem kofeínu v strave. Vďaka jeho vysokej koncentrácii v odpadových vodách je ideálnym antropogénnym markerom ako mikropolutant. [2]

Demetalizovaná ocielarenská troska vzniká ako vedľajší produkt spracovaním vychladnutej ocielarenskej trosky, kde sa magnetickou separáciou voľného železa odstránia kovové častice a troska sa následne delí na rôzne frakcie. Je to inertná anorganická látka tuhého skupenstva skladajúca sa z kremičitanov vápnika, horčíka, železa a mangánu. [3][4]

Cieľom práce bolo pozorovanie schopnosti rôznych druhov vodných rastlín degradovať kofeín ako mikropolutant resp. sledovať jeho sorpciu, čistiaceho efektu koreňových čistiarní odpadových vôd v rámci kofeínu a získanie poznatkov o správaní demetalizovanej trosky ako potencionálneho filtračného materiálu pre KČOV.

Experimentálna časť

Ako prvé sme merali CHSK vodných rastlín vo vodovodnej vode s prídavkom štandardného hnojiva a roztoku kofeínu s koncentráciou 60 mg/l po 24 a 48 hodinách.

Štandardný roztok kofeínu s koncentráciou 200 mg/l sme analyzovali pomocou HPLC a neskôr vpustili do reálnej KČOV, kedy sme po 24 hodinách uskutočnili čiastkové odbery, ktorých zmiešaním sme získali 4 vzorky z rôznych častí KČOV, v ktorých sme uskutočňovali detekciu kofeínu z odpadovej vody pomocou HPLC.

S demetalizovanou ocelirenskou troskou sme vykonali tri výluhy podobného charakteru. Pomocou 0,1 M roztoku HCl a 1 M roztoku NaOH sme upravovali destilovanú vodu na pH o hodnotách 3, 5, 7, 9 a 11. Do každej Erlenmeyerovej banky sme vkladali 20 g trosky. Každý výluh prebiehal týmto spôsobom, až na to, že prvý výluh trval 20 hodín, kedy sme okrem zmeny pH pozorovali aj koncentráciu Fe^{2+}, Al a Mg. Druhý výluh prebiehal 1 hodinu a tretí výluh sme sledovali len po dobu 20 minút, kedy sme použili premytú vysušenú trosku z 1-hodinového výluhu. Pri druhom aj treťom výluhu sme sledovali časový profil zmeny pH roztokov.

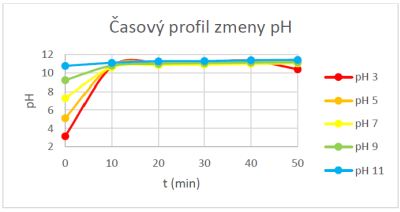
Odlišným výluhom bol posledný štvrtý s obsahom kofeínu, ktorý slúžil ako sorpčný test. Pripravili sme si roztoky s pH hodnotou 7 a banky označili 7_5, 7_{15}, 7_{30}, 7_{45} a 7_{60}, pričom dolný index určoval čas trepania roztokov s troskou. Po uplynutom čase sme banky jedu po druhej odstránili z trepačky, zmerali pH jednotlivých roztokov a odobrali vzorky na HPLC analýzu za účelom zistiť zvyškovú koncentráciu kofeínu z pôvodnej s hodnotou 30 mg/l.

Výsledky a diskusia

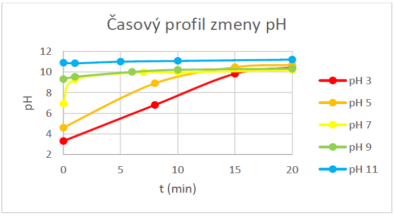
Testami CHSK sme zistili, že vodné rastliny majú počas prvých 24 hodín tendenciu sorpcie kofeínu do svojej koreňovej sústavy resp. jeho degradácie, avšak po uplynutí ďalších 24 hodín pozorujeme zvýšenie sa koncentrácie kofeínu vo vode rastlín, čo považujeme za chybu merania a usudzujeme, že hodnota osciluje okolo podobných hodnôt.

Na vstupe do septika KČOV nebol kofeín detegovaný, no v ostatných častiach KČOV už pozorujeme koncentrácie metabolitov kofeínu, čo môže mať za príčinu prirodzený rozklad a degradácia tohto mikropolutantu.

20-hodinový výluh demetalizovanej trosky nám potvrdil predpoklad o definovanom výluhu z informácií KBU o pH dosahujúcom takmer hodnotu 12. 1-hodinový výluh nám ukázal, že zmenšením zdržnej doby odpadovej vody v koreňovej čistiarni, by sme neobišli nepriaznivý vplyv demetalizovanej trosky na pH, keďže hodnoty pH sa zvýšili už po 10. minúte. Výluh premývanej demetalizovanej trosky však poukázal na potencionálne riešenie tejto problematiky.



Graf 1 Závislosť zmeny pH od času v 1-hodinovom výluhu demetalizovanej trosky



Graf 2 Závislosť zmeny pH od času výluhu s premývanou demetalizovanou troskou

V sorpčom teste demetalizovanej trosky v rámci kofeínu sme pozorovali sorpciu kofeínu troskou do 5. minúty, no následne sme videli nárast koncentrácie kofeínu, čo môžeme označiť ako proces desorpcie resp. spätného vylúhovania.

Záver

Skúmané vodné rastliny sú schopné čiastočnej sorpcie a degradácie kofeínu, pokiaľ je ich jediným zdrojom uhlíka.

Kvalifikované bodové vzorky jednotlivých častí KČOV HPLC analýzou preukazovali prítomnosť metabolitov kofeínu. Neprítomnosť kofeínu je teda vysvetlená fotodegradáciou a mikrobiálnou aktivitou

Demetalizovaná troska je vhodná ako filtračné médium lôžka KČOV len v prípade jej viacnásobného premytia. Problematikou je však vzniknutá odpadová voda pri jej premývaní.

Literatúra

[1] Vymazal, J. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. *Ecological Engineering* **2014**, *73*, 724–751. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.09.034

[2] Senta, I.; Gracia-Lor, E.; Borsotti, A.; Zuccato, E.; Castiglioni, S. Wastewater analysis to monitor use of caffeine and nicotine and evaluation of their metabolites as biomarkers for population size assessment. *Water Research*, **2015**, *74*, 23–33. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.002

[3] U. S. Steel Košice, s.r.o. Karta bezpečnostných údajov. Demetalizovaná oceliarenská troska.

[4] U. S. Steel Košice, s.r.o. Technická norma TN USSK 72 1515: **2019** ed. 2.

Spracovanie vybraných potravín procesom BSFL

Filip Takács, Igor Bodík

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, Bratislava

filip.takacs@stuba.sk

Úvod

Spracovanie organického odpadu metódou BSFL je v poslednom desaťročí aktuálna téma výskumu v oblasti odpadového hospodárstva. Táto inovatívna technológia je založená na environmentálne prijateľnom spracovaní bio-odpadu, kedy larvy BSF v štádiu vývinu od 8. dňa do 17. dňa konzumujú bio-odpad. Pri tomto procese sa jednak redukuje množstvo odpadu, ale zároveň prebieha jeho akumulácia do živočíšnej biomasy. BSF larvy sú schopné po ukončení procesu rastu po 17 dňoch masívne zväčšiť svoju hmotnosť. Dospelé BSF larvy sú po spracovaní odpadu hodnotný artikel, lebo nachádzajú využitie ako krmivo pre hydinu, ryby a viaceré bežne chované zvieratá. Dajú sa spracovať rôznymi technológiami (praženie, varenie, sušenie, mletie, peletizácia) vďaka ktorým sa predĺži aj ich trvanlivosť. Podľa niektorých odhadov by mohla takáto potrava nahradiť čiastočne fish meal – teda potravu pre zvieratá z rýb, čím by sa umožnilo obnovenie prirodzených populácií rýb v oceánoch, a zároveň by to malo pozitívny efekt na množstvo emisií CO_2 (násobne nižšie). Táto technológia je vhodná pre centralizovaný aj decentralizovaný systém nakladania s odpadom [1].

Experiment

Larvy BSFL (*Hermetia illucens*) pochádzali z firmy Grinsect. Larvy boli dodané ako 5-DOL teda 5 dni staré larvy. Krmivo pre larvy boli ľadový šalát, zemiaky a cestoviny. Tieto suroviny boli kupované v obchodnom reťazci (vždy rovnaký druh). Ľadový šalát bol upravovaný dvoma spôsobmi. Prvý spôsob bolo pokrájanie na kusy o veľkosti približne 2 x 4 cm. Druhý spôsob bolo mixovanie (smoothie mixér) do stavu kedy bol šalát maximálne rozmixovaný. Zemiaky ktorými boli larvy kŕmené boli v oboch prípadoch nakrájané na kusy o veľkosti približne 1x2x2 cm, pričom v prvom prípade boli surové, a v druhom prípade boli varené. Varené zemiaky boli ponorené do vriacej vody po dobu 15 minút, a následne pri izbovej teplote nakrájané na požadovanú veľkosť. Cestoviny ktoré boli použité ako krmivo boli v prvom prípade upravené len varom vo vode po dobu 9 minút. V druhom prípade boli rovnako upravené varom, a následne ešte rozmixované v smoothie mixéri na hmotu s viskozitou ako zemiaková kaša.
BSFL boli chované v šiestich prepravkách označených číslami

1. šalát mixovaný
2. šalát krájaný
3. zemiaky surové krájané
4. zemiaky varené krájané
5. cestoviny varené celé
6. cestoviny varené mixované

Krmivo sa pridávalo do prepraviek s BSFL každý druhý deň v množstve približne 0.35 g/ksBSFL (tak aby sa prepravka naplnila do prijateľnej miery). Na udržanie vlhkosti krmiva pridaného do prepravky a na zamedzenie vyliezania lariev z prepravky bolo vždy pridané malé množstvo

kokosovej drviny na povrch krmiva v prepravke. Larvy boli umiestnené v miestnosti bez prístupu slnečného žiarenia so stabilnou vlhkosťou a teplotou 23 ± 2 °C. Experiment trval 20 dní, teda do bodu kedy sa v prvej (6) prepravke začali objavovať zakuklené jedince (*prepupae*). Vtedy bol experiment ukončený.
Larvy boli v intervaloch 1 až 2 dni odoberané na zistenie suchej a vlhkej hmotnosti. Merania sa robili gravimetricky, pričom sa odobralo náhodne vybraných 10 lariev z prepravky, ktoré boli umyté destilovanou vodou. Následne boli pinzetou premiestnené na petriho misku a zaznamenala sa ich vlhká hmotnosť. Následne sa tieto larvy vložili do sušiarne kde boli minimálne 24 hodín pri 105°C. Vysušené larvy sa nechali vychladnúť na izbovú teplotu v suchom prostredí a následne sa odvážili na analytických váhach.
Larvy boli odmerané na začiatku aj konci experimentu, pričom sa stanovila ich priemerná veľkosť.

Výsledky

Larvy *Hermetia illucens* kŕmené cestovinami mali najrýchlejší nárast suchej hmotnosti spomedzi testovaných kŕmnych surovín. V rýchlosti nárastu suchej hmotnosti nasledovali larvy kŕmené zemiakmi a najpomalšia rýchlosť nárastu suchej hmotnosti sa pozorovala pre larvy kŕmené šalátom. Najvyššia vlhká a zároveň suchá hmotnosť BSFL na konci experimentu bola 77.6 mg/ks a 27.3 mg/ks pre mixované cestoviny, a najnižšia bola pre mixovaný šalát 21.4 mg/ks a 3.3 mg/ks. Percento sušiny larválnej biomasy bolo najvyššie v larvách kŕmených cestovinami (33.7% a 30.0%), následne zemiakmi (18.4% a 23.2%) a najmenšie pre larvy kŕmené šalátom (15.3% a 15.9%). Celkovo sa teda podiel sušiny v biomase pohyboval v rozmedzí 11.0% a 38.9%. Priemerná dĺžka BSFL na konci experimentu bola v rozmedzí 0.94 cm a 1.41 cm v závislosti od krmiva. V priemere najmenšie boli larvy kŕmené šalátom a najväčšie larvy kŕmené cestovinami.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou programu na podporu mladých výskumníkov na tému "**Spracovanie rôznych zmesí organického odpadu inovatívnou technológiou BSFL – Black Soilder Fly Larvae (Hermetia illucens)**".

Literatúra

[1] Dortmans, B.M.A.; Egger, J.; Diener, S.; Zurbrugg, C.; (2021), Black Soldier Fly Biowaste Processing – A Step-by-Step Guide, Eawag – Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Switzerland, **2021**, ISBN 978-3-906484-75-4.

Koagulácia a ozonizácia ako terciárne dočistenie vyčistenej odpadovej vody

Jakub Jurík, Nikola Šoltýsová, Ronald Zakhar

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

**jakub.jurik@stuba.sk*

Úvod

Medzi výrazné problémy v dnešnej dobe patrí vodný stres, ktorý obmedzuje základné ľudské potreby, akými sú hygiena a prístup k pitnej vode. Kompletne zabrániť tejto globálnej zmene zatiaľ nevieme, avšak naskytujú sa možnosti ako šetrnejšie používanie vody, zachovanie výdatnosti vodných zdrojov a zavedenie použitia recyklovanej vody v rôzných odvetviach. Opätovné použitie vody je dôležitou súčasťou vodnej politiky, ak chceme zabezpečiť dostatok vody pre spoločnosť [1, 2]. Avšak opätovne použitá voda musí prejsť dodatočným čistením.

Experimentálna časť

Použitá vzorka vyčistenej odpadovej vody (VOV) bola odobraná na ČOV Devínska Nová Ves (DNV). Stanovené boli parametre ako pH, vodivosť, nerozpustené látky (NL), chemická spotreba kyslíka ($CHSK_{Cr}$), celkový dusík (N_{celk}), celkový fosfor (P_{celk}). Stanovenia hodnôt pH a vodivosti boli vykonané pomocou prístroja HQ4200 (HACH®, Nemecko) s použitím príslušných sond. NL boli stanovené pomocou metódy uvedenej v [3]. Chemické ukazovatele ako $CHSK_{Cr}$, N_{celk} boli stanovené pomocou setov HACH® (Nemecko) v poradí: LCK 1414, LCK 138 LATON, LCK 349 (kroky 1-9). Mikrobiologické rozbory boli vykonané akreditovaným laboratóriom na Úrade verejného zdravotníctva SR.

Koaguláciu sme vykonali v kadičke s objemom vzorky vyčistenej odpadovej vody (VOV) 500 ml. Do tohto objemu sme pridali 0,1 ml koagulačného činidla $FeCl_3$, ktorého roztok obsahoval 42 % tejto látky. Takto pripravené kadičky boli miešané pomocou prístroja JAR test (VELP SCIENTIFICA, Taliansko) najprv pri 200 ot./min po dobu 1 minúty a následne pri 15 ot./min po dobu 15 minút.

Po skončení procesu koagulácie sme obsah kadičiek preliali cez polyetylénterefталátovú 25,4 cm dlhú kolónu (Aqua-filter, Slovensko). V kolóne bol umiestnený kremičitý piesok (Eurowater, Slovensko) o objeme 500 ml s veľkosťou častíc v rozsahu 0,8−1,6 mm. Prietok bol nastavený tak, aby zdržná doba v kolóne bola 7,5 minúty.

Kyslík na tvorbu ozónu bol privádzaný z tlakovej nádoby do generátora ozónu (Lifetech, s.r.o., Česká republika), pričom prietok bol nastavený na 0,1 l/s. Toto zariadenie má limit produkcie ozónu pri hodnote 5 g/h. Vplyv ozonizácie sme skúmali pri troch výkonoch generátora: 20 %, 40 % a 60 %. Do ozonizačného zmiešavacieho reaktora bola zavedená frita na lepšiu distribúciu plynnej zmesi a zároveň bol objem premiešavaný magnetickým miešadlom. Plynná zmes opúšťajúca reaktor bola vedená do chladiča a následne do analyzátoru ozónu (Lifetech ODU 200 UV, Česko) a do deštruktoru ozónu. Ozonizácia bola aplikovaná aj na surovú vzorku (VOV) a aj predupravenú s koaguláciou a filtráciou. Počítačom boli zaznamenané hodnoty vstupujúceho a vystupujúceho ozónu do a z reaktora.

Výsledky a diskusia

Po koagulácii a pieskovej filtrácii sme zaznamenali pokles v hodnote pH z 7,3 na 6,5 je očakávaný z dôvodu použitia koagulantu $FeCl_3$. V danej vzorke sa neupravuje pH dodatočne a počiatočná hodnota je postačujúca pre vhodný proces koagulácie. Nárast vodivosti môže byť spôsobený taktiež použitým koagulantom. $CHSK_{Cr}$ sa znížila z 21,8 mg/l na 10,67 mg/l. Počiatočné hodnoty P_{celk} a N_{celk} 0,36 mg/l a 35,9 mg/l boli znížené na hodnoty 0,09 mg/l a 30,50 mg/l.

Žiadny použitý výkon generátora ozónu v neupravenej vzorke nedosiahol vyššie účinnosti odstránenia $CHSK_{Cr}$ ako 30 %. Najnižšia a najvyššia účinnosť odstránenia boli 22,48 % a 27,06 %. Ak sa vzorka predupravila, dosiahli sa účinnosti odstránenia $CHSK_{Cr}$ v poradí rastúceho výkonu generátora 58,44 %, 58,99 % a 61,56 %. Zníženie P_{celk} iba ozonizáciou bolo nízke s najlepšou účinnosťou odstránenia 5,80 %. Ozonizáciou predupravenej vzorky sa celková účinnosť zníženia P_{celk} dosiahla v hodnote 72,93 %, 73,48 % a 51,93 % v rastúcom rade výkonu generátora. Pri N_{celk} boli celkové účinnosti odstránenia takmer dvojnásobné pri ozonizácii predupravenej vzorky. Najvyššia hodnota účinnosti odstránenia N_{celk} v neupravenej vzorka bola 8,64 % pre 40 % aj 60 % výkon generátora ozónu a 17,55 % v predupravenej vzorke pri 60 %. Najnižší výkon sa ale v účinnosti odstránenia N_{celk} výrazne nelíší, pretože sme dosiahli hodnotu 15,32 %.

Vplyv použitých procesov na mikrobiálnu populáciu je značný. Aplikáciou koagulácie a pieskovej filtrácie na vzorku VOV sme zaznamenali významný pokles týchto dvoch skupín mikroorganizmov až o dva rády. Termotolerantné koliformné baktérie a Črevné enterokoky boli zredukované až na hodnoty 58 a 13 KTJ/100ml. Po ozonizácii sme dosiahli v dočisťovanej vzorke VOV absolútnu sterilitu.

Záver

Koagulácia a piesková filtrácia už bez ozonizácie dosiahli účinnosti odstránenia $CHSK_{Cr}$, P_{celk} a N_{celk}. Mikrobiálna populácia po koagulácii, pieskovej filtrácii a ozonizácii bola zredukovaná úplne. V konečnom dôsledku treba ale zvážiť použitie ozónu ako terciárnej metódy na dočisťovanie, pretože samotná koagulácia a piesková filtrácia dosahujú významné zníženie ukazovateľov kvality vo vzorke vody. Avšak na druhej strane je významná aj účinnosť dezinfekcie ozónom, pretože sa vyhneme použitiu chemikálií, ktoré obsiahnuté v recyklovanej vode by mohli byť pri určitých procesoch samotnou záťažou.

Poďakovanie
Publikácia bola vytvorená na základe finančnej podpory Agentúry na podporu výskumu a vývoja, na základe zmluvy číslo APVV-22-0292 a v rámci Programu na podporu mladých výskumníkov STU v Bratislave.

Literatúra

[1] Abejón, R. R. J.; Quijada-Maldonado, E. Potential of Membrane Distillation for Water Recovery and Reuse in Water Stress Scenarios: Perspective from a Bibliometric Analysis.Desalination, **2024**, 117989–117989.

[2] Ofori, S.; Abebrese, D. K.; Klement, A.; Provazník, D.; Tomášková, I.; Růžičková I.; Wanner, J. Impact of Treated Wastewater on Plant Growth: Leaf Fluorescence, Reflectance, and Biomass-Based Assessment. Water Science & Technology, **2024**, 89 (7), 1647–1664.

[3] Horáková, M.; Janda, V.; Koller, J.; Kollerová, Ľ.; Palatý, J.; Koubíková, J.; Pokorná, D.; Ptáková, H.; Schejbal, P.; Smrčková, Š.; Strnadová, N.; Sýkora, V. Analytika vody, **2003**, (2), 170-172.

Využitie modifikovaného biouhlia pre intenzifikáciu procesov v prírodných systémoch čistiarní odpadových vôd

Kristína Ščavnická, Zuzana Imreová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave Oddelenie environmentálneho inžinierstva Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva Radlinského 9, 812 37 Bratislava

kristina.scavnicka@stuba.sk

Úvod

Táto práca sa zameriava na skúmanie prírodných spôsobov čistenia odpadových vôd s dôrazom na ich rôzne modifikácie a súčasné trendy. Na intenzifikáciu procesov čistenia využívame biochar, ktorý je možné vyrobiť z viacerých biomateriálov, vrátane vedľajších produktov poľnohospodárstva (najmä zvyškov plodín), kompostu, kalu alebo mušlí. Takýto druh spracovania je významný aj z ekonomického hľadiska, vďaka recyklácii odpadových materiálov. V laboratórnych podmienkach sme vytvorili modely zemných filtrov a koreňových čistiarní odpadových vôd, pričom sa špecificky sledovali vplyvy biocharu a zasadených rastlín vo filtračnom lôžku na čistiace procesy a odtokové parametre. Výskum vplyvu biocharu a zasadených rastlín potvrdil pozitívny vplyv najmä na účinnosti odstraňovania amoniakálneho dusíka a CHSK. Výsledky tejto práce prispievajú k lepšiemu porozumeniu a optimalizácii prírodných metód čistenia odpadových vôd a poskytujú poznatky pre ich ďalšiu aplikáciu v praxi.

Experimentálna časť

Úvodnou časťou práce bolo zostavenie laboratórneho modelu, ktorý pozostával z dvoch rovnakých nádob s objemom 5l, ktoré simulovali procesy koreňovej čistiarne odpadových vôd s vertikálnym tokom. Filtračná náplň v prvom modeli pozostávala z vrstvy piesku a štrku, v druhom modeli bola pridaná vrstva biocharu.

V prvej fáze analýz sme sledovali vplyv samotného biocharu na účinnosť odstraňovania znečisťujúcich látok a porovnávali sme sledované odtokové parametre laboratórneho modelu č. 1 s filtračnou náplňou, ktorú tvoril štrk a piesok a laboratórneho modelu č.2, kde bol pridaný aj biochar. V tejto fáze neboli zasadené rastliny a zdržná doba bola rovnaká pri oboch modeloch.

V druhej fáze analýz boli do oboch modelov zasadené kosatce (Iris sanguinea) a porovnávali sme sledované odtokové parametre a vplyv zasadených rastlín na účinnosť čistenia v porovnaní s prvou fázou.

V poslednej fáze meraní sme pri oboch modeloch zmenili zdržnú dobu. Počas každej fázy boli odoberané vzorky odtokov každý deň a vzorky prítokov každý druhý deň, ktoré boli následne analyzované.

Záver

Skúmali sme čistiace procesy prebiehajúce v zemných filtroch a koreňových čistiarňach s vertikálnym tokom a vplyv biocharu a kosatcov zasadených do filtračného lôžka koreňovej čistiarne s vertikálnym tokom. Potvrdili sme ich pozitívny vplyv najmä na odstraňovanie amoniakálneho dusíka a CHSK. Priemerná účinnosť odstraňovanie amoniakálneho dusíka v systéme s pridanou vrstvou biocharu v prvej fáze, kedy systém fungoval ako zemný filter a kosatce ešte neboli zasadené, stúpla z 19% na 38%, pri odstraňovaní CHSK zo 43% na 47%.

Významný vplyv na účinnosť čistiarne malo zasadenie kosatcov, čo sme pozorovali v druhej fáze. Prítomnosť kosatcov zvýšila účinnosť odstraňovania amoniakálneho dusíka v referenčnom modeli z 19% na 69%, v modeli s pridaním biocharu z 38% na 75%. Priemerná účinnosť odstraňovania CHSK sa zvýšila v referenčnom modeli zo 43% na 57%, v modeli s pridaním biocharu zo 47% na 67%. Sledovali sme i koncentráciu fosforečnanov, dusičnanov a dusitanov. V oboch systémoch dochádzalo k minimálnemu odstraňovaniu fosforečnanov, v niektorých fázach boli odtokové koncentrácie vyššie ako prítokové, čo sme sa pokúsili vysvetliť. V súčasnosti sa na oddelení vyvíja biochar s obsahom železa, ktorý by mohol zvýšiť účinnosť odstraňovania fosforu vo filtračných náplniach čistiarní. Trend koncentrácií dusičnanov na odtoku bol nejednoznačný, pričom sme pozorovali zmeny trendu aj počas samotných fáz. Túto skutočnosť sme sa pokúsili vysvetliť hypotézou o zmene podmienok vo filtračnom lôžku. Pri sledovaní dusitanov sme pozorovali koncentrácie v rozsahu 0,002- 0,2 mg/l, čo môžeme považovať za primerané hodnoty prebiehajúcich procesoch denitrifikácie resp. nitrifikácie v koreňovej čistiarni. Dynamike dusitanov sme sa venovali len okrajovo.

Literatúra

[1] Rozkošný, Miloš, et al. Natural Technologies of Wastewater Treatment. Global Water Partnership Central and Eastern Europe, **2014.**

[2] Gupta, Prabuddha; ANN, Tae-woong; LEE, Seung-Mok. Use of biochar to enhance constructed wetland performance in wastewater reclamation. Environmental Engineering Research, **2016.**

Fyzikálna chémia a chemická fyzika

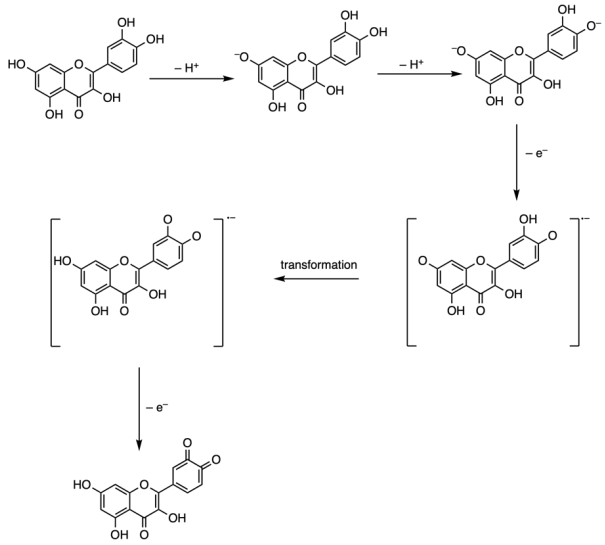
Štúdium termodynamiky vzniku *orto*-chinónovej štruktúry vybraných flavonoidov

Lucia Boldišová, Matej Uhliar

Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Oddelenie fyzikálnej chémie FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava

xboldisoval@stuba.sk

Flavonoidy sú významnou skupinou prírodných polyfenolových látok vyskytujúcich sa v širokom spektre rastlín. Tieto zlúčeniny sú známe svojou schopnosťou terminovať voľné radikály a prispievať tak k ochrane bunkových štruktúr pred oxidačným stresom a potenciálnym poškodením. Jedným z kľúčových aspektov štúdia flavonoidov je ich antioxidačný efekt spojený so vznikom oxidovaných štruktúr flavonoidov. Experimentálne štúdie [1, 2] potvrdili vznik *orto*-chinónových štruktúr, ktoré predstavujú významné produkty oxidácie flavonoidov. Naša práca sa zameriava na termodynamiku jednotlivých reakčných krokov vedúcich k ich vzniku. Mechanizmus vychádzajúci z experimentálneho EPR štúdia flavonoidov bol študovaný pomocou metódy funkcionálu elektrónovej hustoty DFT s použitím funkcionálu M06-2X a s bázou funkcií atómových orbitálov 6-311++G**. Táto výpočtová metóda umožňuje spoľahlivo predpovedať termodynamiku reakčných ciest, čo je dôležité pre porozumenie študovaného mechanizmu oxidácie. Na základe experimentálnych poznatkov a získaných reakčných entalpií, resp. Gibbsových energií, jednotlivých krokov mechanizmu možno opísať postupnosť a termodynamiku jednotlivých krokov vedúcich k tvorbe *orto*-chinónových štruktúr [3, 4]. Tieto poznatky umožňujú hlbšie pochopiť chemické správanie flavonoidov v biologických systémoch a ich potenciálny terapeutický účinok.



Obr. 1. Reakčná schéma pre kvercetín

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou projektu VEGA 1/0461/21.

Literatúra
[1] Kuwabara, K., Sakurai, Y., Sanuki, H., Morimoto, C., Li, Y., Miyake, Y., Kanaori, K., Tajima. K. Appl. Magn. Reson. **2018**, 49, 911–924.
[2] Huvaere, K., Olsen, K., Skibsted, L.H. J. Org. Chem. **2009**, 74, 7283–7293.
[3] Biela, M., Kleinová, A., Klein, E. J. Mol. Liq. **2022**, 345.
[4] Biela, M., Rimarčík, J., Senajová, E., Kleinová, A., Klein. E. Phytochem. **2020**, 180.

Organické Host-Guest systémy vykazující emisi bílého světla pomocí FRET mechanismu

Josef Čekal, Rastislav Smolka, Martin Vala

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

Josef.Cekal@vut.cz

Úvod

Zdroje bílého světla jsou potřebné pro osvětlovací a displejové technologie. Spotřeba energie pro osvělení dosahuje v Evropské unii až 14% [1]. V současné době jsou v displejových technologiích velmi rozšířeny OLED panely, v osvětlování pak anorganické polovodičové diody, ve kterých jsou primárně používány anorganické luminofory. Vzhledem k dalšímu rozvoji a úspoře energie je však žádoucí hledat nové materiály s emisí bílého světla (WLE), které svými vlastnostmi dokáží předčit ty již používané a oproti anorganickým představují menší zátěž životního prostředí. Jako vhodné řešení mohou být luminofory na bázi organických látek, jejichž vlastnosti mohou být laděny pomocí organické syntézy.

V této práci používáme organické luminofory na bázi substituovaných difenylstilbenů, u kterých byla ukázána možnost významně ladit vlastnosti emise (zejména její barvu) pomocí síly elektroakceptorní skupiny [2]. Byly vybrány dvojice derivátů takovýchto látek, které tvoří vhodné páry potenciálně vykazující Försterův rezonanční přenos (FRET). U těchto látek byly studovány optické vlastnosti a pomocí nanoprecipitace vytvořeny nanočásticové Host–Guest (host–hostitel) systémy. Po excitaci hostitel (donor) emituje jednak samostatně, dále pak díky FRET předává energii hostu (akceptoru), který začne emitovat také. To, jak velkou část energie donor předá je ovlivněno vzdáleností mezi molekulou donoru a akceptoru. Tuto vzdálenost zde upravujeme množstvím akceptoru v částicích. Při dosažení určitého poměru pak dojde ke složení takového emisního spektra, které se blíží barevným souřadnicím bílého bodu (0,33 0,33) systému CIE 1931.

Experimentální část

Host-Guest systémy byly vytvořeny pomocí nanoprecipitace. Do vialky s vodou byl při zapnutém míchání přikapáván společný roztok použitých látek v THF o požadovaném složení. Velikost vytvořených částic byla měřena pomocí DLS na přístroji ZetaSizer Nano ZS, (Malvern Panalytical), fluorescenční spektra a kvantové výtěžky na spektrofluorometru Fluorocube (Horiba Jobin Yvon Scientific) a časově rozlišená fluorescence pomocí přístroje Fluorocube (Horiba Jobin Yvon Scientific). Pro výpočty parametrů FRET byl vytvořen script v Pythonu do něhož byla implementována teorie z této publikace [3].

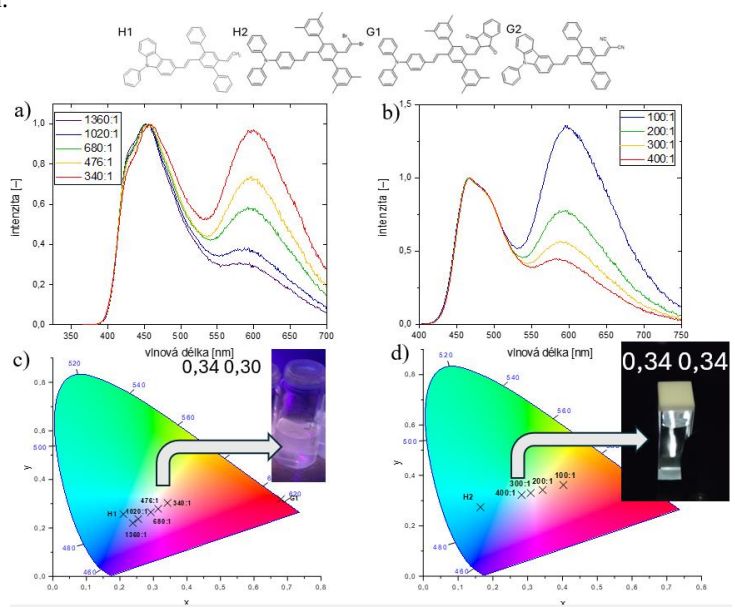
Výsledky a diskuze

V této studii byly použity různé deriváty difenylstilbenů CA-DPS-V (H1), DPA-DXS-DBV (H2) fungujících jako donor a DPA-DXS-IOO (G1), CA-DPS-DCV (G2) jako akceptor.

Použité deriváty jak v pevné fázi ve formě prášků, tak ve formě nanočástic vykazovaly vhodné vlastnosti pro použití v FRET systémech: překryv emisního spektra donoru a absorpčního spektra akceptoru, vysoké kvantové výtěžky, které se promítají do hodnoty překryvového integrálu, a polohu spekter určujících barevné souřadnice.

Byly analyzovány kombinace H1+G1 (Obrázek 1a), H1+G2 a H2+G1 (Obrázek 1b). Pro poměry donoru a akceptoru s emisí nejblíže bodu 0,33 0,33 byly v systémech H1+G1 a H1+G2 zjištěny hodnoty účinností FRET kolem čtyřiceti procent a bylo zjištěno, že s rostoucí Försterovu vzdáleností stačí v částici menší zastoupení akceptorní látky. V případě H2+G1 se účinnost FRET pro dosažení

WLE pohybovala kolem deseti procent. To odpovídá nižší intenzitě v dlouhovlnné oblasti spektra způsobené nižší emisí akceptoru. U tohoto systému byla také zaznamenána emise o souřadnicích nejblíže bílému bodu (0,34 0,34). Připravené částice vykazovaly hydrodynamický poloměr v rozsahu 50 až 90 nm.



Obrázek 1: Nahoře struktury použitých látek. a) Emisní spektra systému H1+G1 s c) vynesenými barevnými souřadnicemi. b) Emisní spektra systému H2+G1 s d) vynesenými barevnými souřadnicemi a ukázkou emise nejideálnějšího poměru 300:1.

Závěr

Ze získaných dat se ukazuje, že jednotlivé poměry se svými barevnými souřadnicemi pohybují po spojnici mezi barvou emise donorní a akceptorní látky. Dále se ukázalo, že zejména emise akceptoru je citlivá na polaritu matrice, jelikož se změnou poměru látek v částici mění poloha maxima intenzity dlouhovlnné oblasti. V této práci jsme dokázali, že zde prezentovaným způsobem je možné poměrně jednoduše vytvořit Host-Guest systémy vykazující emisi bílého světla a charakterizovat jejich emisi a parametry FRET.

Poděkování

Příspěvek vznikl za podpory Grantové agentury České republiky č. 24-10479S Molekulární krystaly s blízkou infračervenou emisí pro zobrazování nové generace (Crystal-NIR).

Literatura

[1] Evropská komise. *Green Paper Lighting the Future: Accelerating the deployment of innovative lighting technologies*. COM(2011) 889 final, Brusel, **2011**. Dostupné z: https://eur-lex.europa.eu.

[2] Pauk, K.; Luňák, S.; Růžička, A.; Marková, A.; Teichmanová, K.; Mausová, A.; Kratochvíl, M.; Smolka, R.; Mikysek, T.; Weiter, M.; Imramovský, A.; Vala, M. Colour-Tuneable Solid-State Fluorescence of Crystalline Powders Formed from Push-Pull Substituted 2,5-Diphenyl-Stilbenes. *RSC Adv.* **2022**, *54*, 34797–34807. DOI: 10.1039/d2ra06704h.

[3] Medintz, I.; Hildebrandt, N., Eds. *FRET – Förster Resonance Energy Transfer*; 1st ed.; Wiley, **2013**. ISBN 9783527328161. DOI: 10.1002/9783527656028.

Stanovenie účinného prierezu dvojfotónovej absorpcie

Dominik Sarvaš[1], Eva Noskovičová[1,2], Dušan Lorenc[2]

[1]Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava
[2] Medzinárodné laserové centrum, CVTI SR, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava

sarvas6@uniba.sk

Úvod

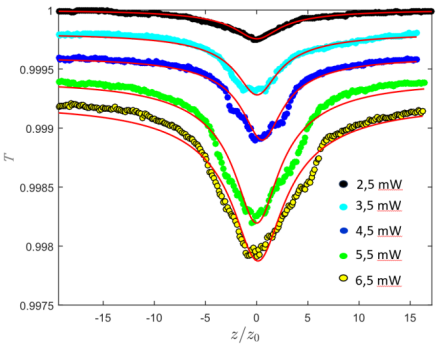
Dvojfotónová absorpcia, patriaca medzi nelineárno-optické javy, v súčasnosti našla uplatnenie v rôznorodých aplikáciách od fotolitografie, cez mikroskopiu až po medicínu. Posôbením intenzívneho žiarenia dochádza k simultánnemu pohlteniu dvoch fotónov, ktorého pravdepodobnosť možno výhodne kvantifikovať prostredníctvom účinného prierezu σ_2.

V práci sa stanovuje účinný prierez dvojfotónovej absorpcie novosyntetizovaného derivátu benzotiazolu QBTZ-CN [1] technikou Z-scan a fluorescenčnou technikou pri rôznych výkonoch laserového žiarenia a rôznych koncentráciách QBTZ-CN rozpusteného v toluéne.

Experimentálna časť

Generovanie intenzívneho laserového žiarenia, potrebného na excitáciu molekúl vzorky, zabezpečoval Ti-zafírový fs laser (λ = 800 nm), s dĺžkou impulzu 500 ps, opakovacou frekvenciou 1,5 kHz a s preladiteľným výkonom. Ako referenčná vzorka pri meraniach účinného prierezu TPEF technikou bol použitý rodamín B (RhB). Na prípravu roztokov sa použil v prípade QBTZ-CN toluén a v prípade RhB metanol. Vzhľadom na isté odlišnosti uvedených meracích techník boli merania uskutočňované pri rozdielnych výkonoch laserového žiarenia a koncentráciách QBTZ-CN.

Výsledky a diskusia

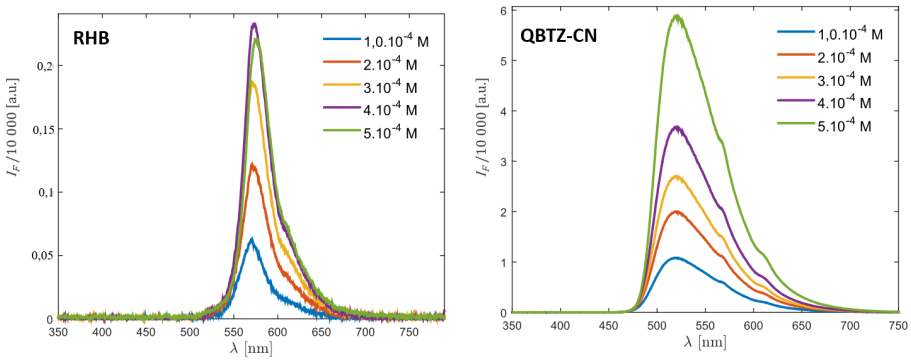


Obr. 1 Z-scan QBTZ-CN meraný pri rôznych výkonoch.

Technikou Z-scan sa pri použitých výkonoch laserového žiarenia od 2,5-6,5 mW stanovil σ_2 od 730-2294 GM (**Obr. 2**). Vzhľadom na pozorovanú tvarovú moduláciu signálov meraných pri vyšších výkonoch, môžu byť tieto stanovené hodnoty účinného prierezu zaťažené chybou, z dôvodu možnej prítomnosti iných optických parazitných javov [2] skresľujúcich namerané hodnoty.

V koncentračnom rozsahu od 8,6.10^{-4} – 2,1.10^{-3} M sa stanovený σ_2 pohyboval v rozmedzí 598-806 GM.

Fluorescenčnou TPEF technikou sa pri použitých výkonoch 20-50 mW stanovil σ_2 QBTZ-CN (c = 5.10^{-4} M) od 1200-1394 GM. Hodnoty účinného prierezu stanoveného v koncentračnom rozmedzí od 1.10^{-4} -5.10^{-4} M (P = 50 mW) sa pohybovali v rozmedzí 823-1202 GM (**Obr. 3)**.



Obr. 4 Dvojfotónové fluorescenčné spektrá merané pri rôznych koncentráciách.

Záver

Analýzou nameraných dát sa stanovili optimálne hodnoty σ_2 QBTZ- CN. Optimálna hodnota σ_2 získaná technikou Z-scan pri výkone lasera 2,5 mW a koncentrácii 2,1.10^{-3} M bola 806 GM. Optimálna hodnota σ_2 získaná TPEF technikou pri výkone lasera 50 mW a koncentrácii 2.10^{-4} M bola 928 GM.Stanovené hodnoty prostredníctvom obidvoch techník sú síce v rádovom súhlase, ale vzhľadom na skutočnosť, že technika Z-scan nedokáže úplne eliminovať absorpcie vyšších rádov, či prípadne iné zložitejšie absorpčné procesy, môžu byť zaťažené väčšou chybou. Aj z toho dôvodu považujeme optimálnu hodnotu účinného prierezu dvojfotónovej absorpcie QBTZ- CN získanú fluorescenčnou technikou za presnejšie určenú.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol za podpory grantov APVV-22-0345 a APVV-23-0083.

Literatúra

[1] Nociarová, J.; Osuský, P.; Rakovský, E.; Georgiou, D.; Polyzos, I.; Fakis, M.; Hrobárik, P. Org. Lett. **2021**, 3460-3465.

[2] Ajami, A.; Gruber, P.; Tromayer, M.; Husinsky,W.; Stampfl, J.; Liska, R. Opt. Matter. 47. **2015**, 524-529.

Teoretické štúdium štiepenia vybraných väzieb jednoduchých prírodných kumarínov

Veronika Vanková, Matej Uhliar

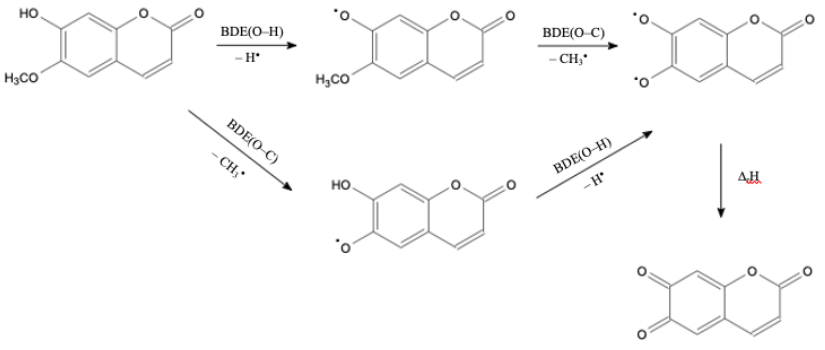
Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Oddelenie fyzikálnej chémie FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava

xvankova@stuba.sk

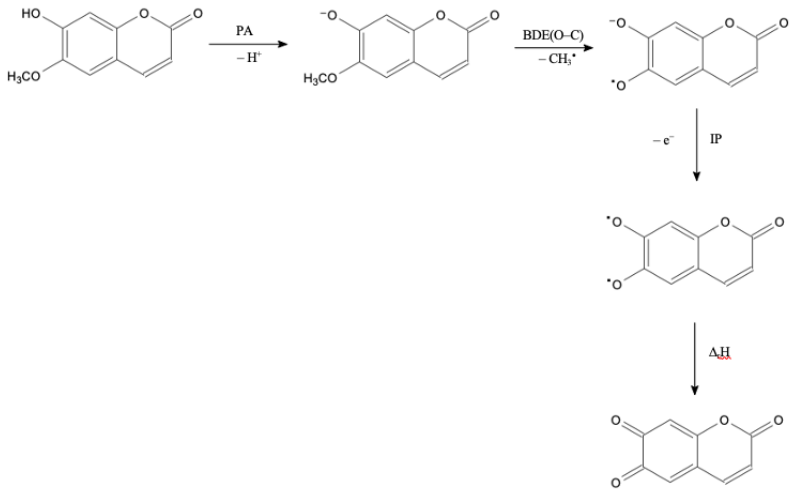
Kumaríny sú prirodzene sa vyskytujúce organické zlúčeniny so štruktúrou pozostávajúcou z benzénového a pyrónového kruhu. Tieto látky sú bežné v prírode, najmä v rastlinách, kde pôsobia ako ochrana proti škodcom a patogénom. Jednou z najvýznamnejších vlastností kumarínov je ich antioxidačná aktivita, ktorá im umožňuje zhášať voľné radikály a tým chrániť bunky pred poškodením. Okrem toho vykazujú aj protizápalové, antimikrobiálne a cytotoxické účinky, čo ich predurčuje na využitie v medicíne. Medzi najznámejšie kumaríny patrí warfarín, ktorý sa využíva ako liek na riedenie krvi, čím pomáha predchádzať vzniku krvných zrazenín. Na druhej strane, niektoré kumaríny môžu pri vyšších dávkach alebo dlhodobom pôsobení predstavovať riziko pre životné prostredie a zdravie niektorých organizmov. Preto je ich použitie, najmä v prípade pesticídnych derivátov, regulované kvôli potenciálnej toxicite [1, 2].

V oblasti teoretického výskumu látok sú veľmi užitočné kvantovochemické metódy, ktoré umožňujú získať aj informácie, ktoré zatiaľ nie sú experimentálne dostupné. Tieto metódy umožňujú detailné skúmanie štruktúry, termodynamiky a kinetiky pôsobenia antioxidantov v rôznych prostrediach. Ich účinok a dominantný mechanizmus pôsobenia výrazne ovplyvňuje prostredie [3].

Cieľom tejto práce je teoreticky preskúmať termochemické aspekty štiepania väzieb v štruktúrach jednoduchých kumarínov, ktoré môžu prispievať k ich antioxidačnému efektu, so zameraním na mechanizmus prenosu vodíka (HAT), mechanizmus straty protónu s následným uvoľnením elektrónu (SPLET) a v niektorých prípadoch aj na demetyláciu. Výpočty sme uskutočnili prostredníctvom metódy funkcionálu elektrónovej hustoty (DFT) M06-2X s bázou funkcií atómových orbitálov 6-311++G** a to v prostredí vákua ako aj vo vode. Efekt rozpúšťadla sme do výpočtov zahrnuli pomocou implictného modelu solvatácie.



Obr. 1 HAT mechanizmus a demetylácia pre molekulu skopoletínu



Obr. 2 SPLET mechanizmus pre molekulu skopoletínu

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou projektu VEGA 1/0461/21.

Literatúra

[1] Milenković, D. A., Dimić, D. S., Avdović, E. H., Amić, A. D., Dimitrić Marković, M., Marković, Z. S. Chem. Eng. Journal. **2020**, 395, 1385-8947.

[2] Kinghorn, A. D., Falk, H., Gibbons, S., Kobayashi, J. Springer, **2017**. ISBN 978-3-319-59541-2.

[3] Lukeš, V., Laurinc, V., Ilčin, M., Klein, E. Bratislava : Nakladateľstvo STU, **2011**. ISBN 978-80-227-3456-1.

3D tlačené elektródy v termoelektrochémii

Gregor Mydla[1], Eva Vaněčková[2], Zoltán Sándor[3], Ádám Kapdos[3], Soma Vesztergom[3], Viliam Kolivoška[2], Táňa Sebechlebská[1]

[1]Univerzita Komenského Bratislava, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, Slovenská Republika
[2]Ústav fyzikálnej chémie J. Heyrovského, Akadémia vied ČR, Dolejškova 2155/3, 18223 Praha, Česká Republika
[3]Univerzita Loránda Eötvöse v Budapešti , Katedra fyzikálnej chémie, Pázmány Péter Sétány 1/A, H–1117 Budapešť, Maďarsko

mydla8@uniba.sk

Úvod

Vďaka svojej versatilite pri výrobe a možnosti dizajnu na mieru našla 3D tlač množstvo aplikácií v chémii [1] a to aj pre elektrochemické aplikácie, napr. pri výrobe elektród [2]. Tá je dostupná vďaka kompozitným materiálom, ktoré okrem termoplastického materiálu obsahujú aj elektricky vodivú zložku najčastejšie tvorenú kovom s nízkou teplotou topenia [2], alebo jednou z mnohých alotropických modifikácií uhlíka ako grafén [3], uhlíkové nanorúrky [4] alebo uhlíková čerň [5]. V našej práci sme využili komerčne dostupný nevodivý filament z polypropylénu (PP) a elektricky vodivý kompozit z kyseliny polymliečnej a uhlíkovej černe (PLA/CB) na demonštrovanie funkčnosti 3D tlačenej elektródy a cely, pre elektrochemické merania v teplotnom rozsahu 25-70 °C.

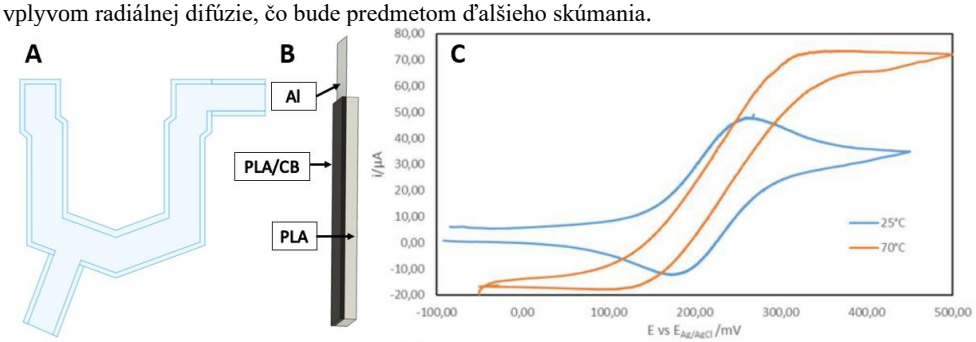
Experimentálna časť

Pracovné elektródy použité pri všetkých vykonaných meraniach sa skladali z troch častí: vodivá časť, vytlačená z kompozitu PLA/CB (výrobca Protoplant), kolektor pozostávajúci z tenkej vrstvy hliníka a nevodivá časť z PLA (výrobca Gembird). Termostatovateľná elektrochemická cela, v ktorej sa merania uskutočňovali, bola vyrobená z PP (výrobca Fiberology). Všetky výtlačky boli vytlačené na tlačiarni PRUSA i3 MK3 (Prusa Research a.s.), podľa modelov, vytvorených v programe Autodesk Fusion 360 (Autodesk Inc.) a sú zobrazené na Obr. 1A a 1B. Impedančné merania boli vykonávané pomocou generátora funkcií UNI-T UTG1010A a dvoch multimetrov UNI-T UT71B. Meraná impedancia sa získala ako pomer U_{rms}/I_{rms}. Merania cyklickej voltampérometrie boli realizované pomocou potenciostatu s trojelektródovým zapojením (vlastná výroba Univerzita Loránda Eötvöse).

Výsledky a diskusia

Pre každú použitú elektródu bol zmeraný odpor systému, ktorý sa pohyboval do maximálnej hodnoty 50 Ω pre celé teplotné rozmedzie od 25 °C do 70 °C. Hodnota impedancie sa získala pri frekvencii 55 kHz. Táto hodnota nevplýva signifikantne na separáciu píkov pri cyklickej voltampérometrii a preto ju v ďalších úvahách zanedbáme.
Výsledky meraní cyklickej voltampérometrie v 0,1 mM roztoku ferocénmetanolu v 0,25 M KCl pri polarizačnej rýchlosti 10 mV/s pre hraničné teploty sú uvedené na Obr. 1C. V celom teplotnom rozmedzí je dobrá zhoda experimentálnych a teoretických hodnôt katódového a anódového prúdu v maximách. Avšak separácia maxím (69 mV pri 25°C po 121 mV pri 70°C) pri jednotlivých

teplotách sa výrazne odlišuje od teoretických hodnôt (od 59 mV pri 25°C po 68 mV pri 70°C) hlavne pri vyšších teplotách. Navyše, ako je zjavné pri 70°C na obr. 1C, maximum píku je nevýrazné a prúd sa ustáli na limitnej hodnote. Tieto rozdiely sú pravdepodobne spôsobené vplyvom radiálnej difúzie, čo bude predmetom ďalšieho skúmania.



Obrázok 1: A: Model elektrochemickej termostatovateľnej cely, B: model pracovnej elektródy a C: záznam cyklických voltampérogramov pre 25 °C a 70 °C

Záver

Cieľom práce bolo potvrdenie využiteľnosti 3D tlačených elektród a aparatúry pre teplotne rozlíšené elektrochemické merania. Termostatovateľná cela s PP sa ukazuje ako stabilná. Správanie elektród pri rôznych teplotách vykazuje pri niektorých vlastnostiach odklon od ideálneho správania a bude predmetom ďalšieho skúmania. Následne sa systém využije napr. na stanovenie teploty denaturácie bielkovín, stanovenie difúznych koeficientov. Cieľ sme splnili a potvrdili funkčnosť aparatúry. Zároveň sme ukázali potrebu detailnejšieho skúmania vplyvu teploty na 3D tlačené materiály nie len pre elektrochemické využitie.

Poďakovanie

Táto publikácia bola vypracovaná s podporou projektu Fotofunkčné hybridné materiály organických luminofórov a nanočastíc vrstevnatých silikátov, kód: APVV-22-0150.

Literatúra

[1] Zhao, X.; Karakaya, C.; Qian, M.; Zou, R.; Zhang, W.; Lu, Z.; Maiti, D.; Samanta, A.; Wan, W.; Liu, X.; Tiplea, A.; Li, Y.; Cui, S.; Wang, C.; Lei, H.; Bankston, S.; Yilmaz, S.; Chen, J. G.; Ozcan, S. 3D Printing Synthesis of Catalysts. Mater. Today Sustain. **2024**, *26*, 100746.

[2] Vaneckova, E.; Bouša, M.; Sokolová, R.; Moreno Garcia, P.; Broekmann, P.; Shestivska, V.; Rathousky, J.; Gál, M.; Sebechlebská, T.; Kolivoska, V.. Copper electroplating of 3D printed composite electrodes. J. Electroanal. Chem. **2019**, 858, 113763.

[3] Browne, M. P.; Urbanova, V.; Plutnar, J.; Novotny, F.; Pumera, M. Inherent impurities in 3D-printed electrodes are responsible for catalysis towards water splitting. J. Mater. Chem. A. **2020**, 8, 1120-1126

[4] Vanecková, E.; Bousa, M.; Shestivska, V.; Kubista, J.; Moreno-García, P.; Broekmann, P.; Rahaman, M.; Zlámal, M.; Heyda, J.; Bernauer, M.; Sebechlebská, T.; Kolivoska, V. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on 3D Printed Electrodes. ChemElectroChem, **2021**, 8, 2137-2149

[5] Joao, A. F.; Castro, S. V. F.; Cardoso, R. M.; Gamela, R. R.; Rocha, D. P.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A. 3D printing pen using conductive filaments to fabricate affordable electrochemical sensors for trace metal monitoring. J. Electroanal. Chem. **2020**, 876, 114701.

Nejen elektrochemická studie DPIBF, nadějného kandidáta pro zvýšení účinnosti solárních článků

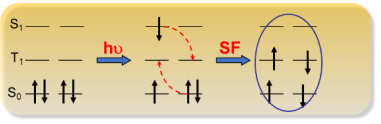
DAVID GABAJ[a], LUDMILA ŠIMKOVÁ[a], KAROL LUŠPAI[a,b], KAROLÍNA SALVADORI[a,c,d], JIŘÍ LUDVÍK[a]

a Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, b Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Fakulta chemickej a potravinárskej technologie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, c Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 160 00 Praha 6, Česká republika, d Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 2/135, 165 02 Praha 6 - Suchdol, Česká republika

gabaj.d.2014@gmail.com

Úvod

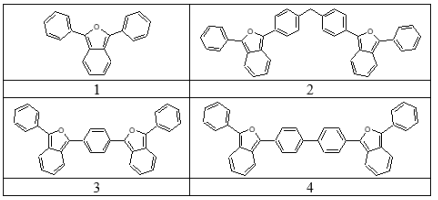
1,3–Difenylisobenzofurany (DPIBFs) jsou reaktivní dieny hojně používané u Dielsových-Alderových reakcí [1] nebo jako standardní reagenty pro stanovení singletového kyslíku. Molekuly DPIBFs však mohou sloužit i jako účinné chromofory s potenciální aplikací v solárních panelech. Organický fotovoltaický článek je založený na absorpci světla chromoforem. Po absorpci fotonu dojde k excitaci singletového elektronu, který následně deexcituje do tripletového stavu. Takto uvolněná energie zůstává nevyužita a ztratí se například ve formě tepla. Nicméně se ukazuje, že tuto disipovanou energii lze zužitkovat pomocí procesu singletového štěpení. V tomto případě dochází k vygenerování 2 elektronů místo jednoho [2,3] (Obr. 1), a tedy ke zvýšení efektivity přeměny energie elektromagnetického záření v elektrický proud. Požadavky singletového štěpení splňuje molekula DPIBF [4]. Pro její využití v solárním článku jsou klíčové její optické a redoxní vlastnosti. To však musí být dále spojeno s vhodným vzájemným uspořádáním redoxních center. Jako vysoce žádoucí se ukazuje blízký kontakt mezi redoxními centry ať už inter- nebo intramolekulární.



Obrázek 1 – Schéma singletového štěpení

Použité metody

V naší práci jsme se zaměřili na detailní vyhodnocení elektrochemických a spektroskopických vlastností DPIBF a srovnání s jeho dimerními analogy. (Obr. 2) K účelu této studie byly využity klasické elektrochemické metody (dc-polarografie, CV a RDE), optické techniky (UV-Vis-NIR) a jejich kombinace. Naměřená data byla podpořena kvantově chemickými výpočty. K získání vhledu do mechanismu přenosu prvního elektronu byla použita *in-situ* EPR spektroskopie. V neposlední řadě byla studována stabilita zkoumaných molekul pomocí UV-Vis, NMR a MS.



Obrázek 2 – Studované látky

Výsledky a diskuze

Pro DPIBF je typická dvouelektronová irreversibilní oxidace. Redukce probíhá dvěma kroky, přičemž zahrnuje jednoelektronový reversibilní krok spojený s tvorbou stabilního anion-radikálu, následovaný jednoelektronovým irreversibilním krokem. V případě spojení dvou monomerních jednotek v rámci jedné molekuly hraje výraznou roli vodivost můstku mezi redoxními centry. Pokud je spojení nevodivé (CH_2 můstek – látka 2), redoxní centra nekomunikují, což se projeví pouze zdvojnásobením proudu redox kroků. To vypovídá o nezávislém chování redoxních center.

Z pohledu možného použití se mnohem zajímavějšími ukazují dimery 3 a 4 s vodivým můstkem. V tomto případě redoxní centra navzájem komunikují, což se projevuje oddělenými redoxními kroky a významným posunem redoxních potenciálů. Zároveň se díky komunikaci rozdíl hladin HOMO-LUMO zmenší. S větší delokalizací elektronu v molekule souvisí zúžení EPR signálu pozorovaného anion-radikálu. Komunikace mezi redox centry je spojena s energetickou barierou, ve spektru se objevuje intervalence charge transfer pás v NIR oblasti. Ten nám ukazuje, jak velká energie je potřeba k přenosu elektronu z jednoho redoxního centra na druhé. Pro dimery 3 a 4 je také typický červený posun absorbance oproti DPIBF jak v elektroneutráním, tak v nabitém stavu.

Z důvodu možného použití DPIBFs v solárních článcích, bylo nezbytné zjistit jejich stabilitu. Z literatury [5] je známo, že molekula DPIBF reaguje s radikály kyslíku a řadou rozpouštědel při katalýze světlem. Proto jsme si ověřili, zda je chování dimerů podobné. Studovali jsme konkrétně rozklad látky 2 za přítomnosti kyslíku pomocí UV-Vis spektroskopie a cyklické voltametrie, přičemž jsme výsledný produkt rozkladu potvrdili pomocí hmotnostní spektrometrie.

Závěr

V rámci předkládané studie byly podrobně charakterizované redoxní a optické vlastnosti monomerního DPIBF spolu s jeho dimerními analogy. Výsledky ukazují, že v případě konjugovaných systémů společně redoxní centra dimerů částečně komunikují, tudíž je tam šance, že bude docházet k singletovému štěpení. Tato vlastnost se přitom jeví jako velmi slibná, protože se jedná o intramolekulární přenos energie, tudíž nevytváří takové nároky na uspořádanost vrstev molekul v aktivní vrstvě fotovoltaických článků.

Poděkování
Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 21-23261S a institucionální podpory RVO: 61388955.

Literatura

[1] Howard J. A., Mendenhall G. D. Can. J. Chem. **1975**, 53, 2199-2201.
[2] Smith, M. B.; Michl, J. Annu. Rev. Phys. Chem. **2013**, 64, 361-386.
[3] Smith, M. B.; Michl, J. Chem. Rev. **2010**, 110, 6891-6936.
[4] Michl, J. Chemické listy **2016**, 110, 365-370.
[5] Zhang, X.-F.; Li, X. J. Lumin. **2011**, 131, 2263-2266.

KVANTOVO-KRYŠTALOGRAFICKÁ CHARAKTERIZÁCIA ELEKTRÓNOVEJ ŠTRUKTÚRY KOMPLEXOV S INTERAKCIOU KOV-KOV

Tadeáš Fülöp, Lukáš Bučinský, Andrej Hlinčík

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Oddelenie chemickej fyziky, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xpobjecky@stuba.sk

Úvod

V modernej chémii si interakcia kov-kov získava veľkú pozornosť. Prvým impulzom bol objav komplexov ruténia a mangánu v zlúčeninách ako $Re_2(CO)_{10}$, resp. $Mn_2(CO)_{10}$. Znalosť veľkého množstva komplexov tohto typu postupne viedla k ich hlbšiemu štúdiu z hľadiska kvantovej chémie ako aj kryštalografie. Zároveň vo vzájomnom porovnaní teoretických hodnôt a experimentálnych výsledkov elektrónových štruktúr sledujeme dobrú zhodu a nájdené nezrovnalosti môžu pomôcť určiť systematické chyby a do budúcna zlepšiť oba prístupy[1].

Metodika – DFT výpočty

V našej práci sme sa zamerali na teoretické štúdium tzv. *paddle wheel* komplexu diméru monohydrátu octanu meďnatého [1,2], sumárny vzorec $[Cu_2(ac)_4(H_2O)_2]$ (Obrázok 1.), a to predovšetkým z hľadiska spomínanej interakcie kov-kov, v našom prípade teda meď-meď, v súvislosti so spinovým stavom. Na úrovni DFT a bázy atómových orbitálov (AO) sme opísali energetické preferencie spinových stavov v programovom balíku Gaussian16 a to tak, že sme pre tri kombinácie funkcionálu a bázy AO, konkrétne BLYP/def2-SVP, B3LYP/def2-SVP a BLYP/def2-TZVPP, určili preferovaný spinový stav pre uvažované hodnoty spinovej multiplicity rovnej trom, jednej a rovnú jednej v tzv. zlomenej symetrii.

Na výpočet teoretických štruktúrnych faktorov na základe experimentálnej sady sme použili programový balík Tonto pre maximálne rozlíšenie stl = 1,29 A^{-1} za použitia Stewartovej metódy na zahrnutie teplotného pohybu.

Ďalej sme sa zamerali na väzby medi s jednotlivými ligandmi, t. j. medi s kyslíkom acetátovej skupiny a medi s kyslíkom vody. Charakterizáciu jednotlivých väzieb sme vykonali pomocou QTAIM analýzy a Mullikenovej populačnej analýzy. QTAIM analýzu sme vykonali v programe AIMAll podobne pre výsledky všetkých výpočtových metód a uvažovaných spinových multiplicít. Ako vstupné súbory sme použili formátované check-point súbory z programu Gaussian16.

Na získanie d-populácii sme použili program Orca 5.0.

Metodika – Vypresňovanie multipolárneho modelu

Metódou multipolárneho modelu (MM) sme sa pokúsili o prenos informácií z kvantovej chémie do kryštalografie. Vygenerované teoretické hodnoty štruktúrnych faktorov, ktoré sme použili ako vstup do multipolárneho vypresnenia v programe XD. Ako prvý sme vypresnili škálovací faktor a polohy spolu s teplotnými parametrami jednotlivých atómov. Výsledky boli použité na spresnenie škálovacích parametrov kappa, ďalej monopólov až kvadrupólov, nakoniec opäť monopólov, resp. všetkých parametrov súčasne. Nakoniec nasledovala QTAIM integrácia cez celý priestor, získanie d-populácií, máp elektrónovej hustoty a laplaciánu, distribúcia chýb a pod., ktoré však parametre MM nemenili. Pre takto získanú elektrónovú hustotu sme porovnali štatistické rozdiely v referenčných

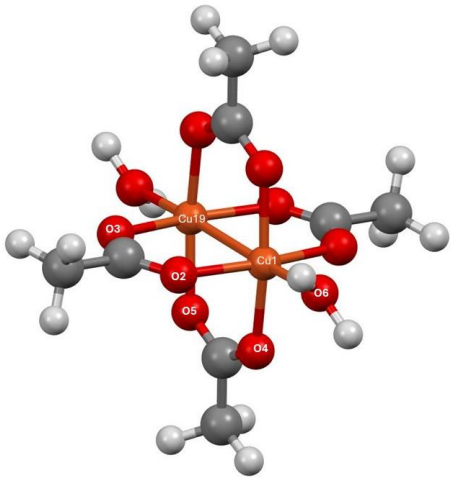
a MM štruktúrnych faktoroch, ako aj výsledky QTAIM analýzy, topológie elektrónovej štruktúry a d-populácie na atóme medi z DFT výpočtu a MM vypresnenia.

Záver

V rámci našej práce sme vybranými výpočtovými metódami, t. j. kombináciou funkcionálu a bázy atómových orbitálov určili preferovaný spinový stav so spinovou multiplicitou rovnou jednej v tzv. zlomenej symetrii. V relatívnych hodnotách energie sme získali rovnaké poradie preferencie energeticky preferovaných stavov pre všetky metódy DFT, pričom sme sledovali väčší vplyv voľby funkcionálu ako kvality bázy.

QTAIM analýza umožnila detailný opis skúmaných väzieb. Výsledky potvrdili existenciu interakcie medzi atómami medi, nie však ich chemickú väzbu, ďalej potvrdili koordinačný charakter väzieb medi s kyslíkom acetátovej skupiny a vody.

V rámci metódy MM sme zistili, že zvyšková hustota nevykazuje žiadne výrazné odchýlky a polohy atómov sú v mape zvyškovej hustoty nerozlíšiteľné. Pri teplotných faktoroch sledujeme až desaťnásobnú zmenu. Podobne u nediagonálnych členov teplotného faktora sledujeme výraznú zmenu. Tá je pravdepodobne ovplyvnená súčasným vypresňovaním polôh vodíkov. Deformačná hustota vykazuje značné rozdiely, na rozdiel od mapy laplaciánu pre metódy MM a BLYP/def2-SVP. Získané d-populácie sú rovnaké pre obe metódy.



Obrázok 1. Vizualizácia molekulovej štruktúry komplexu octanu meďnatého s číselným označením vybraných atómov (meď oranžová, kyslík červená, uhlík šedá a vodík biela farba)

Literatúra

[1] Malček M., Vénosová B., Puškárová I., Kožíšek J., Gall M., Bučinský L. J Comput Chem. **2020**, 41,698–714.

[2] Herich P., Bučinský L., Breza M., Gall M., Fronc M., Petříček V. Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater. **2018**,74,681–692.

[3] Hlinčík A., Fülöp T., Herich P., Kožíšek J., Lušpai K., Bučinský L. *v príprave*

Influence of plasma treated water on the plant growth and vitality

Tomáš Vozár[(1,*)], Ludmila Čechová[(1,2)], Kristína Trebulová[(1)], Vojtěch Enev[(1)], František Krčma[(1)], Zdenka Kozáková[(1)]

(1) Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118/464, 612 00 Brno, Czech Republic
(2) Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Purkyňova 123, 621 00 Brno, Czech Republic

Tomas.Vozar1@vut.cz

Introduction

The main element of plant nutrition is nitrogen. Major source of the inorganic nitrogen taken up by the roots of plants is nitrate. Sources of nitrate are generally derived from inorganic minerals by a high energy-consuming and not verry environmentally friendly chemical process. That results to higher prices of fertilizers [1]. This means that there is a need of finding new alternative ways of preparing fertilizers. The plasma activated water (PAW) provides an alternative opportunity for nitrogen supply to plants by fixing the nitrogen available in the air into the water using plasma. The treatment of water with plasma produces a mixture of nitrate, nitrite, and hydrogen peroxide as its major constituents [2].

Experiment

Radish (*Raphanus sativus*) plants were grown in pots filled with soil for 30 days. Plants were treated by plasma activated water prepared by the pin-hole electrode generating plasma directly in liquids with synthetic air flowing into the discharge (Figure 1). The pots were divided to 4 variants based on the PAW application: PAW prepared from distilled water (PAW DW), PAW prepared from tap water (PAW TW), foliar application of PAW on leaves and watered by tap water (PAW F) and a control group watered by tap water (TW). Concentration of nitrate, nitrite and hydrogen peroxide in PAW was determined colorimetrically using the UV-VIS spectrometry.

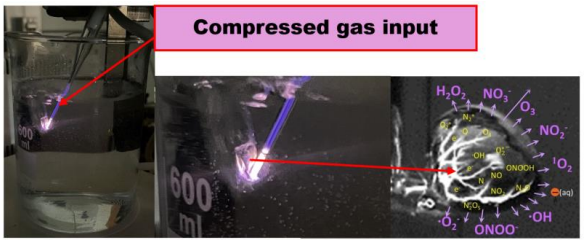


Figure 1. Plasma activated water preparation [3]

Results and disscusion

Obtained results are indicating an enhancement of the growth of plant fresh matter weight in all variants treated by plasma activated water compared to the control group (TW). Comparing the variants treated by PAW, it was found that PAW F variant had more fresh matter weight than the other variants (PAW DW and PAW TW). Determination of dry matter weight has shown that PAW F induced higher content of dry matter compared to other variants. Generally, PAW has high

nitrate, nitrite and hydrogen peroxide content which can affect overall vitality of plants. Vitality of the plants was determined by chlorophyll fluorescence. The principle of the method is based on measurement of the activity of the photosystem II (PSII). Fluorescence measurement results have shown inhibition of photosynthesis activity by the plants treated with PAW compared to the control group (TW), which means that the treatment of plants with PAW lowers the overall vitality. Elemental analysis was used to determine content of nitrogen in leaves and roots of the plants. Using PAW TW to water the plants led to higher content of nitrogen accumulated in both aboveground and underground parts of the plant compared to other variants.

Conclusion

Overall, obtained results are showing a promising alternative source of nitrogen in PAW which is prepared by a more environmentally friendly way than inorganic fertilizers.

References

[1] Punith, N.; Harsha, R.; Lakshminarayana, R.; Hemanth, M.; Anand, M. S.; Dasappa, S. Plasma Activated Water Generation and its Application in Agriculture. *Advanced Materials Letters* **2019**, *10* (10), 700–704. https://doi.org/10.5185/amlett.2019.0042.

[2] Ruamrungsri, S.; Sawangrat, C.; Panjama, K.; Sojithamporn, P.; Jaipinta, S.; Srisuwan, W.; Intanoo, M.; Inkham, C.; Thanapornpoonpong, S.-N. Effects of using Plasma-Activated water as a nitrate source on the growth and nutritional quality of hydroponically grown green oak lettuces. *Horticulturae* **2023**, *9* (2), 248. https://doi.org/10.3390/horticulturae9020248.

[3] Mai-Prochnow, A.; Zhou, R.; Zhang, T.; Ostrikov, K.; Mugunthan, S.; Rice, S. A.; Cullen, P. J. Interactions of plasma-activated water with biofilms: inactivation, dispersal effects and mechanisms of action. *Npj Biofilms and Microbiomes* **2021**, *7* (1). https://doi.org/10.1038/s41522-020-00180-6.

Štúdium mechanizmu reakcie fenylacetylénu s benzylazidom katalyzovanej meďnatým komplexom

Martin Hrubják

Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xhrubjakm@stuba.sk

Úvod

Cykloadícia azidov a terminálnych alkínov s využitím komplexu medi ako katalyzátora je známa už viac ako 20 rokov [1-3]. Napriek tomu je mechanizmus tejto reakcie nepreskúmaný do posledného detailu. Súčasťou tejto štúdie je preskúmanie spomínaného mechanizmu s dôrazom na viaceré aspekty, ktoré neboli v minulosti prezentované. Štúdia sa opiera o kvantovo-chemické výpočty a vzájomné porovnávanie semi-empirickej metódy GFN2-xTB programového balíka xTB [4, 5] s metódou B3LYP programového balíka Gaussián16 [6]. Hlavnými kritériami porovnávaní boli vzájomné podobnosti výsledkov a časová náročnosť výpočtov.

Výpočtové detaily

Optimalizácia geometrií bola vykonaná pomocou metódy GFN2-xTB programového balíka xTB a na B3LYP teoretickej úrovni použitím bázy def2-TZVP [7, 8] v programovom balíku Gaussian16. V rámci kvantovo-chemických výpočtov sme optimalizovali geometrie molekúl fenylacetylénu a benzylazidu s implicitným modelom rozpúšťadla acetonitrilu. Následne boli geometrie upravené a vložené ku komplexu medi, tak aby mohla vzniknúť päťčlánková štruktúra podobná 1-2-3-triazolu. Zároveň boli porovnávané energie po optimalizácii medzi použitými metódami ako aj samotné geometrie.

Výsledky a diskusia

Z výsledkov sa dá poukázať na to, že aj keď výsledky získané pomocou metód GFN2-xTB a B3LYP nie sú identické, sú podobné vo väčšine prípadov. Metóda GFN2-xTB je síce výpočtovo a časovo menej náročná, nie je však schopná úplne nahradiť metódu B3LYP. Pomocou metódy GFN2-xTB sme získali dôležité medziprodukty, ktoré sme následne potvrdili aj pomocou metódy B3LYP. Naším cieľom je na základe získaných výsledkov pochopiť študovaný reakčný mechanizmus. V ďalšj časti našej práce sa budeme venovať deprotonácii terminálneho alkínu ako aj významu meďnatého komplexu v reakčnom mechanizme.

Záver

CuAAC reakcie by mohli výrazne pomôcť pri syntézach organických látok, avšak ich doteraz neznámy mechanizmus bráni v cielenom zefektívnení daného chemického procesu. Aktuálne publikované mechanizmy sú iba návrhy, a preskúmané sú len čiastkové kroky. Cieľom tejto štúdie je riešenie a hľadanie krokov mechanizmu CuAAC reakcií. V rámci študovaného mechanizmu je potrebné riešiť problémy s kľúčovými súčasťami reakcie ako je deprotonácia alkínovej skupiny a stérické bránenie viazania sa molekúl na komplex.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou APVV pre projekt APVV-23-0195, APVV-20-0213 a VEGA 1/0175/23.

Literatúra

[1] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; et al. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective „Ligation“ of Azides and Terminal Alkyness. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2002**, vol. 41, iss. 14, p. 2596-2599
[2] Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; et al. Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates. *Journal of the American Chemical Society*. **2005**, vol. 127, iss. 1, p. 210-216
[3] Nolte, C.; Mayer, P.; Straub, B. Isolation of copper(I) triazolide: A „click“ intermediate. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2007**, vol. 46, iss. 12, p. 2101-2013
[4] Bannwarth, C.; Caldeweyher, E.; Ehlert, S.; et al. Extended tight-binding quantum chemistry methods. *WIREs Comput. Mol. Sci*. **2021**, vol. 11, iss. 2
[5] Bannwarth, C.; Ehlert, S.; Grimme, S. GFN2-xTB - An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *J. Chem. Theory Comput*. **2019**, vol. 15, iss. 3, p. 1652-1671
[6] Frisch, M.J; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian16 Revision C.01 **2016**.
[7] McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, *Z* =11–18. *J. Chem. Phys*. **1980**, vol. 72, iss. 10, p. 5639-5648
[8] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; et al. Self-consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys*. **1980**, vol. 72, iss. 1, p. 650-654.

Mixed metal oxides as catalysts for preparation of higher alcohols from ethanol

Petr Buriánek, Martin Hájek

University of Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2

petr.burianek@student.upce.cz

Introduction

Higher alcohols are industrially important chemicals – they are used, for example, as solvents, plasticisers, and lubricants and could be used as fuel additives[1]. Their production from renewable resources is desirable for sustainable development. One such resource is ethanol, which is currently being produced in large quantities due to its use as a fuel additive. Its transformation to higher alcohols via the Guerbet reaction, a sequence of 4 reactions, is possible using mixed metal oxide catalysts. The development of such catalysts and the characterisation of their properties is the main focus of this work.

Experimental section

Mixed oxides of Li, Ni, and Al with different molar ratios of metals were synthesised by coprecipitation of a precursor (a layered double hydroxide) under alkaline conditions and subsequent filtration, drying, and calcination. The oxides were labelled according to the Li:Ni:Al molar ratio used in their synthesis.

The obtained oxides were studied using various analytical methods. The metal content was determined by ICP-MS, the acid-base properties were investigated using temperature programmed desorption, the reducibility was evaluated using temperature programmed reduction, and the textural properties, such as specific surface area, were assessed using nitrogen adsorption at 77 K. The structure of some samples was inspected using X-ray diffraction.

In the end, catalytic tests were carried out in a small continuous-flow fixed-bed reactor at 10 MPa and 300, 350, and 400 °C. The ethanol flow rate was 9 g/h per 2 g of catalyst (WHSV = 4.5 h^{-1}). The samples tested were two "reference" catalysts: Al_2O_3, Li-Al (0.1:1), and one "complete" catalyst, Li-Ni-Al (3:0.25:1), containing all the metals. The products were separated and analysed using a gas chromatograph with a flame ionisation detector. Ethanol conversion ($X_{\%}$) and product selectivities ($S_{\%}$) were calculated.

Results and discussion

The results of catalyst characterisation (Table 1) clearly show that all the metals were successfully incorporated into the final oxide. Basicity increased with lithium content, as expected. The introduction of Ni into the oxide generally increased both acidity and basicity, which is convenient, as both are required for the Guerbet reaction. The specific surface area of the samples ranged from 90 to 150 m^2/g, which is acceptable but could be improved.

Table 1. Determined properties of the prepared oxides

oxide	molar ratio of metals	c_A[a]	c_B[b]	S_{BET}[c]
	–	μmol/g	μmol/g	m^2/g
Al_2O_3	–	302	62	143
Li-Al (0.1:1)	0.07:1	287	85	155
Li-Al (3:1)	0.51:1	162	170	90
Li-Ni-Al (3:0.05:1)	0.44:0.05:1	377	393	152
Li-Ni-Al (3:0.25:1)	0.36:0.22:1	443	303	147
Li-Ni-Al (3:0.75:1)	0.30:0.57:1	268	180	107

[a]Concentration of acidic sites (μmol of acidic sites per gram of catalyst). [b]Concentration of basic sites. [c]Specific surface area calculated by the BET method (Brunauer–Emmett–Teller).

The results of the catalytic tests (Table 2) were influenced by the catalysts' properties and temperature. Ethanol's reactivity increased with temperature, and so did its conversion. All catalysts were already considerably active at 350 °C when the ethanol conversion exceeded 70 %. The reference catalysts Al_2O_3 and Li-Al (0.1:1) were mostly acidic and, therefore, produced diethyl ether (at 300 and 350 °C) and ethylene (at 400 °C) through dehydration. The complete catalyst Li-Ni-Al (3:0.25:1) produced the desired higher alcohols, mainly butan-1-ol, with selectivity ranging from 3 to 22 %, which can be attributed to its favourable acid-base and redox properties. This catalyst also achieved a slightly higher ethanol conversion than the other catalysts at 300 and 350 °C.

Table 2. Results of the catalytic tests (selected liquid-phase products)

catalyst (reduced form)	substance	$X_{\%}$, $S_{\%}$, %		
		300 °C	350 °C	400 °C
Al_2O_3	ethanol	40	73	77
	diethyl ether	74	66	25
Li-Al (0.1:1)	ethanol	24	75	85
	diethyl ether	89	58	3
Li-Ni-Al (3:0.25:1)	ethanol	56	79	76
	acetaldehyde	10	6	4
	butan-1-ol	22	12	3

Conclusion

Mixed metal oxides of Li, Ni, and Al were synthesised and their properties were summarised. These materials were used as catalysts in the Guerbet reaction. In the case of the Li-Ni-Al (3:0.25:1) catalyst, the desired higher alcohols were produced – namely butan-1-ol with a selectivity of 22 % at 300 °C. Even though this catalyst's properties were favourable, there is still room for improvement.

Acknowledgements
This work was supported by the University of Pardubice, Czech Republic, project SGS_2023_008.

Literature

(1) Jin, C.; Yao, M.; Liu, H.; Lee, C. F.; Ji, J. Progress in the Production and Application of n-Butanol as a Biofuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15* (8), 4080–4106. https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.06.001.

ADSORPCIA VODÍKA NA UHLÍKATÝCH NANOMATERIÁLOCH

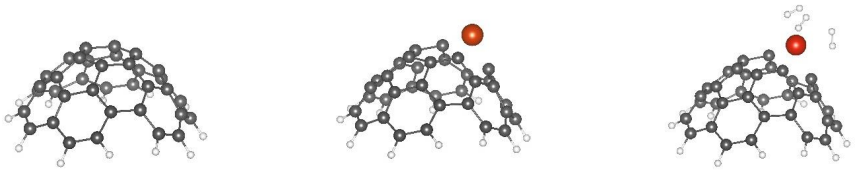
Ondrej Tkáč, Michal Malček

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

tkacondro@gmail.com

Závislosť na fosílnych palivách predstavuje zásadnú prekážku pre dlhodobo udržateľný rozvoj, pričom zároveň prispieva k neustálemu zvyšovaniu emisií skleníkových plynov a postupnému zhoršovaniu stavu životného prostredia. Využitie vodíka ako alternatívneho zdroja energie by mohlo výrazne prispieť k zlepšeniu tejto situácie. Avšak, efektívne uskladnenie vodíka je stále technickou prekážkou, ktorá obmedzuje jeho široké uplatnenie. V súčasnosti existuje niekoľko sľubných návrhov na riešenie tejto problematiky. Jednou z perspektívnych metód je napríklad využitie kovových organických štruktúr (MOF) alebo kvapalných organických nosičov vodíka (LOHC).

Adsorpcia vodíka na chemicky modifikované uhlíkaté nanomateriály sa tiež javí ako vhodná alternatíva. Modifikáciou takýchto nanomateriálov prostredníctvom dopovania alebo dekorovania rôznymi heteroatómami sa zvyšuje ich kapacita na uchovávanie vodíka. Z tohto dôvodu sme sa v rámci predkladanej práce zamerali na štúdium adsorpcie molekúl H_2 na povrch vybraných polyaromatických uhľovodíkov (C_{24}, C_{20}, C_{36}) dopovaných jedným atómom z trojice prechodných prvkov – Sc, Ti, V.[1] Použitím pokročilých metód počítačovej chémie sme uskutočnili optimalizácie geometrií a výpočty parametrov týchto systémov na úrovni DFT, na základe čoho sme určili ich najstabilnejšie spinové stavy. Zistili sme, že je energeticky najvýhodnejšie, pokiaľ sa tieto systémy nachádzajú v nízkospinovom stave. Pre praktické účely sa na základe vypočítaných hodnôt dĺžok väzieb kov – vodík, energetických parametrov ako aj parametrov QTAIM analýzy ako najperspektívnejšie zo skúmaných systémov javia Ti a V dopované systémy, ktoré boli schopné adsorpcie najväčšieho počtu molekúl H_2 na jeden atóm kovu (Ti alebo V). Skutočnosť, že molekuly H_2 sú schopné adsorbovať sa na takto modifikované materiály potvrdzujú aj hodnoty ich adsorpčných energií, ktoré sú približne 20 kJ mol^{-1}.[1]



C_{36} C_{36} + V C_{36} + V + $3H_2$

Obr. 1 Geometrie vybraných študovaných systémov zoptimalizované metódou B3LYP-GD3/6--311G**. Farby atómov: C – sivá, H – biela, V – červená.

Ďalším problémom pri príprave takýchto modifikovaných systémov je tendencia kovov vytvárať nano-klastre na študovaných povrchoch.[2] Preto sme sa v ďalšom štúdiu zamerali na štúdium väčších

modelových štruktúr (C_{36} a C_{54}), ktoré boli modifikované dekorovaním viacerými (2 – 4) atómami Sc, Ti a V. Prítomnosť väčšieho počtu atómov kovov predstavuje väčší počet aktívnych centier schopných adsorpcie molekúl H_2, čo vedie k zvýšeniu adsorpčnej kapacity daných materiálov.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou projektu VEGA 1/0324/24.

Literatúra

[1] Malček, M.; Sredojević, D. N.; Tkáč, O.; Bucinsky, L. Effect of Surface Curvature on the Hydrogen Storage Capacity of the Sc-, Ti-, and V-Doped Graphene Surfaces: Theoretical Study. *Diam Relat Mater*, **2023**, *139*, 110335.

[2] Montejo-Alvaro, F.; Alfaro-López, H. M.; Salinas-Juárez, M. G.; Rojas-Chávez, H.; Peralta-González, M. S.; Mondaca-Espinoza, F. J.; Cruz-Martínez, H. Metal Clusters/Modified Graphene Composites with Enhanced CO Adsorption: A Density Functional Theory Approach. *Journal of Nanoparticle Research*, **2022**, *25* (1), 11.

SELEKTÍVNA IZOLÁCIA BIOMARKEROV POMOCOU MIKROČASTÍC MODIFIKOVANÝCH ŠPECIFICKÝMI OLIGONUKLEOTIDMI.

Viktória Štefancová*, Lucia Uhelská*,
Petra Babiaková, Veronika Némethová, Filip Rázga

Selecta Biotech SE, Istrijská 6094/20, 841 07 Bratislava

xstefancovav@stuba.sk
** autori s rovnocenným príspevkom*

Úvod

Analýza klinicky relevantných biomarkerov je v mnohých ohľadoch kritická, nakoľko má priamy dopad nielen na stanovenie a potvrdenie diagnózy, ale i na stanovenie prognózy daného ochorenia [1,2]. Azda najmarkantnejšia je u onkologických ochorení, ktoré sú zo svojej podstaty častokrát vysoko heterogénne, dynamicky sa meniace a rýchlo progredujúce, a preto je dôležitá ich včasná diagnostika. Jednou z diagnóz, u ktorej bol identifikovaný a validovaný špecifický biomarker pre klinické hodnotenie pacienta je chronická myeloidná leukémia (CML).

CML je klonálne myeloproliferatívne ochorenie, z genetického hľadiska úzko spojené s recipročnou translokáciou medzi chromozómami 9 a 22, čo má za následok vznik chimérického fúzneho *BCR-ABL1* onkogénu. Ten sa následne prepisuje do fúznej *BCR-ABL1* mRNA, ktorá sa prekladá do BCR-ABL1 onkoproteínu [3,4]. Pre potreby klinickej diagnostiky CML sa však v praxi nemonitoruje prítomnosť samotného onkoproteínu, ale prítomnosť a množstvo fúznej *BCR-ABL1* mRNA, ktorá predstavuje templát pre jeho syntézu [5].

Analýza prítomnosti a množstva *BCR-ABL1* mRNA sa uskutočňuje pomocou metodiky využívajúcej polymerázovú reťazovú reakciu s monitorovaním v reálnom čase (RT-qPCR). Ako vstupný materiál pre RT-qPCR analýzu sa štandardne používa celková RNA, avšak konkrétna klinicky relevantná *BCR-ABL1* mRNA predstavuje len zanedbateľnú frakciu celkovej RNA, čo v konečnom dôsledku znamená, že materiál vstupujúci do RT-qPCR analýzy je značne nariedený [6]. Súčasný stav techniky tak otvára priestor pre nové metodické postupy, ktoré by umožnili cielenú izoláciu konkrétnych biomarkerov v purifikovanej podobe bez prítomnosti klinicky nerelevantných molekúl. Táto práca takýto izolačný postup prináša.

Experimentálna časť

Originálny izolačný postup popísaný v tejto práci je založený na účelovej modifikácii povrchu mikročastíc SiO_2 sondou s názvom ASP210. ASP210 je vysoko-špecifický terapuetický oligonukleotid vyvinutý pre selektívnu inhibíciu *BCR-ABL1* mRNA. Keďže predpokladom účinku ASP210 je jeho schopnosť špecificky a stabilne sa naviazať na cieľovú mRNA, všetky termodynamické aspekty tejto väzby sa účelovo využili pre potreby predkladaného izolačného postupu, v ktorom sa najprv biotínom funkcionalizovaná ASP210 sonda nechala naviazať na biomarker, a následne sa takto vytvorený duplex izoloval prostredníctvom väzby na streptavidínom modifikovaný povrch mikročastice.

Robustnosť popísaného izolačného postupu bola testovaná na vzorkách z rôznych vstupných materiálov od modelových roztokov z kontrolovaného prostredia až po reálne vzorky z praxe.

Výsledky a diskusia

Pilotné experimenty nového izolačného postupu, ktoré predstavovali izoláciu biomarkeru z roztoku samotného biomarkeru, dosahovali účinnosť >80%. Ďalšie experimenty izolácie biomarkeru z modelovej zmesi molekúl a z cDNA tiež dosahovali dostatočne vysoké výťažnosti, >70% pre modelovú zmes a 45-60% pre cDNA, pričom výsledky pri izolácii z cDNA sa mierne líšili vzhľadom na primer použitý na jej prepis.

V každom prípade, uvedený nový izolačný postup opísaný v tejto práci umožňuje efektívnu izoláciu biomarkeru, čo by mohlo aj pri najnižšom dosiahnutom čiastkovom výsledku izolácie ~20% stále predstavovať výrazné, ~10 000-násobné, zvýšenie citlivosti nadväzujúcich diagnostických analýz oproti súčasným postupom využívajúcim ako vstupný materiál celkovú RNA.

Záver

Táto práca priniesla výsledky, ktoré potvrdzujú uskutočniteľnosť originálneho izolačného prístupu, zameraného na získanie klinicky relevantného biomarkeru, zbaveného nežiaducich, klinicky nepodstatných molekúl. Experimenty realizované v rámci tejto práce ukázali, že prítomnosť ani množstvo ďalších molekúl v počiatočnom materiáli zásadne neovplyvňujú efektivitu uvedeného postupu. Opísaný izolačný postup umožňuje transfer biomarkeru z pôvodnej vzorky do purifikovaného a zakoncentrovaného eluátu, vhodného na následnú diagnostickú analýzu.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV-15-0215, APVV-19-0070 a grantom VEGA č. 1/0069/20.

Literatúra

[1] CALIFF RM. Biomarker definitions and their applications. *Exp Biol Med*. **2018**; 243(3), 213-221.

[2] MAYEUX R. Biomarkers: potential uses and limitations. *NeuroRx*. **2004**; 1(2), 182-188.

[3] CARELLA AM, DALEY GQ, EAVES CJ, GOLDMAN JM, HEHLMANN R, editors. Chronic myeloid leukemia: biology and treatment. **2001**; London: Martin Dunitz, 73-100.

[4] DEININGER MW, GOLDMAN JM, MELO JV. The molecular biology of chronic myeloid leukemia. *Blood*. **2000**; 96(10), 3343-3356.

[5] LUU MH, PRESS RD. BCR-ABL PCR testing in chronic myelogenous leukemia: molecular diagnosis for targeted cancer therapy and monitoring. Expert Rev Mol Diagn. **2013**; 13(7), 749-762.

[6] MOCELLIN S, ROSSI CR, PILATI P, NITTI D, MARINCOLA FM. Quantitative real-time PCR: a powerful ally in cancer research. *Trends Mol Med*. **2003**; 9(5), 189-195.

[7] RAZGA F, NEMETHOVA V. Selective Therapeutic Intervention: A Challenge against Off-Target Effects. *Trends Mol Med*. **2017**; 23(8), 671-674.

[8] NEMETHOVA V, RAZGA F. Chronic myelogenous leukemia on target. *Cancer Med*. **2018**; 7(7), 3406-3410.

Chemické a biochemické inžinierstvo

Využitie vodíka ako nízkoemisného paliva v rafinérskom a metalurgickom priemysle

Daniela Dúbravská, Miroslav Variny

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9 812 37 Bratislava, Slovenská republika

xdubravska@stuba.sk

Úvod

V dnešnej dobe ľudstvo čelí mnohým problémom, jedným z nich je globálne otepľovanie. Za 15 % globálnych emisií je zodpovedný oceliarsky, cementársky a chemický priemysel [1]. Vodíková energia sa javí ako alternatíva k zemnému plynu využívanému v spaľovacích procesoch v týchto, ale aj iných odvetviach priemyslu. V tejto práci sa budeme zaoberať využitím vodíka v rafinérskom a metalurgickom priemysle.

Vodík má v porovnaní so zemným plynom, ktorý sa v súčasnosti v spaľovacích procesoch využíva, vyššiu adiabatickú teplotu horenia (vodík – 2455 K, zemný plyn – 2210 K) a vyššiu rýchlosť horenia (vodík – 1,7 m/s, zemný plyn – 0,4 m/s) [2]. Z týchto vlastností vodíka vyplýva, že horáky, ktoré sa momentálne využívajú na spaľovanie zemného plynu, by v prípade spaľovania vodíka bolo potrebné upraviť, prípadne vymeniť [2].

Podľa spôsobu výroby rozdeľujeme vodík na sivý, modrý a zelený. Sivý vodík sa vyrába parným reformingom zemného plynu, pri ktorom sa produkuje značné množstvo oxidu uhličitého. Modrý vodík vzniká, tak isto ako sivý, parným reformingom, ale emisie CO_2 sú po uvoľnení zachytené a skladované. Zelený vodík je najekologickejší, keďže sa vyrába elektrolýzou pomocou energií z obnoviteľných zdrojov, a preto pri jeho výrobe vznikajú takmer nulové emisie. Nevýhodou je, že jeho výroba je finančne náročnejšia [3].

Momentálne je cca 90 % využívaného vodíka sivý vodík, ktorý nie je ekologicky najvýhodnejší [3]. Ak by sme chceli dosiahnuť uhlíkovú neutralitu, riešením by bol prechod na zelený vodík. Cieľom by bolo nahradenie tak sivého vodíka, ako aj fosílnych palív v procesoch s extrémne vysokou teplotou (nad 1000°C) a v iných vysoko energeticky náročných procesoch zeleným vodíkom [1].

Vodík sa okrem dopravy využíva aj v priemysle, napríklad na výrobu polymérov, amoniaku, metanolu, výbušnín alebo v potravinárstve na stužovanie tukov pri výrobe margarínov [4]. Taktiež je často využívaný ako chemická surovina, reaktant na odstraňovanie nečistôt alebo ako palivo [1].

Na rozdiel od solárnej alebo veternej energie je vodík ľahšie skladovateľný. Dá sa skladovať v kovoch vzácnych zemín, v podobe vodíkových zlúčenín, v skvapalnenej alebo plynnej forme. V plynnej forme sa najčastejšie uskladňuje v tlakových valcových nádobách. V kvapalnej forme je skladovanie náročnejšie, pretože na to, aby zostal vodík kvapalný, musí byť skladovaný pri teplote -252,76 °C. Tento typ skladovania má vysoké energetické nároky, ale aj nároky na materiál. Ďalším spôsobom skladovania je viazanie vodíka vo forme hydridov kovov. Tieto kovy sú schopné opakovaného plnenia a vyprázdnenia, pri nízkych teplotách dokážu absorbovať vodík (exotermicky) a vedia ho desorbovať po dodaní tepla [5].

Jedným z hlavných problémov spaľovania vodíka je zvýšená tvorba NOx (oxidy dusíka), ktorá je zapríčinená zvýšenou teplotou horenia oproti zemnému plynu [2]. Tento problém sa dá riešiť metódou FGR („flue gas recirculation“ – recirkulácia spalín) alebo riedením spaľovacieho vzduchu inertnými plynmi, ako napríklad dusíkom alebo vodnou parou, čo má za dôsledok zníženie teploty plameňa [6]. Momentálne konštruované horáky sú schopné spaľovať zmesi zemného plynu a vodíka, obsahujúce

najčastejšie do 20 objemových percent vodíka. S nárastom koncentrácie vodíka v palive klesá objemová výhrevnosť tohto paliva, z čoho vyplýva, že na to aby bolo možné dosiahnuť rovnaký tepelný výkon horáka, je potrebné zvýšiť objemový tok paliva a jeho tlak na vstupe [7].

Prípadné spaľovanie čistého vodíka si vyžaduje významné modifikácie už existujúcich horákov alebo nákup nových horákov. Zmeny by boli potrebné aj z dôvodu, že teoretická spotreba spaľovacieho vzduchu pri spaľovaní čistého vodíka je o 29 % menšia oproti spaľovaniu zemného plynu [7]. Momentálne je na trhu už pomerne široký výber horákov, ktoré sú schopné spaľovať čistý vodík. Väčšina týchto horákov využíva recirkuláciu spalín alebo stupňovitý prívod paliva, vďaka čomu dokážu udržať emisie NOx na hodnote porovnateľnej so spaľovaním zemného plynu [8].

V rafinérskom priemysle sa vodík využíva najmä na procesy úpravy a zušľachťovania ropných frakcii. V metalurgickom priemysle by mohol byť vodík využitý na úpravy vlastností vyrábanej ocele a v budúcnosti by mohol byť dokonca náhradou za koks [4].

Ciele práce

Cieľom tejto práce bude posúdiť výhody a nevýhody použitia vodíka ako nízkoemisného paliva vo vybraných aplikáciách rafinérskeho a metalurgického priemyslu. Budú spracované dve prípadové štúdie, ktoré budú následne vyhodnotené z technického, energetického, environmentálneho a ekonomického hľadiska. Taktiež porovnáme možnosť náhrady súčasného spôsobu ohrevu s procesom spaľovania zemného plynu za spaľovanie vodíka, prípadne zmesi vodíka a zemného plynu.

Poďakovanie
Táto práca bola vypracovaná s podporou projektov Vedeckej grantovej agentúry č. VEGA 1/0151/24 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja č. APVV-19-0170.

Literatúra

[1] Millman, G. What role could hydrogen play in decarbonising the industrial sector?. **2021**. https://www.regen.co.uk/what-role-could-hydrogen-play-in-decarbonising-the-industrial-sector/ (citované 2024-10-25)
[2] Raadman Burner. Hydrogen Burners (H2 Ready) | Raadman Burner. https://raadmanburner.com/clean-combustion/hydrogen-burner/ (citované 2024-10-25)
[3] Hydrogen Burners for Industrial Decarbonization Be Ready Now for the Revolution in Combustion Technology! H 2 Ready Better Life Energy Whitepaper Hydrogen in Industry and Shipping. https://www.saacke.com/fileadmin/saacke/pdf/hydrogen-burners-industrial-decarbonization-whitepaper.pdf. (citované 2024-10-26)
[4] Sinay, I.J.; Jesný, M.; Weiterschutz, J.; Blaškovitš, P.; Sulík, R. Národná vodíková stratégia – predpoklad pre konkurencieschopnosť Slovenskej republiky. https://www.economy.gov.sk/uploads/files/rPQQPb55.pdf (citované 2024-10-26)
[5] Jánošík, M. Trendy vodíka v preprave : bakalárska práca [online]. Nitra : SPU. **2019.** 58 s. Dostupné na: https://opac.crzp.sk/?fn=detailBiblioFormChildK760J&sid=A6067EBA35451301856ED20D9AAB&seo=CRZP-detail-kniha (citované 2024-10-26)
[6] Wilson, B. Flue Gas Recirculation: History and Uses. EnviroPower Renewable Inc. **2019** https://eprenewable.com/2019/06/flue-gas-recirculation-uses-and-history/ (citované 2024-10-28)
[7] Dzurňák, R.; Jablonský, G.; Pauerová, K.; Eliaš, R. Enriching Natural Gas with Hydrogen: Implications for Burner Operation. *Eng. Proc.* **2024**, *64*, 5. https://doi.org/10.3390/engproc2024064005
[8] Hydrogen combustion solutions. Fivesgroup.com. https://www.fivesgroup.com/energy-combustion/reducing-carbon-footprint/hydrogen-combustion-solutions (citované 2024-10-28).

Využitie nízkopotenciálneho tepla v prostredí rafinérie

M. Mócová (FCHPT), D. Polakovičová (FCHPT), T. Cibulka (Slovnaft, a.s.)

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

xmocova@stuba.sk

Úvod

Nízkopotenciálne odpadné teplo je energia vznikajúca v priemyselných procesoch, ale nedá sa prakticky využiť [1]. Jeho zhodnotenie by však mohlo zefektívniť výrobné procesy, znížiť spotrebu palív a obmedziť emisie skleníkových plynov [2].

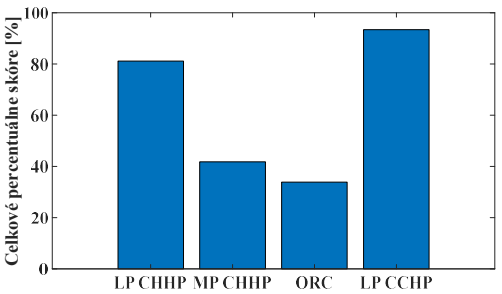
V práci sme sa zamerali na technológie využitia odpadného tepla. Porovnávali sme kompresné (CCHP), chemické tepelné čerpadlá (CHHP) a organický Rankinov cyklus (ORC). CHP pracujúce v uzavretom cykle dokáže vyrobiť paru o teplote 150 °C [3], zatiaľ čo CHHP paru až s tlakom 18 barov [4]. ORC využíva odpadné teplo na produkciu elektrickej energie.

Na vyhodnotenie výsledkov sme využili metódu MCDA (z angl. Multi-Criteria Decision Analysis), ktorá medzi sebou porovnáva alternatívy na základe viacerých kritérií súčasne.

Praktická časť

V rafinérii Slovnaft, a.s. sme sa zamerali na identifikáciu odpadného tepla v atmosférickej destilácii. Uvažovali sme s využitím tepla na produkciu nízkotlakovej pary (LP) pomocou CHHP (LP CCHP) a CHHP (LP CHHP), strednotlakovej pary (MP) chemickými tepelnými čerpadlami (MP CHHP) a elektrickej energie (ORC). Vyhodnotili sme podiel využitého odpadného tepla, získanú energiu ako aj spotrebovanú elektrickú energiu v kompresoroch tepelných čerpadiel.

Metódy sme porovnávali na základne 3 kritérií - ročných úspor, množstva znížených ročných emisií CO_2 a technologického parametra (TF), ktorý zohľadňoval energetickú návratnosť investície (EROEI) a využiteľnosť počas roka. Využiteľnosť bola zahrnutá pre nízkotlakovú paru, ktorá je v Slovnafte počas letných mesiacov prebytková. Model MCDA hodnotí alternatívy bez nutnosti vopred stanoviť váhy. Výsledné percentuálne skóre je vážený priemer ich umiestnení v scenároch s konzistentnými kombináciami váh.



Obr. 1: Percentuálne skóre technológií na využitie odpadného tepla.

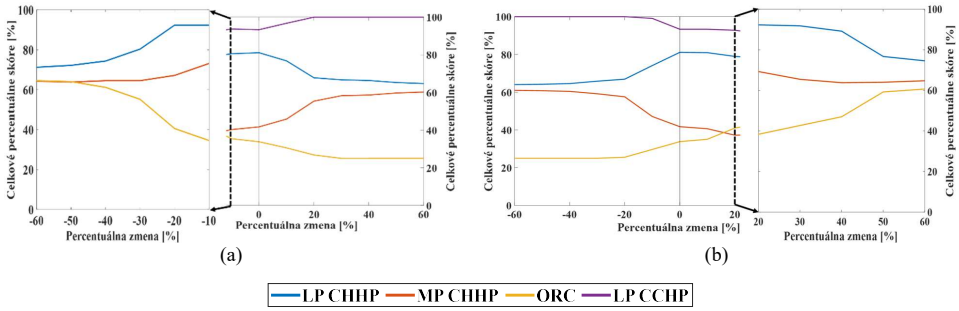
Na Obr. 1 sú zobrazené výsledky analýzy. Pri súčasných výrobných a trhových cenách najvyššie skóre dosahuje LP CCHP. Dokáže vyrobiť 3,5-krát viac LP oproti chemickým čerpadlám. Treba však zdôrazniť, že spotreba elektrickej energia v kompresoroch bola 30-krát vyššia. Vyššia produkcia pary

vedie k zníženiu CO_2 emisií, keďže v rafinérii sa vyrába vysokoemisná para z ťažkého ropného zvyšku. Hoci MP je možné využívať celoročne, množstvo vyrobenej pary je najnižšie. Rankinov cyklus má najmenšie hodnotenie, čo je spojené s nízkou účinnosťou. Elektrická energia je navyše zaťažená nižšou uhlíkovou stopou v porovnaní s parou, preto sú celkové znížené emisie CO_2 najnižšie.

V práci sme vykonali aj citlivostné analýzy, ktoré umožňujú sledovať vplyv možných zmien na trhu na poradie alternatív.

Obr. 2a zobrazuje vplyv ceny pary. Zvyšovanie cien pary spôsobuje pokles skóre ORC, pretože úspora pri výrobe pary narastá. Pre vysokú spotrebu elektrickej energie v kompresore sa pri znížení ceny pary o 10 % stáva neziskovou, preto sme od tohto momentu porovnávali medzi sebou len 3 zvyšné alternatívy. Najvyššie skóre dosahuje LP CCHP – má najvyššiu energetickú účinnosť, čo sa prejaví aj v množstve produkovanej pary. Po 50 % znížení ceny pary poklesne ziskovosť produkcie MP natoľko, že výsledné hodnotenie je totožné s ORC.

LP CCHP dosahuje najvyššie skóre pri nízkych cenách elektriny (Obr. 2b). Ak však jej cena stúpne o 20 %, stáva sa neziskovou alternatívou, preto pri ďalšom raste ceny uvažujeme s 3 alternatívami. Najmenší vplyv má cena elektriny na MP CCHP, čo súvisí s množstvo vyrobenej MP.



Obr. 2: Vplyv výrobnej ceny pary (a) a kúpnej ceny elektrickej energie (b) na výsledné skóre technológií na využitie odpadného tepla.

Záver

V práci sme vyhodnocovali využitie odpadného tepla v atmosférickej destilácii na produkciu LP, MP a elektrickej energie. Najvyššie skóre dosahuje výroba LP pomocou kompresných tepelných čerpadiel, no v prípade poklesu výrobnej ceny pary či zvýšeniu ceny elektrickej energie sa stáva neziskovou.

Literatúra

[1] Johnson, I.; Choate, W.; Davidson, A. *Waste Heat Recovery. Technology and Opportunities in U.S. Industry*; **2008**, doi: 10.2172/1218716.

[2] Jouhara, H.; Khordehgah, N.; Almahmoud, S.; Delpech, B.; Chauhan, A.; Tassou, S. A. Waste heat recovery technologies and applications. Thermal Science and Engineering Progress **2018**, 6, 268–289, doi: 10.1016/j.tsep.2018.04.017.

[3] *IEA Annex 58*, Fuji Electric - Steam Generation Heat Pump, https://heatpumpingtechnologies.org/annex58/wpcontent/uploads/sites/70/2022/07/technologyfuji-electricsteam120.pdf (accessed 2024-10-30).

[4] *The Qpinch Heat Transformer,* Technology, https://qpinch.com/technology (accessed 2024-10-30).

Výroba bioplynu na Slovensku a možnosti úpravy na biometán

Balázs Nagy, Miroslav Variny

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

xnagyb1@stuba.sk

Úvod

Dostupnosť prírodných zdrojov vhodných na energetické a priemyselné využitie je kľúčovým faktorom rozvoja hospodárstva, a to aj na Slovensku. S cieľom zmierniť závislosť na fosílnych zdrojoch a zlepšiť udržateľnosť energetického systému sa čoraz väčšia pozornosť venuje alternatívnym zdrojom energie, medzi ktoré patrí aj biometán. Biometán, ako obnoviteľný energonosič, má na Slovensku veľký potenciál, najmä vďaka možnostiam jeho produkcie z miestnych surovín. Moja bakalárska práca sa sústredí na skúmanie výroby biometánu z biomasy, ktorá je dostupná na území Slovenska, vrátane trávy, poľnohospodárskych a potravinárskych odpadov, ale aj z rias a iných menej tradičných zdrojov.

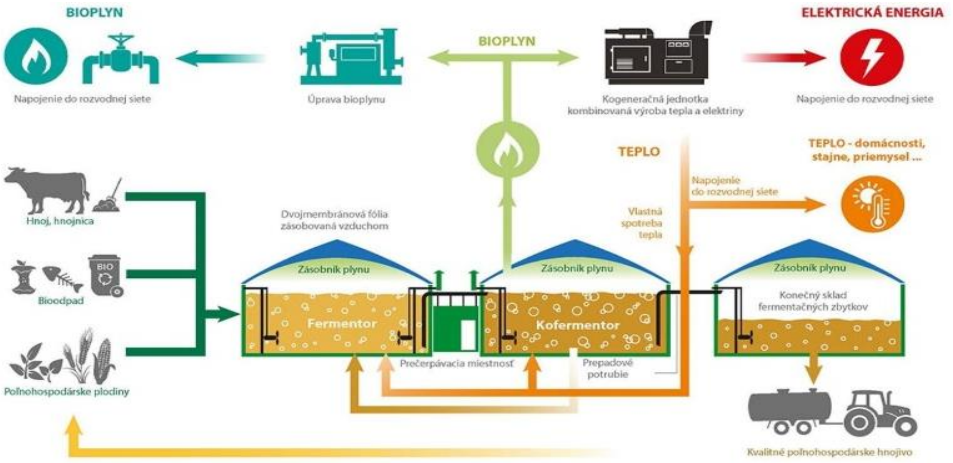
Výroba biometánu na Slovensku, hoci v posledných desaťročiach bola predmetom skúmania, sa ešte stále vyvíja. Snahou tejto práce je priblížiť spôsoby, akými môžeme efektívnejšie využiť lokálne suroviny pre produkciu bioplynu, ktorý po spracovaní a čistení na biometán môže slúžiť ako plnohodnotná náhrada zemného plynu. Priemyselná produkcia biometánu by mohla prispieť nielen k zníženiu závislosti Slovenska na importe fosílnych palív, ale aj k rozvoju nových príležitostí pre poľnohospodárstvo a odpadové hospodárstvo [1]. Prechod k širšiemu využívaniu biomasy v energetike predstavuje dôležitý krok v riešení environmentálnych výziev, znižovaní emisií skleníkových plynov a podpore udržateľného rozvoja. Výroba biometánu z biologicky rozložiteľných materiálov na Slovensku môže významne prispieť k udržateľnejšej energetickej budúcnosti krajiny.

Experimentálna časť

Bioplynová stanica je zariadenie, ktoré vo fermentoroch s anaeróbnou digestáciou premieňa organický odpad na bioplyn.[2]. Na obrázku 1 môžeme vidieť základné fungovanie bioplynových staníc. Získaný bioplyn musíme upraviť na biometán, ktorý musí spĺňať prísne parametre výhrevnosti, tlaku a vlhkosti. Biometán musí byť upravený prostredníctvom:

- odstránenia kondenzovanej vody,
- odsírenia,
- odlúčenia CO_2.

Pri bioplyne, ktorý je typickým produktom anaeróbnej fermentácie, vzniká aj sulfán, ktorý je potrebné odstrániť, najčastejšie použitím mikroorganizmov. Ich pôsobením reaguje s kyslíkom, pričom sa premieňa na kyselinu sírovú. Účinnosť tejto metódy je až 99 %. Podľa tabuľky 1 je odlúčenie oxidu uhličitého možné viacerými metódami, napríklad fyzikálnou alebo chemickou adsorpciou pri zmenách tlaku, premývaním vodou, alebo pomocou membránových procesov [3].



Obrázok 1. Bioplynová stanica. Zdroj: [4].

Metóda úpravy bioplynu	Princíp úpravy	Odlučovací efekt
Adsorpcia pri zmenách tlaku (PSA)	suchá metóda – adsorpcia	pri zvýšenom tlaku dochádza k lepšej absorpcii CO_2 na aktívnom uhlí ako metánu
Premývanie vodou (Water Wash)	fyzikálne prepieranie – fyzikálna absorpcia	fyzikálne rozpúšťanie CO_2 vo vode
Chemické postupy	chemické prepieranie – chemická absorpcia	chemická reakcia
Odlučovanie pomocou membrán	rôzna priepustnosť	pri vysokom tlaku sú polymérne membrány priechodnejšie pre CO_2 ako pre metán

Tabuľka 1. Metódy odstraňovania CO_2 pri úprave bioplynu na biometán. Zdroj: [5].

Záver

Z literárneho prehľadu vyplýva, že úprava bioplynu je komplexný proces, zvyšujúci jeho ekonomickú hodnotu. Preto je naším cieľom identifikovať potenciál produkcie bioplynu na Slovensku, ako aj analyzovať možnosti jeho úpravy na biometán. Využívanie biometánu je v súčasnosti veľmi aktuálne a nevyhnutné pre Slovensko, aby sme dokázali vyrobiť čo najviac paliva a tým znížili potrebu jeho dovozu. Je našou povinnosťou čo najlepšie využiť potenciál biometánu ako paliva, a tým podporiť energetickú sebestačnosť krajiny.

Literatúra

[1] Jaroslav K. **2015**. Výroba Biometánu: Bakalárska práca, Slovenská Poľnohospodárska Univerzita v Nitre.

[2] Chynoweth, D. P.; Owens, J. M.; Legrand, R. Renewable Energy, **2001**, 22(1–3), 1–8.

[3] Silva, J.; Gonçalves, J. C.; Rocha, C.; Vilaça, J.; Madeira, L. M. Renewable Energy, **2024**, 220, 119469.

[4] Imao.sk;https://www.imao.sk/bioplynove-stanice/. Navštívené dňa 26.10.2024.

[5] ASB.sk;https://www.asb.sk/stavebnictvo/technicke-zariadenia-budov/uprava-bioplynu-amoznosti-vyuzitia-biometanu-ako-paliva-buducnosti. Navštívené dňa 26.10.2024.

Potential digestate valorization options in bio-waste treatment

M. Danielič, M. Variny

Faculty of chemical and food technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xdanielic@stuba.sk

Anaerobic digestion process enables transformation of various bio-based substrates into renewable energy and digestate. In the past, digestate was considered as a byproduct or even as waste. However, in last couple years, huge progress has been made in its valorizing. Minerals extraction in addition to other value-added products from digestate improves not only overall economic balance of AD plant but also widen its range of products [1].

Digestate processing can have one or more transformation stages. Number of used stages depends on product requirements. Products of low economic value need less stages and have lower costs (CAPEX and OPEX). On the other hand, more stages offer product with high economic value, increased commercial opportunities and environmental advantages. Figure 1 illustrates organic waste management as well as energy and material recovery [2].

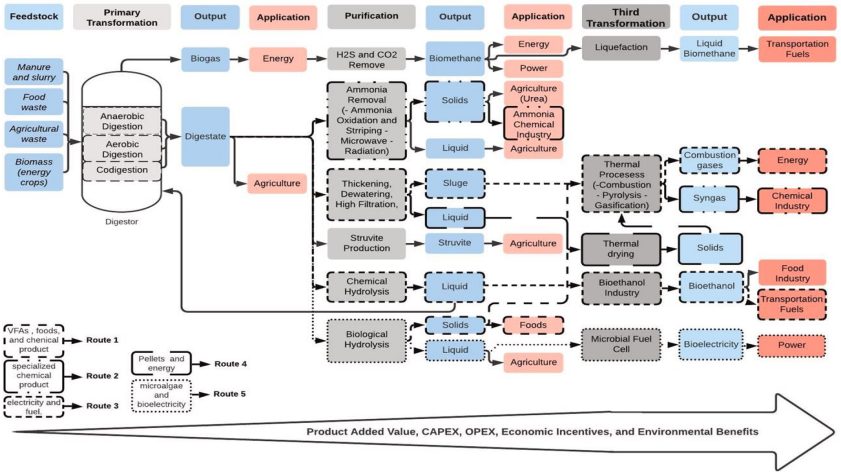


Figure 1. Organic waste management and energy/material recovery [2]

After digestate drying there are multiple other valorizations steps, usually oil and syngas generation. Other possible treatment is hydrothermal carbonization. In which the digestate is treated at lower temperatures (180-280°C) and does not require drying before [3].

Both solid and liquid fractions contain various chemical forms of nitrogen, phosphorous and potassium. However, composition of digestate can vary due to many factors, such as feedstock,

treatment techniques and more [4]. According to different estimations based on nitrogen and phosphorous consumed in EU countries, 15% of N-based and roughly 11% P-based fertilizers can be already replaced by digestate [5]. By 2050, bio-based fertilizers are expected to replace 26-31% N-based and almost 86% P-based synthetic fertilizers [6].

It turns out, that digestate is also source of organic carbon that can be implemented into the soil. Several studies reported that storing organic carbon in the soil, also called carbon farming, has huge impact on protecting organic matter from microbial degradation [7].

Conclusion

Digestate valorization process is just small part of complex bio-waste treatment, which becomes essential these days. However, producing biogas/biomethane only is not economical feasible anymore. That's why, it is necessarily to implement various digestate valorization techniques. Results from this work will be used in my diploma thesis, which will mainly investigate the potential of building new bio-treatment plants in Slovakia.

Literature

[1] A. Herrera *et al.*, 'Environmental Performance in the Production and Use of Recovered Fertilizers from Organic Wastes Treated by Anaerobic Digestion vs Synthetic Mineral Fertilizers', *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 10, no. 2, pp. 986–997, Jan. 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c07028.

[2] B. Lamolinara, A. Pérez-Martínez, E. Guardado-Yordi, C. Guillén Fiallos, K. Diéguez-Santana, and G. J. Ruiz-Mercado, 'Anaerobic digestate management, environmental impacts, and techno-economic challenges', Waste Management, vol. 140, pp. 14-30, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.wasman.2021.12.035.

[3] M. Lucian, F. Merzari, A. Messineo, and M. Volpe, 'Hydrothermal Carbonization of Sludge Residues via Carborem C700 industrial Scale Continuous Operating Plant', *Chem Eng Trans*, vol. 92, pp. 19–24, 2022, doi: 10.3303/CET2292004.

[4] W. Czekała, T. Jasiński, M. Grzelak, K. Witaszek, and J. Dach, 'Biogas Plant Operation: Digestate as the Valuable Product', Energies, vol. 15, no. 21, Jan. 2022, doi: 10.3390/en15218275.

[5] 'Forecast of food, farming and fertilizer use in the European Union 2023-2033' , [Online]. Available: www.fertilizerseurope.com, (accessed on Jan. 2024).

[6] 'Exploring digestate's contribution to healthy soils', [Online]. Available: www.europeanbiogas.eu, (accessed on Mar. 2024).

[7] M. F. Dignac *et al.*, 'Increasing soil carbon storage: mechanisms, effects of agricultural practices and proxies. A review', Agronomy for Sustainable Development, vol. 32, no. 14, pp. 1-27, Apr. 2017, doi: 10.1007/s13593-017-0421-2.

ESTIMATION OF HEAT LOSSESS FROM UNINSULATED SURFACES IN A PETROCHEMICAL REFINERY

Karol Holienka, Lukáš Gašparovič, Miroslav Variny

Institute of chemical and environmental engineering, Faculty of chemical and food technology, Slovak university of technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

xholienka@stuba.sk

Introduction

Many processes in the chemical and petrochemical industries require high temperatures for separations or reactions. The products of these processes often leave the process at elevated temperatures and are then transferred to heat exchangers to recover energy by heating incoming process streams or are directed to other unit operations. During transportation through pipelines, a portion of the heat is dissipated to the atmosphere due to temperature differences between the transported medium and the surroundings. This heat loss can be minimized using insulation materials, which have low thermal conductivity. Despite insulation materials being relatively inexpensive and having a significant impact on reducing operating costs, some high-temperature surfaces remain uninsulated. This can happen when insulation doesn't fit certain pipeline shapes, like valves or flanges, or when it gets damaged and isn't repaired during maintenance [1]. Uninsulated surfaces can pose safety risks, as they may reach temperatures as high as 250 ºC, far exceeding the safety limit of 60 ºC [2].

Heat losses are estimated by solving one-dimensional heat equations for conductive, convective, and radiative mechanisms. Conduction through insulation is calculated using Fourier's heat equation, convective heat transfer is modeled with Newton's law of cooling, and radiative heat loss is determined by the Stefan-Boltzmann law. For complex geometries, such as flanges, the flange can be approximated as a circular fin, allowing for temperature gradient considerations and providing a more accurate heat loss estimate [3].

Results

This work presents the development of a computational tool in Excel designed for the quantitative analysis of thermal energy loss in refinery processes. The tool calculates heat loss across four distinct geometric configurations and integrates conductive, convective, and radiative heat transfer mechanisms. It also features a module to model temperature gradients along finned surfaces, facilitating precise evaluation of extended surface heat dissipation. Additionally, the program includes cost assessment functions, quantifying the financial impact of heat loss and providing comparative analysis for insulated versus non-insulated scenarios. Emphasizing ease of use, the program's interface simplifies complex thermodynamic calculations, enabling refinery personnel to conduct rapid assessments. This tool supports operational decision-making by enhancing energy efficiency, minimizing thermal losses, and promoting cost-effective insulation strategies.

To validate our model, temperature and dimensional measurements of uninsulated surfaces were taken across the entire atmospheric distillation unit at the Slovnaft refinery. For comparison, we also referenced data from an external firm specializing in insulation; however, their measurements were conducted on a different unit, the fluid catalytic cracking unit, which posed limitations for direct quantitative comparisons. As a result, qualitative indicators, such as the return on insulation investment and overall heat loss reduction for each respective unit, were used for model verification.

Our model estimated a return on investment of 0.29 years, while the external firm's result was 0.31 years, reflecting a 5.8% difference. In terms of heat loss reduction, our model predicted a 94% decrease, whereas the external firm calculated a 92% reduction, resulting in a 2.2% difference. These results demonstrate the accuracy and reliability of our model in estimating both the thermal and economic impacts of insulation for large-scale refinery units.

Literature

[1] M. De Rosa and V. Bianco, "Optimal insulation layer for heated water pipes under technical, economic and carbon emission constraints," *Energy*, vol. 270, p. 126961, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.126961.
[2] "5 Things You Need To Know About Safe To Touch Standards | Johns Manville." Accessed: Nov. 03, 2024. [Online]. Available: https://www.jm.com/en/blog/2016/july/5-things-you-need-to-know-about-safe-to-touch-standards/
[3] M. Bafrnec, V. Báleš, and I. Langfelder, *Chemické inžinierstvo I.* Bratislava: Vydavateľstvo Malé Centrum, 2000.

CHP PLANT WITH FIRED HRSG AND HEAT PRODUCTION PLANT REPOWERING

TURINIČ, N. F., VARINY, M.

Institute of chemical and environmental engineering, Faculty of chemical and food technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

xturinic@stuba.sk

Introduction

Combined cycle gas turbine heat and power plants (CCGT CHP) are based on a gas turbine (GT) and a heat recovery steam generator (HRSG) configuration. This solution provides very high efficiency of heat and power generation. GT is generating power and exhaust heat is initializing in HRSG. HSRG can produce heat as hot water for process needs or District heating or/and steam for process needs and/or power generation. HSRG can be without supplementary firing and with supplementary firing. In case of supplementary firing, steam production can be increased with additional fuel input into GT's exhaust gas [1].

That, however, comes with the downside of higher capital expenses and more complicated installation.

Repowering is the act of renewing or upgrading a part of a power plant to increase efficiency and net power generation. In this case, the focus is on converting a heat mono-production plant into a combined heat and power plant, by installing a gas turbine and using its exhaust gas as a substitute for combustion air in existing steam boilers.

This contribution focuses on evaluating these options as possible ways for chemical plants own power generation.

Used methods

An existing model for gas turbine and HRSG calculation [2, 3] was used and upgraded to include supplemental firing. Six different turbines were considered. The firing temperature was set to 750°C because it is the maximum value at which increased demands for material temperature resistance don't yet have to be considered .

Process parameters such as power generation, steam production, process heating water production and combined efficiency were calculated for load range from 30 to 100%.After that, an economic analysis of all alternatives was performed, and payback period of the investment was calculated and compared to the payback period of unfired CHP plants which use identical turbines. Process flow diagram is shown in Figure 1.

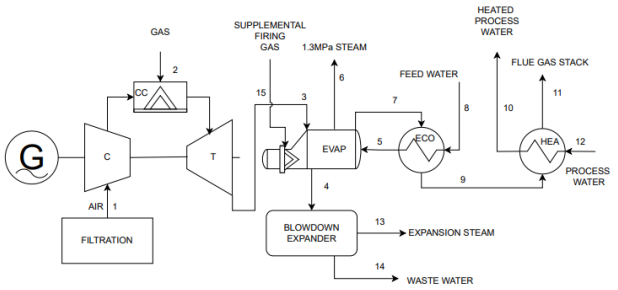


Figure 1 - Process diagram of a fired CHP plant

The second option of increasing the chemical plants own power production is installing an SGT-50 gas turbine with a nominal power output of 2 MW and using its exhaust gasses as combustion air in existing steam boilers. The heat contained in the turbine exhaust saves gas in the steam boiler, however, it contains less oxygen than fresh air. For this reason, a mass balance was calculated with the condition that the nominal output of the boilers, 14 MW, be maintained. The required flow of turbine exhaust gases, fresh air, and natural gas was calculated for several process configurations.

The oxygen content in the flue gases from the boiler was also considered in order to prevent incomplete combustion and the production of hazardous substances such as carbon monoxide.

Results

When using supplemental firing, it is necessary to account for higher pinch and approach points. An overview of them, along with selected of results is in Table 1.

Table 1 - Overview of pinch and approach points an results

		SGT-100	**SGT-300**	**SGT-A05**	**SGT-400**	**CX-KB7S**	**CX-300**
Pinch point	[K]	15	15	17	17	15	15
Approach point	[K]	10	15	15	15	15	15
Power output	[MW]	5.4	7.74	4.00	12.90	5.54	8.44
Steam output	[t/h]	22.80	32.40	16.57	43.60	23.05	33.16
Steam output increase	[%]	58.2	60.1	47.4	61.7	79.2	88.7
Payback period - unfired	[year]	6.09	4.98	6.64	5.98	6.28	5.41
Payback period - fired	[year]	7.24	6.52	8.18	7.58	8.25	7.33

The results show that in this case, the benefits of increased steam production do not outweigh the additional capital expenses that come with fired CCGT systems. However, utilizing a fired system might be beneficial for plants aiming to decomission their old steam boilers and fulfilling the whole steam demand through the CHP plant.

The mass balances of various repowering variants show, that in this case there is only one viable option for the process configuration. It is shown in Table 2.

Table 2 - Selected heat production plant repowering results

Total turbine exhaust mass flow	**Number of boilers**	**Exhaust mass flow to each boiler**	**Excess exhaust mass flow**	**Oxygen content in flue gas to stack**	**Fresh air mass flow to each boiler**	**Natural gas flow to each boiler**
[t/h]	[-]	[t/h]	[t/h]	[%wt]	[t/h]	[t/h]
34.2	3	11.4	0	1.26	7.93	0.90

Literature

1. Boyce, M. P. *Gas turbine engineering handbook,* Oxford: Gulf Professional Publishing, 2006. ISBN: 9780080456898
2. Turinič, N. F. *Optimálny návrh nového paroplynového zdroja pre priemyselný podnik*, Bachelor thesis, Slovak University of Technology, Bratislava, 2024.
3. International Organisation for Standardization. *Gas turbine acceptance tests, 2009,* (ISO Standard no. 2314:2009)

Chemické technológie a materiály

Syntéza, charakterizácia a aplikácie strieborných nanočastíc

Sabína Balážová[1,2]*, Katarína Nemčeková[1,2], Pavol Gemeiner[3], Veronika Svitková[1,2]

[1]Oddelenie anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
[2]Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
[3]Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

**sabina.balazova12@gmail.com*

Úvod

Strieborné nanočastice vykazujú jedinečné optické vlastnosti, vďaka čomu sú sľubné pre rôzne aplikácie v optike, snímaní, nanoelektronike ale aj v medicíne. Vďaka svojim rozmerom s hrúbkou niekoľkých nanometrov a dĺžkou a šírkou až niekoľko stoviek nanometrov vykazujú vysoký extinkčný koeficient a silnú SPR vo viditeľnej a blízkej infračervenej oblasti elektromagnetického spektra. [1, 2]

Syntéza strieborných nanočastíc je zložitý proces, ktorý si vyžaduje starostlivé zváženie faktorov ako výber redukčných činidiel, povrchovo aktívnych látok a reakčných podmienok. Môže sa uskutočniť rôznymi metódami, vrátane chemickej syntézy, elektrochemickej depozície, mokrých chemických metód, rastu sprostredkovaného semenami a fotochemickej syntézy. [3, 4]

Experimentálna časť

Ag-nanoprismy sa syntetizovali podľa protokolu použitím $AgNO_3$, $Na_3C_6H_5O_7$, PVP a H_2O_2. Roztoky sa zmiešali a položili na magnetické miešadlo s teplotou nastavenou na 80 °C. Do pripravenej zmesi sa rýchlo vstreklo $NaBH_4$ a postupne sa sfarbenie zmesi zmenilo zo žltej do modrej. Zistilo sa, že po nadobudnutí modrého sfarbenia treba zmes nechať ešte pár minút reagovať na zohriatom magnetickom miešadle, aby vzniknuté Ag-nanoprismy dosiahli požadovanú štruktúru a zostali stabilné. [5]

Na prípravu sférických nanočastíc striebra sa podľa protokolu použilo $AgNO_3$, ktoré sa pridávalo pomaly po kvapkách do $NaBH_4$ za stáleho miešania a chladenia v ľadovom kúpeli. Potom sa prikvapkávalo PVP kvôli stabilizácii roztoku a zabráneniu tvorby zhlukov. Bezfarebný roztok sa postupne zmenil cez bledú žltú na tmavo-žltý roztok. [6]

Redukcia strieborných iónov z $AgNO_3$ prebiehala tiež v prítomnosti bioredukčného činidla kyseliny galovej (GA). Rozpustilo sa $AgNO_3$ v H_2O a prelialo sa do kadičky. Celkové množstvo GA sa rozpustilo v H_2O a za miešania sa pridalo k roztoku $AgNO_3$. Hodnota pH zmesi bola následne upravená na 10 pomocou 7,7 M roztoku NH_3 so súčasným generovaním sférických GA-AgNPs. [7]

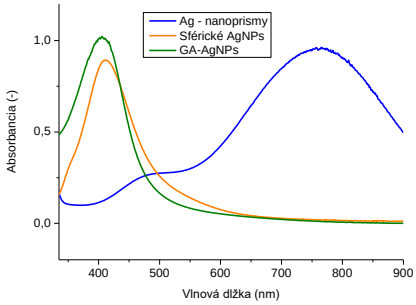
Na charakterizáciu tvaru a veľkosti pripravených nanočastíc sa použila skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM, JSM-IT500HR, JEOL, Japonsko). UV-Vis spektrálna analýza bola uskutočnená spektrofotometrom Thermo Scientific-Evolution 201 (USA) s 10 mm kremennými kyvetami na hodnotenie stability pripravených nanočastíc.

Výsledky a záver

Skúmali sme rôzne druhy syntéz strieborných nanočastíc, ktoré poskytovali aj rôzne štruktúry – nanoprismy a sféry. Porovnali sme bežné redukčné metódy syntézy a taktiež syntézu s bioredukčným

činidlom - GA. Obrázky SEM potvrdili sférický tvar AgNPs a GA-AgNPs, a trojuhoľníkový tvar Ag-nanoprisiem. Zo snímok tiež pozorujeme, že typ syntézy ovplyvňuje aj množstvo pripravených nanočastíc. Najviac nanočastíc bolo pripravených práve birodeučnou syntézou použitím GA, čo sledujeme ako veľké zhluky na SEM snímkach. Naopak najmenej bolo vytvorených nanoprisiem, čo súvisí s ich zložitejšou syntézou a potrebou mať presne zachované všetky podmienky. Počas syntézy Ag-nanoprisiem sledujeme zmeny farieb od žltej až k modrej, čo je zafarbenie výsledných nanoprisiem. Tieto rôzne zafarbenia nám predstavujú rôzne štruktúry nanočastíc, cez ktoré sa formujú Ag-nanoprismy hranolovitého tvaru.

Pripravené nanočastice sa analyzovali spektrofotometricky v UV-Vis oblasti od 250 do 900 nm (Obr. 1), pričom vykazovali typické úzke absorpčné pásy s maximom pri vlnovej dĺžke 410 nm (sférické AgNPs a GA-AgNPs) a 750 nm (Ag-nanoprismy). Všetky nanočastice boli stabilné, skladované v tme pri laboratórnej teplote po dobu niekoľkých mesiacov, čo bolo potvrdené nemeniacou sa farbou roztokov a aj nezmenenými UV-Vis spektrami.



Obrázok 1: UV-Vis spektrá strieborných nanočastíc.

Nami pripravené nanočastice môžu ďalej slúžiť ako nosiče pre cielené doručenie liečiv. Konkrétne strieborné nanočastice sa často používajú na tieto účely pre ich antimikrobiálne vlastnosti a schopnosť tvoriť reaktívne formy kyslíka, čo ešte výraznejšie prispieva k terapii. [8, 9]

Poďakovanie

Táto práca vznikla za podpory projektov VEGA 1/0436/23 a APVV-23-0576.

Literatúra

[1]Wei, L.; Lu, J.; Xu, H.; Patel, A.; Chen, Z. S.; Chen, G. *Drug Discovery Today*. **2015**
[2]Zhang, X.-F. F.; Liu, Z.-G. G.; Shen, W.; Gurunathan, S. *International Journal of Molecular Sciences*. **2016**
[3]Beyene, H. D.; Werkneh, A. A.; Bezabh, H. K.; Ambaye, T. G. *Sustainable Materials and Technologies*. **2017**
[4]Das, R.; Nath, S. S.; Chakdar, D.; Gope, G.; Bhattacharjee, R. *Journal of Experimental Nanoscience*. **2010**
[5]Métraux, G. S.; Mirkin, C. A. *Advanced Materials*. **2010**
[6]Solomon S.D.; et al. Journal of Chemical Education. **2007**; 84(2):322-325
[7]Nemčeková, K.; Svitková, V.; Sochr, J.; Gemeiner, P.; Labuda, J. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **2022**
[8]Hussain, Z.; Abourehab, M. A. S.; Khan, S.; Thu, H. E. *Elsevier Inc*. **2019**
[9]Prasher, P.; Sharma, M.; Mudila, H.; Gupta, G.; Sharma, A. K.; Kumar, D.; Bakshi, H. A.; Negi, P.; Kapoor, D. N.; Chellappan, D. K.; Tambuwala, M. M.; Dua, K. *Colloids and Interface Science Communications*. **2020**

Príprava nových termoelektrických materiálov

Jakub Bujňák[1], Marián Matejdes[2], Jana Záchenská[1], Ľuboš Bača[1]

[1] Oddelenie anorganických materiálov, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava
[2] Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, Bratislava

xbujnak@stuba.sk

Úvod

Elektrická energia sa v súčasnosti spolieha predovšetkým na fosílne palivá (až 67%).[1] Premena primárneho zdroja energie na elektrickú energiu má v mnohých prípadoch nízku účinnosť (napr. tepelné motory 35-50 %, solárne tepelné elektrárne 20 %, 15-40 % solárne články).[1] Časť odpadového tepla sa ukladá vo veľkých objemoch kvapalín, neexistuje životaschopná technológia na výrobu elektrickej energie z tepla s nízkou hustotou energie.[1] Jednou zo sľubných technológii je termoelektrický generátor.[1] Toto zariadenie premieňa tok tepla na elektrickú energiu bez potreby údržby.[1] Termoelektrická energia sa považuje za perspektívne riešenie pre vesmírne aplikácie, zdroje energie pre odpadové teplo v priemysle a v doprave.[1]

Termoelektrický generátor je zložený z dvoch typov polovodičov: *n*-polovodič a *p*-polovodič. [1] Priložením oddelených polovodičov na horúce médium a zapojením týchto materiálov do elektrického obvodu bolo dokázané indukovať elektrický prúd tzv. Seebekov efekt.[1]

Cieľom práce bolo pripraviť fázovo čistý $CuAlO_2$ (oxid hlinito-meďný), polovodič typu-*p*, s delafositovou štruktúrou použitím sól-gél metódy. [1]

Experimentálna časť

Prekurzormi boli rôzne meďnaté soli: pentahydrát síranu meďnatého ($CuSO_4.5H_2O$) – vzorky označené „A“, chlorid meďnatý ($CuCl_2$) – „B“, monohydrát octanu meďnatého ($Cu(CH_3COO)_2.H_2O$) – „C“ a trihydrát dusičnanu meďnatého ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$) – „D“. Ako zdroj hliníka bol použitý hydroxid-oxid hlinitý (γ-AlOOH). Tieto soli boli rozpustené v deionizovanej vode. Zahriatím a zmiešaním dvoch roztokov pri teplote 60°C prebehla gelácia. Vysušené prášky boli kalcinované v prvom kroku 1 hodinu pri teplote 500°C v muflovej peci a následne vypálené v rúrkovej peci v atmosfére *Ar* pri rôznych teplotách (900°C, 1000°C, 1100°C) s rôznou dobou trvania (3 a 5 hodín). Po druhom výpale sa vzorka upravila mletím a bola podrobená štúdiu. Fázové zloženie a štruktúra pripravených materiálov bola skúmaná pomocou XRD a SEM analýzy.

Výsledky a diskusia

Difraktogramy materiálov pripravených pri teplote výpalu 900 °C obsahujú značné podiely nežiadúcej fázy a to $CuAl_2O_4$. Fáza $CuAl_2O_4$ je pri nižších teplotách ako 1100 °C na vzduchu najstabilnejšou Cu^{2+} fázou spolu s CuO. zvyšovaním času výpalu sa zvyšoval aj podiel žiadanej fázy, pričom pri výpale, ktorý trval 3 hodiny sa v materiály pripravenom z dusičnanového prekurzora pozoruje aj vznik CuO a Cu_2O. Pri výpale, ktorý trval 5 hodín sa už tieto 2 fázy už neobjavujú, a to naznačuje že tieto dve fázy pri dlhšom výpale zreagovali a vznikla fáza $CuAlO_2$.
Pomocou elektrónového mikroskopu sa zistilo, že všetky vzorky obsahovali veľké zhluky primárnych častíc, ako aj voľné častice submikrónovej veľkosti. Primárne častice v takýchto zhlukoch už boli čiastočne zospekané. Primárne častice sa tvarovo nelíšili, avšak pri vzorke B)

došlo v priebehu spekania k prednostnému rastu častíc v agregáte v jednom smere. Najmenšie častice sa pozorovali pri vzorke C, zatiaľ čo vzorka D vykazovala pravidelný tvar spečených častíc s početným množstvom pórov medzi nimi. Podobná mikroštruktúra a tvar častíc sa pozoroval aj pri vzorke A. Všetky materiály pripravené z chloridového prekurzora obsahujú vysoké podiely fázy Al_2O_3, to prispieva k tomu, že tento prekurzor je najmenej vhodný na prípravu $CuAlO_2$ sól-gél metódou.

Záver

Výsledky ukázali, že bolo možné pripraviť čistú fázu $CuAlO_2$ s delafositovou štruktúrou pomocou sól-gél metódy s následnou dvojkrokovou kalcináciou. Najvhodnejším prekurzorom sa stal podľa práce dusičnan meďnatý pri kalcinovaný pri teplote 1100 °C a čase výpalu 3 hodiny. Pozorovania naznačili, že so zvyšovaním teploty vzniká $CuAlO_2$ vo väčších podieloch. Rovnako aj so zvyšovaním času výpalu stúpa podiel delafositovej fázy. Pomocou XRD analýzy sa zistilo, že vplyv teploty je výraznejší ako vplyv času výpalu materiálu.

Poďakovanie (nepovinná časť)
Príklad textu poďakovania: Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0973/12.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s finančnou podporou Grantovej agentúry SR VEGA (grant č. VEGA 1/0070/22, 1/0342/21) a Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV-21-0173. Tento výskum bol podporený v rámci projektu „Rozšírenie kapacít a kompetencií univerzity vo výskume, vývoji a inováciách“ - "ACCORD" ITMS2014+:313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Yanagi, H.; Inoue, S.; Ueda, K. a kol., „Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting CuAlO2,“ *Journal of Applied Physics*, pp. 4159-4163, Október 2000.

[2] Goldsmid, H. J., Introduction to Thermoelektricity, 2 ed., Heidelberg: Springer Berlin, 2016, p. 278.

[3] Nolas, G. S.; Sharp, J.; Goldsmid, J., Thermoelectrics Basics Principles and New Materials Developments, 1 ed., Heidelberg: Springer Berlin, 2001, p. 293.

Syntéza antidepresíva moklobemid v kontinuálnom prietokovom systéme

Filip Dian, Samuel Paxian, Pavol Lopatka

Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

xdianf1@stuba.sk

Úvod

Napriek užitočnosti a širokej možnosti využitia karbonylácií sa tieto transformácie stále nevyužívajú naplno vo výskume ani v priemysle. Je to najmä kvôli neochote vedcov pracovať s vysoko jedovatým oxidom uhoľnatým. Z tohto dôvodu sa výskum zameriava na vývoj udržateľnejších a efektívnejších metód s využitím náhrad CO.[1] Kľúčovou výzvou zostáva zabezpečenie kompatibility medzi podmienkami pre generovanie oxidu uhoľnatého a reakčnými podmienkami karbonylácie.

Prietoková chémia ponúka riešenie týchto problémov, pretože kontinuálne reaktory poskytujú vyššiu bezpečnosť, lepšiu kontrolu nad procesom a vyššiu efektivitu chemických transformácií. Umožňujú efektívnejší prenos hmoty a energie. Sú taktiež vhodné na manipuláciu s nebezpečnými prekurzormi, intenzifikáciu chemických procesov a automatizáciu, čo je cenné pre priemyselné aplikácie vo veľkom rozsahu.[2]

Experimentálna časť

V nadväznosti na výsledky nášho laboratória[3,4] sme sa zamerali na optimalizáciu podmienok pre viacgramovú syntézu liečiva moklobemid v kontinuálnom prietokovom systéme, pričom sme kládli dôraz na stabilitu systému počas kontinuálneho procesu – teda na nájdenie takých podmienok, pri ktorých nebude dochádzať k poruche púmp a zapchávaniu častí prietokového reaktora.

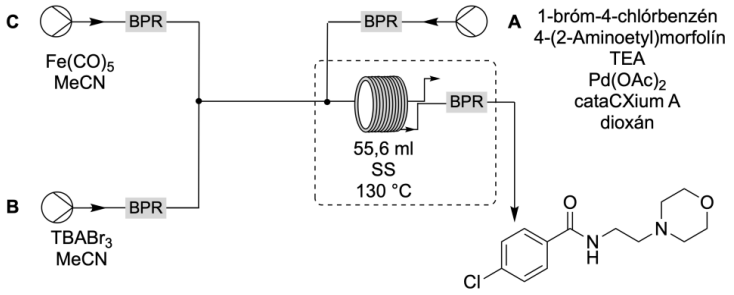


Schéma: Kontinuálna prietoková syntéza moklobemidu.

Výsledky a diskusia

V rámci optimalizácie prípravy moklobemidu sme sa venovali dvom cestám – zmene reakčných podmienok karbonylácie a modifikácii aparatúry.

Najskôr sme sa zamerali na optimalizáciu množstva a typu bázy a koncentráciu reakčnej zmesi, aby sme zamedzili vzniku nerozpustných solí a tým upchávaniu prietokového systému. Následne sme sa sústredili na výber typu a materiálu súčastí prietokového reaktora a potrebu ohrevu jeho jednotlivých častí, čím sme zabránili vypadávaniu solí a upchávaniu reaktora a záverečného spätného regulátora tlaku.

Záver

Podarilo sa nám úspešne uskutočniť multigramovú prípravu antidepresíva moklobemid, pričom kontinuálny prietokový systém nepretržite fungoval viac ako 7 hodín. Po chromatografickom prečistení sme izolovali 8,05 g moklobemidu, čo predstavuje 83 % výťažok a efektivitu prietokového systému 1,2 g/h.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou APVV-20-0105.

Literatúra

(1) Markovič, M.; Lopatka, P.; Gracza, T.; Kóš, P. *Synthesis* **2020**, *52*, 3511–3529.
(2) Plutschack, M. B.; Pieber, B.; Gilmore, K.; Seeberger, P. H. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11796–11893.
(3) Lopatka, P. Dizertačná práca, **2019**.
(4) Paxian, S. Bakalárska Práca, **2023**.

Hustota a viskozita PCM

Jana Chudá, Jana Jurišová

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

xchudaj@stuba.sk

Úvod

Predmetom tejto práce bolo meranie teplotnej závislosti hustoty a viskozity anorganických PCM zmesí v kvapalnom stave. PCM (Phase Change Materials) sú materiály podliehajúce fázovej premene pri vhodnom teplotnom rozsahu. Táto vlastnosť umožňuje skladovanie a uvoľňovanie tepelnej energie. Ich teplota stúpa ako absorbujú teplo, ale na rozdiel od bežných materiálov PCM absorbujú teplo takmer pri konštantnej teplote. Takto môžu ukladať 5 až 14-krát viac tepla na jednotku objemu ako bežné materiály. Medzi typické PCM patria hydráty solí a niektoré polyméry. Hustota a viskozita sú ich dôležité charakteristiky.

Experimentálna časť

Na meranie teplotnej závislosti hustoty a viskozity boli vybrané konkrétne zmesi anorganických solí, a to podľa publikácie Zalba et al. [1]. Testované boli tri eutektické zmesi a to zmes č. 1 hydrátov dusičnanu horečnatého a hlinitého, zmes č. 2 hydrátov chloridu a dusičnanu horečnatého a zmes č. 3 bezvodých chloridov vápenatého, sodného a draselného s vodou. Podľa autorov ide o eutektické zmesi s potenciálnym využitím ako PCM. Viskozita pre tieto zmesi v literatúre nie je uvedená a hustota len pre niektoré teploty.

Hustota bola meraná metódou ponorného telieska. Hmotnosť telieska sa zmerala najprv vo vzduchu a potom v rozpustenej zmesi, z čoho sa následne vypočítala hustota. Viskozita sa merala pomocou Ubbelohdeho viskozimetra, na ktorom sa meral čas prietoku kvapaliny cez kapiláru. Používali sme kapiláru 0c, ktorá mala priemer 0,47 mm a kapiláru 0a s priemerom 0,53 mm. Z nameraných údajov sa vypočítala kinematická viskozita a pomocou hustoty dopočítala dynamická viskozita. Teplotné závislosti skúmaných zmesí boli znázornené graficky.

Výsledky a diskusia

Pri všetkých troch PCM zmesiach a vode sme mohli pozorovať rovnaký trend, a to znižujúcu sa hodnotu hustoty pri zvyšujúcej sa teplote.

Pri PCM zmesi č. 1 sme čakali približne 3 hodiny na jej roztopenie a následné zahriatie na 85 ºC. Meranie sme museli ukončiť už pri 68 ºC, pretože na hladine našej taveniny sa začali vytvárať prvé kryštáliky. Teplota topenia tejto zmesi je podľa [1] 61 °C, ale my sme nepracovali v izolovanom systéme a zmesi neboli miešané, čiže prestup tepla v relatívne veľkom objeme, bol nerovnomerný. Táto PCM zmes sa ukázala ako zmes s najväčšou hustotou.

Zmes č. 2 sa správala priam ideálne, keďže mala najmenšie odchýlky pri meraní hustoty a prvé kryštáliky sa začali vytvárať pri teplote 60 ºC. Teplota topenia tejto zmesi je podľa [1] 58 °C. Čas topenia tejto PCM zmesi bol približne 2,5 hodiny.

Pri PCM zmesi č. 3, ktorá sa ukázala ako zmes s najnižšou hustotou sme zaznamenali prvé kryštáliky pri už pri 44,5 ºC. Teplota topenia tejto zmesi je podľa [1] 26,8 °C. Zmes sme zahrievali približne 3 hodiny, rovnako ako aj prvú zmes.

V Tab. 1 sú uvedené parametre teplotnej závislosti hustoty podľa vzťahu:

$\rho = a + bt$

kde a, b sú empirické parametre získaná z lineárnej regresie nameraných hodnôt. Hodnoty týchto parametrov sme získali metódou najmenších štvorcov

Tab.1 Tabuľka vypočítaných hodnôt empirických parametrov a, b s prislúchajúcimi koeficientom determinácie r^2

PCM zmesi	a/g·cm^{-3}	b/ g·cm^{-3}· ºC^{-1}	r^2
1	(1,654 ± 0,00692)	(-0,0011 ± 8,9661·10^{-5})	0,8891
2	(1,556 ± 0,00195)	(-0,0006 ± 2,65574·10^{-5})	0,9567
3	(1,482 ± 0,00606)	(-0,0008 ± 8,62276·10^{-5})	0,7837

Pre meranie viskozity sme si zo skúmaných anorganických PCM zmesí zvolili zmes č. 2, kvôli jej najmenším odchýlkam pri meraní hustoty. Pri jej meraní sme použili kapiláru (0a) s najväčším priemerom, ktorá bola k dispozícii, kvôli jej vyššiemu rozsahu pre presnejšie meranie. Žiaľ ani tento rozsah nebol ideálny a viskozitu sme mohli merať až pri 85 ºC, kedy sa čas prietoku znížil pod 1000 s.

Záver

Táto práca skúmala teplotnú závislosť hustoty a viskozity vybraných anorganických PCM zmesí. Hustota všetkých zmesí klesala lineárne so stúpajúcou teplotou, pričom najpresnejšie výsledky dosiahla zmes chloridu a dusičnanu horečnatého. Viskozita bola nameraná iba pre zmes č. 2 pri 85 ºC. Kinematická viskozita bola 4,892915 mm^2·s^{-1} a dynamická viskozita bola 7,347148 mPa·s.

Literatúra

[1] Zalba, B.; Marín. J. M.; Cabeza, L. F.; Mehling, H. Appl.Therm.Eng. **2003**, 23, 251-283.

Príprava bionafty z odpadných a čistých kuchynských olejov

Ema Pavlína Kovárová, Miroslava Bérešová

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

xkovarovae@stuba.sk

Úvod

Bionafta (biodiesel) je alternatívne palivo ku tradičnej motorovej nafte vyrábanej z fosílnych zdrojov, určené pre vznetové motory. Využívanie bionafty prispieva k znižovaniu množstva emisií CO_2 v ovzduší. Toto biopalivo predstavuje zmes metylesterov mastných kyselín (FAME), vyrábaných z obnoviteľných zdrojov energie. Obsah FAME v bionafte je daný Európskou normou EN 14214, pričom minimum predstavuje 96,4 % zastúpenie metylesterov mastných kyselín vo vyrobenej bionafte. [1]

Hlavným zdrojom na jej výrobu sú rastlinné oleje, predovšetkým repkový alebo slnečnicový olej. Taktiež možno použiť iné náhrady ako hovädzí tuk, bravčový tuk, hydinový tuk alebo dokonca odpadný kuchynský olej.

Samotná výroba bionafty sa uskutočňuje procesom transesterifikácie daných olejov. Pri transesterifikácii reagujú triglyceridy, ktoré sa nachádzajú v rastlinných olejoch a živočíšnych tukoch s alkoholom (etanol, metanol) za prítomnosti bázického alebo kyslého katalyzátora. Produktmi tejto vratnej reakcie sú metylestery mastných kyselín, čiže žiadaná bionafta a glycerol, ktorý vzniká ako vedľajší produkt. [2]

V súčasnosti sa v priemysle používa homogénna transesterifikácia, ktorá prebieha za prítomnosti katalyzátora v rovnakej fáze ako dané reaktanty, väčšinou v kvapalnej fáze. Najpoužívanejšie pri tomto type reakcie sú bázické katalyzátory KOH, CH_3ONa alebo kyslé katalyzátory ako napríklad H_2SO_4. Pri homogénnej reakcii sa dosahujú vysoké konverzie triacylglyceridov. Avšak nevýhodou je delenie katalyzátora od vzniknutých produktov, kde sa spotrebuje značné množstvo vody.

Na rozdiel od homogénnej reakcie, heterogénne katalyzovaná transesterifikácia využíva katalyzátor v rozdielnej fáze ako reakčná zmes. Tuhý katalyzátor prináša viacero výhod spojených s jeho separáciou od produktov a čistením. Pri heterogénnom procese nachádzajú využitie zmesné oxidy vo funkcii katalyzátora. [3]

Práca bola zameraná na prípravu bionafty z odpadných kuchynských olejov pomocou homogénnej a heterogénnej transesterifikácie. Cieľom bolo porovnanie týchto procesov, ich účinnosti a kvality získaného produktu.

Experimentálna časť

Príprava katalyzátora

Boli pripravené dva katalyzátory s obsahom katiónov kovov Mg^{2+}/Al^{3+} a $Mg^{2+}/Al^{3+}/Zn^{2+}$, ktoré sa neskôr použili pri heterogénne katalyzovanej transesterifikácii. Syntéza daných katalyzátorov sa uskutočnila metódou simultánneho zrážania (co-precipitácie) za konštantnej teploty po dobu 1 hodiny. Prvým krokom bola príprava troch roztokov: roztok dusičnanov kovov, $NaHCO_3$ a NaOH. Do roztoku $NaHCO_3$ sa za stáleho miešania postupne pridával roztok NaOH. Po dosiahnutí pH 10 sa do roztoku $NaHCO_3$ taktiež začal dávkovať roztok dusičnanov kovov, pripravený v pomere Mg/Al=2:1, resp. Mg/Al/Zn = 4:2,5:1 rozpustením v destilovanej vode.

Katalyzátory sa nechali dostáť 24 hodín, následne sa prefiltrovali cez Buchnerov lievik a premyli vodou. Po vysušení v sušiarni a presitovaní boli kalcinované v peci pri teplote 450 °C.

Homogénna a heterogénna transesterifikácia

Homogénna transesterifikácia bola vykonaná na troch vzorkách odpadného kuchynského oleja a taktiež na vzorkách čistého repkového a slnečnicového oleja použitím KOH ako katalyzátora. Reakcia prebiehala pri teplote 70 °C po dobu 1 hodiny. Na heterogénne katalyzovaný proces bol použitý vsádzkový reaktor, kde reakcia prebiehala v dvoch stupňov 6 hodín. Po ukončení oboch reakcii bolo potrebné odpariť nezreagovaný metanol pomocou vákuovej odparky a na centrifúge oddeliť získanú bionaftu od glycerolu. Bionafta pripravená homogénnou cestou sa ešte premývala destilovanou vodou na odstránenie katalyzátora.

Stanovenie kvality bionafty

Obsah FAME v takto pripravených vzorkách bol určený metódou plynovej chromatografie (GC). V neposlednom rade boli stanovené aj dôležité charakteristiky, a to jódové číslo podľa európskej normy EN14111 a číslo kyslosti vo vzorkách oleja podľa normy EN14104. [4]

Výsledky a diskusia

Jednotlivé oleje boli charakterizované na základe jódového čísla a čísla kyslosti ako možno vidieť v tab.1. Zistením týchto parametrov bolo možné porovnať odpadné a čisté oleje z hľadiska miery nenasýtenosti a obsahu mastných kyselín. Bionafta pripravená homogénnou a heterogénnou reakciou bola analyzovaná metódou GC. Pre porovnanie, obsah FAME v bionafte pripravenej homogénnou transesterifikáciou z odpadného oleja z domácnosti bol > 99 % a z odpadného oleja z jedálne 87,95 %.

Tab.1: Hodnoty jódového čísla a čísla kyslosti jednotlivých vzoriek oleja

Olej	Jódové číslo [g I_2/100g]	Číslo kyslosti [mg KOH/g]
Odpadný z domácnosti	121	0,482
Odpadný z jedálne	117	1,341
Odpadný z reštaurácie	100	1,007
Čistý repkový	106	0,336
Čistý slnečnicový	123	0,315

Poďakovanie

Táto práca bola podporená výzvou pre doktorandov a mladých výskumných pracovníkov STU na naštartovanie výskumnej kariéry (Grant 23-09I03-03-V05).

Literatúra

[1] Demirbas, A. Progress and recent trends in biofuels. Progress in Energy and Combustion Science **2007**, 33 (1), 1-18.

[2] Talha, N.S.; Salaiman, S. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences 2016, 11 (1), 439-442.

[3] Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Journal of Bioscience and Bioengineering **2001**, 92 (5), 405-416.

[4] Dieselnet. Standards **2009**, https://www.dieselnet.com/standards/eu/nonroad.php

VLIV KONCENTRACE UHLÍKU NA TVRDOST A STRUKTURU ENTROPICKY STABILIZOVANÝCH MATERIÁLŮ

Johana Ronschak

Vysoké učení technické v Brně - Fakulta Strojního Inženýrství
Technická 2896, 616 69 Brno-Královo Pole

239234@vutbr.cz

Vysoce entropické materiály (HEM) jsou v současné době jedním z významných objektů zájmu oboru materiálových věd. Řada těchto materiálů vykazuje slibné vlastnosti vycházející právě ze stabilizace pomocí entropie. Tento příspěvek se zabývá vysoce entropickou slitinou (HEA) VNbTaMoW a keramikou (HECer), konkrétně karbidem (HEC) stejného systému VNbTaMoW-Cx (x = 0,5; 0,8; 0,9) jakožto slibného kandidáta na stabilní homogenní strukturu s vysokou tvrdostí a potenciálně vyšší tepelnou odolností. Byla provedena analýza vlivu koncentrace C v matrici na mikrostrukturu a tvrdost, dále vliv mechanické přípravy a difúze C ze slinovací formy do povrchu vzorků.

Vzorky byly mlety pomocí kulového mlýnu a dále připraveny metodou Spark Plasma Sintering (SPS). Fázová a strukturní analýza a analýza hustoty byly dány do souvislosti s výsledky zkoušky tvrdosti podle Vickerse a na vybraných vzorcích také energiově dispersní analýzou (EDS).

Vliv mechanického mletí na mikrostrukturu a hustotu HEC se jeví být příznivý. Na vzorcích HEA lze pozorovat změnu tvaru částic prášku s uvedením a rostoucím počtem mlecích cyklů. Difúze C z uhlíkové formy se projevila na veškerých vzorcích v různé míře hloubky průniku a efektu na mikrostrukturu. Materiál VNbTaMoW-C0,5 vykazuje na rozdíl od VNbTaMoW-C0,8 a VNbTaMoW-C0,9 heterogenní lamelární fázi. Na vzorcích HEC byl pozorován růst tvrdosti s vyšší koncentrací C dosahující maxima u materiálu VNbTaMoW-C0,8. Vyšší koncentrace C byla již doprovázena snížením tvrdosti nejspíše v důsledku zvýšené porozity materiálu VNbTaMoW-C0,9.

STUDIUM DĚJŮ PROBÍHAJÍCÍCH BĚHEM KARBONATACE PÁNVOVÉ STRUSKY

Lukáš Sadílek, Jiří Másilko

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

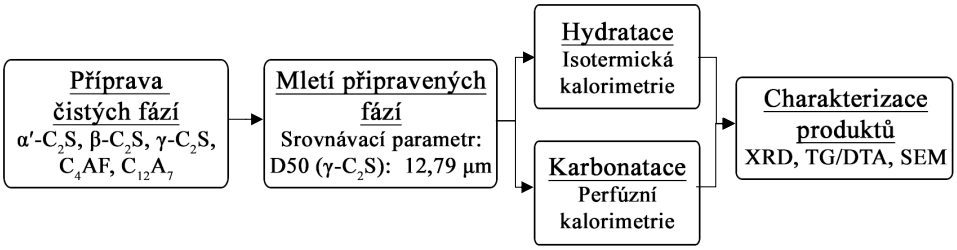
Lukas.Sadilek@vutbr.cz

Úvod

Pánvová struska (LFS) je jedním z vedlejších produktů sekundárního zpracování oceli. Její složení je závislé na typu použitých struskotvorných přísad a také na požadovaném složení vyráběné oceli. Z důvodu jejího nekonzistentního složení a obsahu legujících prvků postrádá ve větším měřítku využití a v současné době je většina objemu vyrobené pánvové strusky skládkována, což přináší značné negativní environmentální i ekonomické dopady. Potenciál využití pánvové strusky by mohl být vyřešen metodou karbonatace za vzniku nerozpustných uhličitanů, která se zdá být vhodnou především z důvodu toho, že pánvová struska nedisponuje významnými hydratačními vlastnostmi. Navíc by tato metoda mohla vést k využití průmyslově produkovaného CO_2.

Experimentální část

Experimentální část práce se zabývala studiem hlavních fází, které jsou obsaženy v pánvové strusce, tedy γ-C_2S, β-C_2S, C_4AF, $C_{12}A_7$, navíc také α′-C_2S a samotnou pánvovou struskou. Průběh experimentální části je popsán na obr. 1.



Obr. 1: Schéma průběhu experimentální části práce.

Výsledky a diskuze

Největší hydratační aktivita byla pozorována u fází hlinitých C_4AF a $C_{12}A_7$, kdy jako hlavní produkty vznikaly vápenato-hlinité hydráty, především C_2AH_8 a C_3AH_6. U silikátových fází, tedy β-C_2S, α′-C_2S a také LFS byla pozorovaná hydratační aktivita značně nižší a jako hlavní produkty bylo možné pozorovat především C-S-H gel a portlandit $Ca(OH)_2$. Zdaleka nejnižší hydratační aktivita byla však pozorována u γ-C_2S, u kterého nedošlo ke vzniku téměř žádných hydratačních produktů.

Nejvyšší karbonatační aktivitu vykazoval především γ-C_2S, dále také α′-C_2S a LFS. V průběhu karbonatace těchto fází dochází ke vzniku zejména uhličitanů, resp. $CaCO_3$ v různých modifikacích, především však jako kalcit. Dále také vzniká Si-gel, případně C-S-H gel. U hlinitých fází, u kterých byla karbonatační aktivita pozorována pouze ve velmi malé míře, současně také docházelo ke vzniku menšího množství produktů hydratace při velmi rychlé reakci se záměsovou vodou.

Na průběh karbonatace mají významný vliv teplota i relativní vlhkost. Tyto podmínky mají vliv na samotnou míru karbonatace, kdy při teplotě 25 °C karbonatační aktivita s rostoucí relativní vlhkostí klesá a při teplotě 30 °C naopak roste. Relativní vlhkost dále má vliv také na poměr vznikajících modifikací $CaCO_3$. Obecně lze pozorovat, že při vyšších hodnotách relativní vlhkosti vzniká kromě kalcitu i větší podíl modifikací aragonitu a vateritu, což naznačuje možnou změnu mechanismu průběhu karbonatace.

Závěr

Tato práce se zabývala studiem dějů probíhajících během karbonatace pánvové strusky a jednotlivých fází, ze kterých je složena. Jednou z hlavních složek pánvové strusky je γ-C_2S, u kterého byla potvrzena jeho nereaktivita s vodou, kdy nevznikaly téměř žádné produkty. U této složky byla naopak pozorována velmi významná karbonatační aktivita za vzniku uhličitanů, resp. $CaCO_3$ především v modifikaci kalcit, což má značný vliv na celkové karbonatační vlastnosti samotné pánvové strusky. Dále byl pozorován vliv vnějších podmínek, zejména teploty a relativní vlhkosti, na průběh karbonatace, kdy mohla být při vyšších hodnotách relativní vlhkosti pozorována možná změna mechanismu karbonatace, která se projevila vznikem většího množství jiných modifikací $CaCO_3$ než kalcitu.

Karbonatace pánvové strusky se tedy zdá být potencionálně velmi výhodným řešením pro její praktické využití a zároveň jako prostředek pro sekvestraci CO_2. Toto využití by však vyžadovalo rozsáhlejší výzkum jejích karbonatačních vlastností a vlivu vnějších podmínek na průběh samotné karbonatace.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Grantové Agentury České republiky v rámci projektu: GA24-12423S – Nový přístup vývoje alternativních pojiv na bázi karbonatačního vytvrzování.

Biologicky významné látky a ich detekcia pomocou aptamérov

Petra Simonidesová[1*], Alexandra Poturnayová[2], Miroslav Gál[1]

[1] Oddelenie anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko
[2] Centrum biovied SAV, Ústav molekulárnej fyziológie a genetiky SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava, Slovensko

**xsimonidesova@stuba.sk*

Úvod

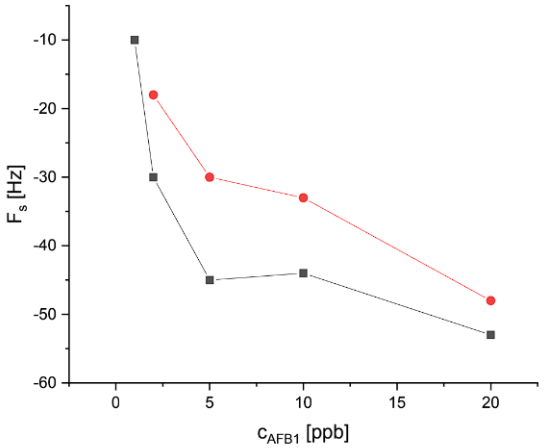
Táto práca sa zaoberá návrhom a optimalizáciou senzora na detekciu toxického mykotoxínu aflatoxínu B_1, ktorý je ohrozujúci pre ľudské zdravie. Využitím aptamérov a mikrováh z kremenného kryštálu (QCM) boli vytvorené aptasenzory, ktoré sú schopné detegovať prítomnosť aflatoxínu B_1 už pri ultranízkych koncentráciách.

Experimentálna časť

V rámci tejto práce boli vyvinuté dva typy aptasenzorov. Prvý využíval aptamér na báze tiolu a bol vytvorený inkubáciou senzora QCM v roztoku tohto aptaméru cez noc. Druhý typ bol založený na aptaméri na báze biotínu, kedy sa vrstva aptaméru na povrchu QCM senzora vytvorila priamo v prietoku. Pri vykonaných experimentoch sa sledovali zmeny rezonančnej frekvencie senzora v dôsledku adsorpcie rôznych koncentrácii aflatoxínu B_1 na vrstvách zvolených aptamérov. Tieto zmeny sa prejavili poklesom rezonančnej frekvencie senzora, čím bola v oboch prípadoch preukázaná jeho schopnosť detekcie tohto toxínu.[1-3]

Výsledky a diskusia

Porovnaním výsledkov z oboch meraní môžeme konštatovať, že sa nám v oboch prípadoch podarilo pripraviť citlivé a stabilné aptasenzory. Na nasledujúcom Obrázku 1 sú zosumarizované výsledky poklesu rezonančnej frekvencie od koncentrácie pridávaného AFB_1 pre oba senzory. Získané prvotné výsledky (Obr. 1) zatiaľ naznačujú, že aptasenzor pripravený cez noc pomocou APT-SH vykazoval väčší pokles rezonančnej frekvencie, a teda vyššiu citlivosť v testovanom koncentračnom rozsahu.[1,2]



Obr. 1 Porovnanie zmien rezonančnej frekvencie ΔF_s v závislosti od koncentrácie AFB_1 na aptasenzore APT-SH (čierne štvorce) a BIO-APT (červené body).[2]

Záver

Cieľom tejto práce bolo vyvinúť a optimalizovať senzor na detekciu aflatoxínu B_1 už pri nízkych koncentráciách, ktorý by mohol pomôcť pri monitorovaní tohto toxínu v potravinách. Experimentálne sme otestovali dva typy aptasenzorov založené na tiolovom a biotínovom aptaméri, pričom senzory vykazovali rozdiely v citlivosti. Senzor s tiolovým aptamérom pripravený inkubáciou cez noc preukázal vyššiu citlivosť. Hoci je ešte potrebná ďalšia optimalizácia, predbežné výsledky naznačujú, že vyvinuté aptasenzory majú potenciál pre použitie v praxi.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, výskumu, vývoja a mládeže Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (VEGA), projekt č. 1/0157/24.

Literatúra

1. Castillo, G., Spinella, K., Poturnayová, A., Šnejdárková, M., Mosiello, L. and Hianik, T., 2015. Detection of aflatoxin B1 by aptamer-based biosensor using PAMAM dendrimers as immobilization platform. Food Control **2015**, 52, 9-18.

2. Domsicova, M., Kurekova, S., Babelova, A., Jakic, K., Oravcova, I., Nemethova, V., Razga, F., Breier, A., Gal, M. and Poturnayova, A. Advancements in Chronic Myeloid Leukemia detection: Development and evaluation of a novel QCM aptasensor for use in clinical practice. Biochem. Biophys. Rep. **2024,** 39, 101816.

3. Nemčeková, K., Korčeková, J., Svitková, V., Baraniak, D., Domšicová, M., Melníková, E., Hornychová, M., Szebellaiová, V., Gál, M. and Poturnayová, A., Comparative Analysis of QCM and Electrochemical Aptasensors for SARS-CoV-2 Detection. Biosensors **2024**, 14(9), 431-431.

VÝVOJ FUNKČNE GRADIENTNÉHO NITRIDU KREMIČITÉHO PRE BIOAPLIKÁCIE

Tatiana Sivčáková[1], Peter Tatarko[2], Ľuboš Bača[1]

[1] Oddelenie anorganických materiálov, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava
[2] Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, Bratislava

xsivcakova@stuba.sk

Úvod

Nitrid kremičitý (Si_3N_4) patrí medzi keramické materiály s výbornými mechanickými vlastnosťami ako je pevnosť, tvrdosť a lomová húževnatosť. Je biokompatibilný a jeho zhutnenie a bioaktivitu vieme dosiahnuť pridaním vhodných bioaktívnych a spekacích prísad. [1,2] Prídavok oxidu yttritého (Y_2O_3) zabezpečuje zhutnenie materiálu a kremičitan vápenatý ($CaSiO_3$) podporuje adhéziu a proliferáciu buniek, čo naznačuje dobrú biokompatibilitu. [3]

Pri vysokých teplotách (T > 1100 °C) je Si_3N_4 v oxidačnej atmosfére termodynamicky nestabilný. Oxidácia zŕn Si_3N_4 spôsobuje tvorbu vrstvy oxidu kremičitého. Táto medzikryštalická sklovitá fáza slúži pri oxidácii ako cesta pre difúziu katiónov smerom na povrch (katióny pochádzajúce zo spekacích prísad) a difúziu kyslíka dovnútra materiálu. [2]

Cieľom práce bolo pripraviť funkčne gradientný nitrid kremičitý (Si_3N_4) s rôznym obsahom grafitu. Prídavok grafitu mal za cieľ modifikovať štruktúru bioaktívnej vrstvy s následným tepelným opracovaním pomocou kyslíkovo-acetylénového plameňa.

Experimentálna časť

Jednotlivé prášky podľa tabuľky č.1 boli homogenizované v izopropanole na planétovom mlyne Si_3N_4 guličkami pri rýchlosti otáčania 250 rpm počas doby 2h. Suspenzie sa vysušili na rotačnej odparovačke. Vzorky boli pripravené postupným vrstvením práškov od bioaktívnej vrstvy (č.1) cez medzivrstvu (č.2-4) až po tzv. hutnú vrstvu (č. 5) z dôvodu napodobenia štruktúry kosti. Prášky sa pridávali postupne pričom každá vrstva bola zalisovaná pri uniaxiálnom tlaku 15 MPa. Do vrstvy č.1 bol pridávaný grafit (0%, 10%, 20%). Následne boli vzorky spekané metódou tzv. spark plasma sintering (SPS) pri 1750°C a 70 MPa. Tvrdosť a lomová húževnatosť v jednotlivých vrstvách boli merané na priečnom reze vzorky pri zaťažení 1kg a 10kg.

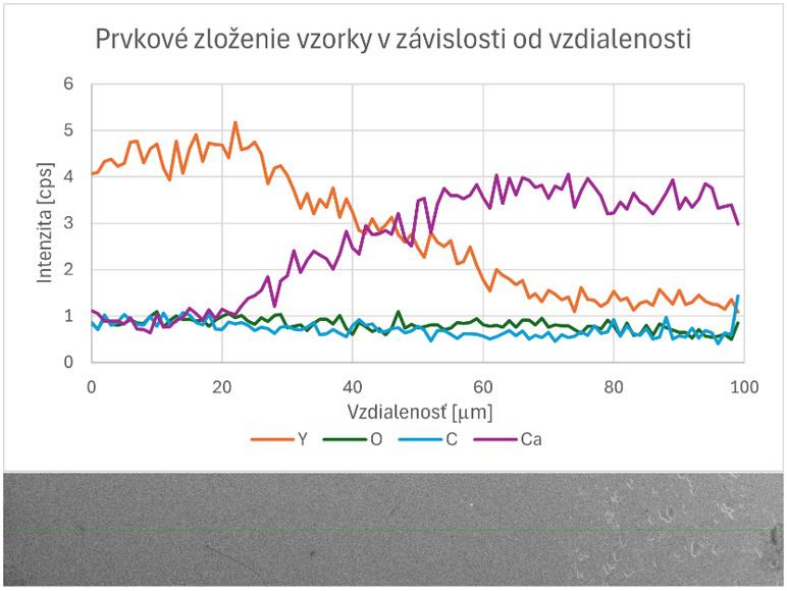
V ďalšej časti práce sa nechala 1. vrstva vzoriek s podielom grafitu zoxidovať kyslíkovo-acetylénovým plameňom pri teplote cca. 1500 °C po dobu 60 s. Pred oxidáciou boli povrchy vzoriek brúsené a vyleštené diamantovými suspenziami do zrkadlového lesku.

vrstva	Si_3N_4 (hmotn. %)	$CaSiO_3$ (hmotn. %)	Y_2O_3 (hmotn. %)
1.	85	15	0
2.	85	15	0
3.	85	11	4
4.	85	8	7
5.	93	0	7

Tab. 1: Chemické zloženie počiatočných práškových zmesí

Výsledky a diskusia

EDX analýza potvrdila, že koncentrácia ytria klesá smerom z tzv. hutnej (vrstva č. 5) do bioaktívnej vrstvy a koncentrá kalcia stúpa. Dôkladná analýza mikroštruktúry pomocou SEM ukázala, že aplikácia rôzneho množstva grafitu viedla k významným rozdielom vo veľkosti a štruktúre pórov. Spracovanie kyslíkovo-acetylénovým plameňom viedlo k vytvoreniu vzájomne prepojených pórov nepravidelného tvaru so širokou distribúciou ich veľkosti.



Obr. 1 . EDX prierez vzorky s 20% grafitu od hutnej (vľavo) po bioaktívnu vrstvu (vpravo)

Záver

Výsledky ukázali, že bol úspešne pripravený funkčne gradientný Si_3N_4 materiál. Analýzou vzoriek elektrónovým mikroskopom nebolo pozorované ostré rozhranie medzi jednotlivými vrstvami a potvrdilo sa, že prítomnosť grafitu zohráva významnú úlohu pri zmene morfológie bioaktívnych povrchových štruktúr po oxidácii.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s finančniu podporou Grantovej agentúry SR VEGA (grant č. VEGA 2/0161/22) a projektu MVTS-SAV-TUBITAK (grant č. 720464).

Literatúra

[1] BAL, B. Sonny; RAHAMAN, M. N. Orthopedic applications of silicon nitride ceramics. *Acta biomaterialia*, 2012, 8.8: 2889-2898.

[2] HNATKO, Miroslav, et al. Bioactive silicon nitride by surface thermal treatment. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40.5: 1848-1858.

[3] LIN, Kaili, et al. Study of the mechanical property and in vitro biocompatibility of CaSiO3 ceramics. *Ceramics International*, 2005, 31.2: 323-326.

VLASTNOSTI A OBMEDZENIA MIKROSCAFFOLDOV NA BÁZE HYDROXYAPATITU

Roman Fialka*, Marián Janek

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

**roman.fialka@stuba.sk*

Úvod

Hydroxyapatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) je hlavnou anorganickou zložkou ľudských kostí a zubov. Prvé štúdie o využití hydroxyapatitu v tkanivovom inžinierstve sa uskutočnili v 50. rokoch 20. storočia a odvtedy sa syntéza hydroxyapatitu ako potenciálneho materiálu pre kostné implantáty a náhrady intenzívne študuje [1].

Jednou z moderných aplikácií umelo vytvorených štruktúr v oblasti ortopédie a ústnej chirurgie je implantácia takzvaných scaffoldov na zlomené alebo inak poškodené kostné tkanivo. Tieto scaffoldy sú biokompatibilné štruktúry prírodného alebo syntetického pôvodu, ktoré sú schopné poskytnúť prostredie, na ktoré sa bunky môžu pripojiť a v ktorom sa môžu množiť. Vzájomne prepojené póry kostnej náhrady umožňujú bunkám šíriť sa a efektívne transportovať živiny, kyslík a odpadové látky, čím umožňujú rast kostného tkaniva od okrajov do vnútorných častí implantátu. Pre zabezpečenie správnej pórovitosti materiálu sa v posledných rokoch začali scaffoldy pripravovať metódou 3D tlače. [2]

Cieľom tejto práce bolo vyrobiť sériu mikroskafoldov na báze hydroxyapatitu pomocou nízko nákladovej metódy tlače FDM a vyhodnotiť ich potenciál pre biomedicínske aplikácie charakterizovaním ich tlačiteľnosti, mechanických vlastností a cytotoxicity.

Experimentálna časť

Na výrobu mikroskafoldov na báze hydroxyapatitu bolo potrebné najskôr pripraviť homogénny kompozit. To sa dosiahlo použitím dvojzávitového extrudéra, v ktorom sa práškový hydroxyapatit farmaceutickej kvality zmiešal s PVA spojivom v pomere 1:1. Na dosiahnutie požadovanej homogenity anorganického plniva v termoplastickom spojive sa použila dvojstupňová extrúzia [3]. Výsledný filament sa použil na prípravu série testovacích mikroscaffoldov s rozmermi 5,1 x 5,1 x 0,9 mm na komerčne dostupnom Creality Ender-5 Pro. Tieto mikroscaffoldy boli vytlačené s hustotou výplne 45 %, aby sa simulovala prirodzená pórovitosť ľudského kostného tkaniva. Vytlačené telieska sa potom spekali v elevátorovej peci pri 1300 °C. Mikroscaffoldy boli pozorované pred aj po spekaní s použitím optickej mikroskopie na detekciu akýchkoľvek potenciálnych makrotrhlín a defektov v ich štruktúre, na čo bol využitý optický mikroskop ZEISS Stemi 508 P.

Cytotoxicita materiálu bola hodnotená metódou MTT. Táto metóda je založená na redukcii žltého 3-(4,5-dimetyltiazol-2-yl)-2,5-difenyltetrazóliumbromidu (MTT) na nerozpustný formazán (modré hviezdicovité kryštály). Reakcia prebieha na mitochondriálnej membráne živých buniek. Formazán sa rozpustil pridaním detergentu a zafarbenie sa vyhodnotilo spektrofotometricky.

Na vyhodnotenie materiálu sa použil aj test na laktátdehydrogenázu (bunková smrť v dôsledku poškodenia bunkovej membrány). Táto metóda opisuje integritu membrány ako funkciu uvoľňovania LDH do kultivačného média. Keď je cytoplazmatická membrána narušená, LDH sa rýchlo uvoľňuje do supernatantu bunkovej kultúry.

Mechanické vlastnosti pripravených mikroscaffoldov boli simulované pomocou metódy konečných prvkov v programe ANSYS Workbench 2024 R1. Uvažovali sa dva stavy: posunutie vonkajšieho povrchu v smere osi X o hodnotu $5e^{-3}$ mm a posunutie vonkajšieho povrchu v smere osi Z o hodnotu $5e^{-4}$ mm. Tieto hodnoty boli zvolené s ohľadom na primeranosť hodnôt výsledných napätí. Výpočet bol vykonaný metódou statickej analýzy, t.j. uvažované boli len statické silové zaťaženia a okrajové podmienky.

Výsledky a diskusia

Počas procesu tlače vykazoval pripravený kompozitný materiál dobrú tlačiteľnosť. Pomocou optickej mikroskopie sa potvrdilo, že mikroscaffoldy netrpeli žiadnymi viditeľnými prasklinami alebo inými defektmi, a to pred ani po spekaní. Cytotoxicita sintrovaných vzoriek bola stanovená proti bunkovej línii ATSC pomocou MTT testu. Údaje neukazujú žiadny cytotoxický účinok po 48 hodinách. Po prepočítaní údajov na bunkovú proliferáciu bunková proliferácia vzoriek neklesla pod 65 %. Na stanovenie cytotoxicity pomocou metódy LDH sa supernatant odobral a použil sa na kalorimetrické meranie aktivity LDH. Získané výsledky poskytujú informáciu o tom, že materiály neovplyvnili integritu plazmatickej membrány.

Metóda konečných prvkov nám umožnila modelovať, kde sa v štruktúre vytlačeného mikroscaffoldu bude akumulovať napätie. Pri meraní pevnosti v ťahu v smere osi X sa dosiahne medza pevnosti v ťahu materiálu σ_{max} = 104,18 MPa pri zaťažení F > 100 N v mieste koncentrácie napätia, pričom v smere osi Z je medza pevnosti v ťahu materiálu σ_{max} = 104,18 MPa dosiahnuté pri zaťažení F > 250 N v bode koncentrácie napätia.

Záver

Cieľom tejto práce bolo zhodnotiť kompozitný materiál na báze hydroxyapatitu a jeho vhodnosť pre biomedicínske aplikácie. Materiál vykazoval dobrú tlačiteľnosť pomocou komerčne dostupnej 3D tlačiarne a nevykazoval žiadne viditeľné defekty pri pozorovaní optickou mikroskopiou pred a po spekaní. Jeho cytotoxicita bola analyzovaná pomocou testov MTT a LDH, pričom po 48 hodinách nevykazovali žiadny cytotoxický účinok ani žiadne negatívne účinky na plazmatickú membránu buniek. Oblasti, kde by sa akumulovalo napätie, boli identifikované pomocou metódy konečných prvkov.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: grant VEGA 1/0342/21, VEGA 1/0070/22, APVV-21-0173, a projektu ACCORD ITMS2014+: 313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] TAVAFOGHI, M. et al., 2018. ‘Silicon-Doped Hydroxyapatite Prepared by a Thermal Technique for Hard Tissue Engineering Applications’. Ceramics International, vol. 44, no. 15.

[2] KUMAR, P. et al., 2021. ‘3D Printing Technology for Biomedical Practice: A Review’. Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 30, no. 7, pp. 5342–55.

[3] JANEK, M. et al., 2024 Characteristics of sintered calcium deficient hydroxyapatite scaffolds produced by 3D printing. Journal of the European Ceramic Society, 44, 5284–5297.

Vplyv surfaktantov na syntézu ZnO

Adam Foltin[1*], Marián Janek[1,2]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra Fyzikálnej a Teoretickej chémie, Ilkovičova 3278/6, 841 04 Bratislava, Slovenská republika
[2]Slovenská Technická Univerzita, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

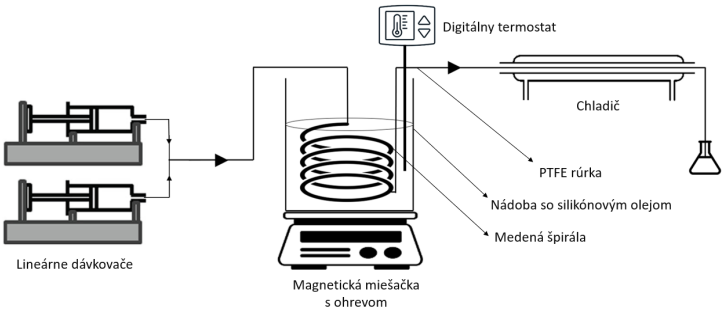
[*] foltin12@uniba.sk

Úvod

Nanočastice oxidu zinočnatého (ZnO) sa v posledných rokoch stali frekventovane diskutovanou a skúmanou témou. Študujú sa rôzne aspekty, vrátane elektrooptických [1], piezoelektrických [2], luminiscenčných [3], antibakteriálnych [4] a katalytických [5] vlastností. Predmetom záujmu sú rôzny metódy syntézy a vplyv morfológie a veľkosti častíc na fyzikálne vlastnosti, ktoré predurčujú ich kvalitu a oblasť uplatnenia [6]. Tento široký záber uplatnení ZnO nás motivoval preskúmať vplyv povrchovo aktívnych látok, ktoré majú potenciál priaznivo usmerniť morfológiu syntetizovaného ZnO.

Experimentálna časť

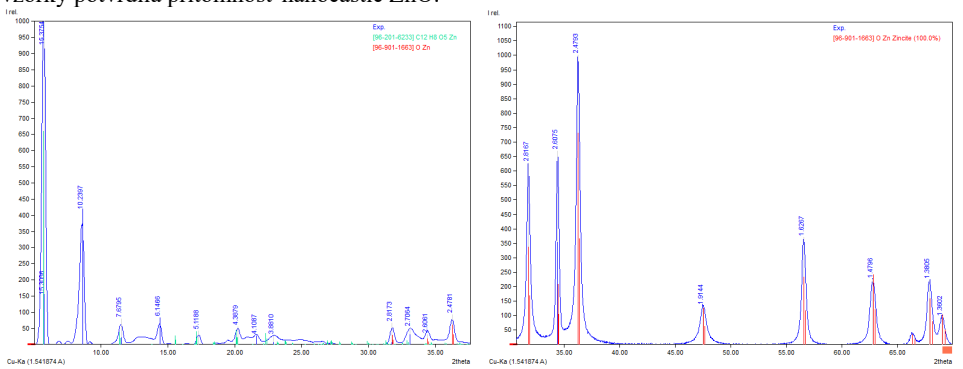
Nanočastice boli syntetizované za hydrotermálnych podmienok v rúrkovom prietokovom reaktore. Schému reaktora možno vidieť v Obr. 1. Reaktor sa skladá z dvoch lineárnych dávkovačov, ktoré dávkujú roztok do PTFE (teflón) rúrky pri konštantnej prietokovej rýchlosti. Roztoky (octan zinočnatý a hydroxid amónny) sa spolu miešajú až v PTFE rúrke aby sa predišlo nežiadúcim zárodkom nukleí, ktoré by mohli vzniknúť, ak by boli roztoky zmiešané ešte pred nástrekom do nahriatej časti reaktora. Zmes následne prejde cez reaktor v olejovom kúpeli, ktorý je zahriaty na konštantnú teplotu. Disperzia, ktorá vzniká v reaktore je následne ochladená aby sa zastavil rast vzniknutých častíc. Pri príprave roztoku octanu zinočnatého boli pridané surfaktanty. Študoval sa vplyv aniónového surfaktantu SDS (dodecylsulfát sodný)a katiónového surfaktantu ODTAB (oktadecyltrimetylamóniumbromid). Vzniknuté disperzie boli viacnásobne premyté pomocou centrifugácie a produkty syntézy sa vysušili na prášok. Prášky boli charakterizované pomocou XRD (röntgenová difrakčná analýza) a SEM (skenovacia elektrónová mikroskopia).



Obr. 1 Schéma prietokového rúrkového reaktora

Výsledky a diskusia

Z difrakčných záznamov môžeme vidieť (Obr. 2), že vzorka, ktorá bola syntetizovaná v prítomnosti surfaktantu SDS (ľavá časť Obr. 2) obsahovala iba nepatrné množstvo ZnO. Väčšinový podiel vzorky tvorili nezreagované zvyšky prekurzorov, teda vykryštalizovaný SDS. Vzorka syntetizovaná za prítomnosti katiónového surfaktantu ODTAB (pravá časť Obr. 2) obsahovala v XRD zázname iba píky charakteristické pre ZnO bez prítomnosti píkov nezreagovaných zvyškov. SEM tejto vzorky potvrdila prítomnosť nanočastíc ZnO.



Obr. 2 XRD záznam pre vzorku s prídavkom SDS (ľavá časť) a ODTAB (pravá časť)

Záver

V tejto štúdii bol preskúmaný vplyv surfaktantov na morfológiu častíc syntetizovaných pomocou hydrotermálnej prietokovej metódy v rúrkovom reaktor. Vplyv aniónového surfaktantu (SDS) bol negatívny, kvôli interakcii Zn^{2+} katiónov s aniónovou funkčnou skupinou surfaktantu. Syntéza s prítomnosťou katiónového surfaktantu (ODTAB) mala vo výťažku obsiahnutý iba ZnO potvrdený RTG analýzou, pričom boli úspešne pripravené nanočastice ZnO potvrdené SEM.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou grantu GUKE UK/3195/2024 udeleného AF. Finančná podpora grantu Slovenskej Grantovej Agentúry No. VEGA 1/0342/21 a grantu Agentúry na Podporu Výskumu a Vývoja No. APVV-21-0173.

Literatúra

[1] Lee J-H, Ko K-H, Park B-O. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method. J Cryst Growth 2003; 247: 119–125.

[2] Nie G, Yao Y, Duan X, et al. Advances of piezoelectric nanomaterials for applications in advanced oxidation technologies. Curr Opin Chem Eng 2021; 33: 100693.

[3] Kumawat A, Misra KP, Chattopadhyay S. Band Gap Engineering and Relationship with Luminescence in Rare-Earth Elements Doped ZnO: An Overview. Mater Technol 2022; 37: 1595–1610.

[4] Gudkov SV, Burmistrov DE, Serov DA, et al. A Mini Review of Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles. Front Phys; 9, https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fphy.2021.641481 (2021, accessed 29 July 2023).

[5] Ong CB, Ng LY, Mohammad AW. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. Renew Sustain Energy Rev 2018; 81: 536–551.

[6] Alves TEP, Kolodziej C, Burda C, et al. Effect of particle shape and size on the morphology and optical properties of zinc oxide synthesized by the polyol method. Mater Des 2018; 146: 125–133.

Obnoviteľné zdroje a materiály a ich využitie

Charakterizácia hlboko eutektických rozpúšťadiel a optimalizácia extrakcie bioaktívnych látok z jedľovej kôry (*Abies alba*) pomocou plánovaného experimentu

Mária Stašová, Martin Štosel

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

xstasovam@stuba.sk

Úvod

Cieľom tohto príspevku je charakterizovať hlboko eutektické rozpúšťadlá (DES) a optimalizovať ich použitie pri extrakcii bioaktívnych látok z jedľovej kôry. Jedľová kôra je bohatým zdrojom biologicky aktívnych zlúčenín, ktoré majú potenciálne využitie v rôznych priemyselných odvetviach. Hlboko eutektické rozpúšťadlá predstavujú environmentálne šetrnú alternatívu k bežne používaným organickým rozpúšťadlám, vďaka ich nízkej toxicite, biologickej odbúrateľnosti a nízkym nákladom [1].

Práca sa zameriava na výber a charakterizáciu DES systémov (xylitol : glycerol) [2] v rôznych molárnych pomeroch z hľadiska ich fyzikálno-chemických vlastností. Pomocou metódy plánovaného experimentu (Design of Experiments, DoE) bola analyzovaná účinnosť extrakcie bioaktívnych látok z jedľovej kôry pri rôznych podmienkach, ako sú teplota a čas extrakcie a molárny pomer jednotlivých zložiek DES. Výsledky boli vyhodnotené na základe výťažnosti extraktu a celkového obsahu fenolických látok [1, 3].

Experimentálna časť

Spôsob prípravy DES

DES boli pripravené zmiešaním akceptora vodíkovej väzby (xylitol) s donorom vodíkovej väzby (glycerol) metódou zahrievania. Zmes bola miešaná a zohrievaná pri 95 °C v priebehu 30 min. Výsledkom bola aj po ochladení číra homogénna kvapalina.

Postupy charakterizácie DES

Vzorky jedľovej kôry boli charakterizované pomocou normy pre stanovenie extraktívnych látok. Norma TAPPI 204 cm-97 založená na použití Soxhletovej aparatúry a ako rozpúšťadla zmesi etanol/benzén. Druhou porovnávajúcou normou bola NREL TP-510-42619 založená na použití urýchlenej rozpúšťadlovej extrakcie (ASE) kde ako rozpúšťadlá boli použité voda a následne etanol.

Postup zostavenia DoE

Plánovaný experiment sa zostavil na základe literárnej rešerše pre systémy DES. Ako sledované parametre sa vybrala teplota (30 – 100 °C) a čas extrakcie (60 – 180 min). Na základe 2-úrovňového 5-faktorového experimentu sa pripravilo 13 experimentov slúžiacich k optimalizácii extrakčného postupu.

Výsledky a diskusia

Výsledky práce priniesli niekoľko významných prínosov v oblasti využitia hlboko eutektických rozpúšťadiel (DES) ich charakterizácie a extrakcie bioaktívnych látok z jedľovej kôry. Preskúmal

sa extrakčný účinok vybraných DES systémov (xylitol : glycerol) na základe ich fyzikálno-chemických vlastností, čo umožní efektívnejšiu extrakciu bioaktívnych látok. Tieto výsledky sa porovnali s konvenčnými extrakčnými technikami ako sú Soxhletova extrakcia a urýchlená rozpúšťadlová extrakcia (ASE). Prostredníctvom plánovaného experimentu sa určili ideálne parametre pre extrakciu, čo viedlo k zvýšeniu výťažnosti bioaktívnych látok.

Výsledky preukazujú, že hlboko eutektické rozpúšťadlá dosahujú vyššiu alebo porovnateľnú účinnosť v porovnaní s tradičnými organickými rozpúšťadlami, a to pri nižšom environmentálnom dopade. Ekologická a ekonomická udržateľnosť: Práca by mohla potvrdiť, že DES sú ekologicky šetrnou a ekonomicky výhodnou alternatívou, vďaka ich biologickej odbúrateľnosti, netoxickosti a jednoduchému zloženiu, čo by mohlo podporiť ich širšie využitie v priemysle.

Získané bioaktívne látky by mohli byť následne využiteľné v rôznych priemyselných odvetviach, ako sú farmácia, kozmetika alebo potravinárstvo, pričom by ich vysoký obsah antioxidantov a fenolov mohol prispieť k vývoju produktov s vyššou pridanou hodnotou.

Záver

Získané výsledky ukazujú, že správna voľba DES a optimalizácia extrakčných podmienok môže výrazne ovplyvniť účinnosť extrakcie, čím sa podporuje využitie hlboko eutektických rozpúšťadiel ako ekologickej alternatívy v procese extrakcie rastlinných materiálov. Vysoký obsah fenolických látok dáva predpoklad, že takto pripravené extrakty budú mať potenciálne zaujímavé antioxidačné vlastností ktoré budú predmetom ďalšieho stanovenia. Táto práca nielen rozšírila teoretické poznatky o DES, ale aj poskytla praktické aplikácie pre ich využitie v extrakčných technikách, čím prispela k udržateľnému rozvoju a zeleným technológiám.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0332/24m, VEGA č. 1/0743/24 a projektu Biomasgreenchem: Extrakcia prírodných zlúčenín s pridanou hodnotou z rôznych druhov biomasy (Grant STU Bratislava pre mladých výskumníkov).

Literatúra

[1] Fuad, F. M.; Nadzir, M. M.; Harun, A. J. Mol. Liq. **2021**, 339, 116923.

[2] Jeong, K. M. et al. J. Cleaner Prod. **2017**, 151, 87-95.

[3] Sillero, L.; Prado, R.; Welton, T.; Labidi, J. Sustain. Chem Pharm. **2021**, 24, 100544.

Ekologicky orientované prístupy k izolácii lignínu: komparatívna analýza kyslého zrážania a kavitácie

Matúš Majerčiak[1], Aleš Ház[1], Richard Nadányi[1], Sanjay Nagarajan[2]

[1]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

[2]University of Bath, Department of Chemical Engineering, Claverton Down, Bath, BA2 7AY, United Kingdom

xmajerciak@stuba.sk

Úvod

Polyméry produkované z lignocelulózovej biomasy predstavujú perspektívnu alternatívu k polymérom na petrochemickej báze, vďaka ich nízkym výrobným nákladom, biokompatibilite a biodegradovateľnosti. Medzi významné zložky tejto biomasy patrí lignín, ktorý je druhým najrozšírenejším biopolymérom nachádzajúcim sa na zemskom povrchu. Hoci je lignín dnes prevažne vedľajším produktom celulózo-papierenského priemyslu, kde nachádza uplatnenie v procese regenerácie na výrobu energie. Nové trendy však naznačujú, že ak sa uskutoční vhodná modifikácia lignínovej matrice, docieli sa úprava reaktívnych miest na ligníne, čím je možné pripraviť rôzne produkty s pridanou hodnotou [1].

Vplyv funkčných skupín na vlastnosti lignínu

Lignín je štrukturálne komplexný, heterogénny a amorfný biopolymér, charakterizovaný prítomnosťou rôznych funkčných skupín, ktoré zásadne ovplyvňujú jeho fyzikálno-chemické vlastnosti. Medzi tieto funkčné skupiny patria hydroxylové, karbonylové, karboxylové, metoxylové skupiny. Tieto skupiny majú významný vplyv na rozpustnosť, reaktivitu a tepelnú stabilitu lignínu. Osobitnú pozornosť si zaslúžia fenolické a alifatické hydroxylové skupiny, ktoré zohrávajú rozhodujúcu úlohu pri chemickej reaktivite lignínu a zároveň sú najzastúpenejšími funkčnými skupinami v ligníne. Fenolické hydroxylové skupiny navyše prispievajú k hydrofilnému charakteru lignínu, čo má zásadný význam pre jeho interakciu s vodnými roztokmi. Tieto vlastnosti robia lignín atraktívnym pre vývoj funkčných biokompozitov a polymérov [1,2].

Experimentálna časť

Táto práca porovnáva dve metódy izolácie lignínu z čierneho kraftového lúhu a alkalického lignínu: konvenčné zrážanie pomocou kyseliny a kavitáciu. Cieľom výskumu bolo optimalizovať podmienky izolácie (pH a teplota) využitím plánovaného experimentu (Design of Experiments, DoE). Kyslé zrážanie, tradičný, ale energeticky náročný proces, prebieha znížením pH pridaním kyseliny, čím sa lignín vyzráža. Kavitácia, na druhej strane, predstavuje modernú techniku, pri ktorej vznikajú mikroimplózie bublín vytváraných tlakovými vlnami, čo umožňuje uvoľnenie lignínu z lúhu prostredníctvom mechanických síl a lokálnych zmien teploty a tlaku.

V rámci oboch metód sa procesné parametre optimalizovali úpravou pH a teploty. Izolované ligníny sa analyzovali pomocou UV-Vis spektroskopie, FTIR, termogravimetrickej analýzy (TGA) a elementárnej analýzy (C, H, N, S). Na základe chemických a tepelných vlastností boli ligníny

charakterizované s cieľom vyhodnotiť ich vhodnosť pre aplikácie v biokompozitoch, polyméroch a iných biotechnologických produktoch. Táto práca prináša dôležité poznatky o optimalizovaných podmienkach izolácie lignínu, čím prispieva k rozvoju udržateľných procesov v celulózo-papierenskom priemysle a otvára nové možnosti pre jeho využitie v pokročilých materiáloch.

Tab. 1 Podmienky pre plánovaný experiment

	Matematické hodnoty		Reálne hodnoty	
Vzorka	**Teplota**	**pH**	**Teplota [°C]**	**pH**
1	-1	-1	33,05	2,37
2	1	-1	71,95	2,37
3	-1	1	33,05	4,13
4	1	1	71,95	4,13
5	-1,414	0	25	3,25
6	1,414	0	80	3,25
7	0	-1,414	52,5	2
8	0	1,414	52,5	4,5
9	0	0	52,5	3,25
10	0	0	52,5	3,25
11	0	0	52,5	3,25
12	0	0	52,5	3,25
13	0	0	52,5	3,25

Tab. 2 Podmienky pre kavitáciu

	Zdroj	**Proces**	**Postup**
BL1	AL	Kúpeľ	pH 4,51→Kav.
BL2	AL	Kúpeľ	pH 3,25→Kav.
BL3	AL	Kúpeľ	pH 2,01→ Kav.
BL4	ČL	Kúpeľ	pH 4,50→ Kav.
BL5	ČL	Kúpeľ	pH 3,27→ Kav.
BL6	ČL	Kúpeľ	pH 2,01→ Kav.
BL7	ČL	Kúpeľ	Kav.→pH 4,51
BL8	ČL	Kúpeľ	Kav.→ pH 3,26
BL9	ČL	Kúpeľ	Kav.→pH 2,00
PL1	AL	Sonda	Kav.→pH 4,52
PL2	AL	Sonda	pH 4,53→ Kav.
PL3	AL	Sonda	Kav.→ pH 3,02
PL4	AL	Sonda	pH 3,05→ Kav.
PL5	ČL	Sonda	Kav.→ pH 4,50
PL6	ČL	Sonda	pH 4,53→ Kav.
PL7	ČL	Sonda	Kav.→ pH 2,98
PL8	ČL	Sonda	pH 2,97→ Kav.

***ČL** - čierny lúh**, AL** - alkalický lignín

Záver

Z výsledkov merania sa zistilo, že vplyvom rozdielnych izolačných techník sa výsledky značne odlišovali. Pri kavitácii sa pozorovala vyššia kvalita izolovaného lignínu, keď pri izolácii sa ako prvý krok vstupná surovina (čierny lúh/alkalický lignín) najskôr okyslila na požadované pH a následne podrobila kavitácii. Výsledky meraní sa vyhodnotili a vybrali sa najvhodnejšie podmienky pri ktorých by sa mal pripraviť lignín požadovaných kvalít na vopred určenú aplikáciu.

Poďakovanie
Túto prácu podporila Agentúra na podporu výskumu a vývoja SR na základe zmluvy APVV-22-0388 a Vedeckou grantovou agentúrou VEGA 1/0332/24, VEGA 1/0743/24. Taktiež poďakovanie patrí Institute for Sustainability and Climate Change at University of Bath za poskytnutie financovania a podpory pri riešení tohto projektu.

Literatúra

[1] Nadányi, R.; Zinovyev, G.; Majerčiak, M.; Štosel, M.; Jablonský, M.; Ház, A. Forests **2024**, 15, 1028.

[2] Lisý, A.; Ház, A.; Nadányi, R.; Jablonský, M.; Šurina, I. Energies **2022**, 15, 6213.

Optimalizácia výrobných procesov pre výrobu buničiny z jednoročných rastlín

Klára Janigová, Veronika Majová

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

xjanigova@stuba.sk

Úvod

Táto práca sa zameriava na dve problematiky v oblasti výroby buničiny z jednoročných rastlín. Konkrétne boli skúmané vzorky vlákna konope a ľanu. Konope alebo priemyselné konope (*Canabis sativa L.*) je rastlina pestovaná pre svoje lykové vlákno alebo jedlé semená. Konope s rýchlym rastom a vysokým obsahom celulózy v rozmedzí od 70 % do 74 % má vysokú kvalitu vlákniny pre rôzne produkty konečného použitia. Výskumy uvádzajú použitie rôznych častí priemyselného konope pri výrobe papiera [1]. Ľan (*Linum usitatissimum*) je jednoročná olejnatá plodina, ktorá sa pestuje, buď pre vlákno (ľan vláknitý), alebo pre olej (ľan olejnatý) [2]. Ľanové vlákno je tiež surovinou pre vysokokvalitný papierenský priemysel na použitie v tlačených bankovkách a rolovacom papieri na cigarety [3]. Existuje veľké množstvo druhov týchto plodín, pestované v rôznych krajinách, pri rôznych podmienkach. Preto je vo výrobe potrebné stanovovať optimálne podmienky pre ich spracovanie.

Experimentálna časť

Práca spočívala vo varení vzoriek vlákna ľanu a konope v laboratórnom varáku pri štandardných podmienkach varenia a sledovaní vplyvu zmeny niekoľkých faktorov. S použitím varného média zmesi hydroxidu sodného, BIM a vody. V prvom kroku sa skúmal vplyv rôznej impregnačnej teploty, konkrétne 50 °C, 90 °C a 100 °C na vlákna konope s dĺžkou ± 5 cm odobratých z výrobného procesu po vyklepaní pazderia. Taktiež sa sledoval vplyv pridaného pazderia k materiálu na výsledné vlastnosti pololátky. Pri každej teplote boli skúmané tri vzorky čistého vlákna bez pazderia tak, ako sú dopravované do veľkého procesného varáka. Tieto výsledky sa porovnávali so vzorkami s pridaným pazderím. V priemere surový materiál v balíkoch obsahuje cca 12 % pazderia. K ďalším trom vzorkám sa preto pridávalo práve 12 % pazderia. Pri konopnom vlákne sa sledovala aj závislosť Kappa čísla a LVČ od rozmeru vareného vlákna. V tomto prípade sa vzorka odobrala z balíkov v sklade a strihala ručne na dĺžky ± 1 cm, ± 5 cm, ± 10 cm, ± 15 cm, ± 20 cm. Ručné strihanie vlákna napodobnilo proces strojného vyklepávania vlákien. Varenie rôznych dĺžok vlákien sa uskutočnilo pri štandardných podmienkach varenia simulujúce originálny výrobný proces s impregnačnou teplotou 90 °C, ktorá sa preukázala ako najvhodnejšia.

Ľanové vlákno sa taktiež varilo pri štandardných podmienkach a impregnačnej teplote 90 °C. Opäť dĺžky ± 1 cm, ± 5 cm, ± 10 cm, ± 15 cm, ± 20 cm. Ďalšie meranie pri ľanovom vlákne sa týkalo vplyvu dĺžky rosenia vlákien. Rosenie spočívalo v ponechaní vysušeného vlákna v exteriéri, po dobu 28 dní.

Pri každej jednej várke sa stanovovalo Kappa číslo a LVČ pololátky. Taktiež aj hodnoty pH a obsah zvyškových alkálií z čierneho lúhu podľa normy.

Výsledky a diskusia

Varenie vlákien rôznej dĺžky sa vykonávalo z dôvodu, aby sa potvrdilo, že aktuálne používaná dĺžka vlákna vo výrobe je optimálna. Pokus potvrdil, že pre konopné vlákno je najvýhodnejšia dĺžka ± 5 cm, kde hodnota Kappa čísla dosahuje najnižšie hodnoty. Paradoxne práve pri 1 cm je hodnota Kappa čísla najvyššia, čo môže byť spôsobené spätným naviazaním lignínu do materiálu z dôvodu malého rozmeru. A zase naopak pri dlhších vláknach hodnota Kappa čísla opäť rastie, čo môže byť spôsobené nedostatočným odvarením lignínu z vlákna.

V prípade ľanového vlákna sa ukázala ako najoptimálnejšia dĺžka vlákien ± 10 cm z hľadiska čísla Kappa, kde práve pri 10 cm bola hodnota najnižšia. Tu sa najmenej vhodné preukázali dĺžky ± 15 a ± 20 cm. Ďalšie meranie pri ľanovom vlákne sa týkalo vplyvu rosenia vlákien na Kappa číslo a LVČ. Rosenie spočívalo v ponechaní vysušeného vlákna v exteriéri, kde naň padala rosa aj dážď ale zároveň bolo prirodzene vysušené slnkom. Výsledky ukazujú markantné zmeny už pri rosení 1 týždeň (7 dní) oproti pôvodnej vzorke. Zaujímavosťou bolo, že po 14 dňoch hodnota Kappa čísla stúpla. To môže byť spôsobené vplyvom počasia, kde v daný časový úsek nepadali žiadne zrážky a bolo nadmerné sucho, takže lignín vo vláknach sa mohol opäť naviazať alebo zasušiť vo vláknach, čo mohlo spôsobiť nárast Kappa čísla. V ďalších týždňoch bolo počasie optimálne pre rosenie, takže aj hodnoty Kappa čísla klesali ako sa predpokladalo. Najnižšie Kappa číslo vykazovala vzorka po 4 týždňoch (28 dňoch) rosenia.

Záver

Experimentálna práca sa zameriavala hlavne na stanovovanie Kappa čísla pri zmene niektorých faktorov ovplyvňujúcich várku. V prvom rade sa stanovil optimálny rozmer pre varenie vlákna konope a ľanu. Pre konope je to dĺžka ± 5 cm a pre ľan ± 10 cm. Toto stanovovanie sa vykonávalo hlavne z dôvodu predstavy, že čím bude vlákno kratšie, tým bude kvalitnejšie odvarené a bude obsahovať menej lignínu. Obsah lignínu je totiž jedným z hlavných sledovaných hodnôt pri výrobe buničiny v prevádzke. Druhou časťou práce bolo skúmanie vplyvu rosenia na vlastnosti buničiny. Zistil sa markantný úbytok Kappa čísla už po prvom týždni rosenia a ešte väčší úbytok po štyroch týždňoch. Zavedenie takéhoto kroku predúpravy do prevádzky na výrobu buničiny z jednoročných rastlín, by znamenalo výrazný pokles používaných bieliacich technológií a chemikálií, čo by mohlo viesť k ráznemu zníženiu nákladov na bieliaci proces.

Literatúra

[1] Yimlamai, P. et al. Heliyon. **2024**, 10(3), e25353.

[2] Koçar, G. Encyclopedia of Sustainable Technologies. **2017**, 121-130.

[3] Chand, N.; Fahim, M. Natural fibers and their composites. In *Tribology of Natural Fiber Polymer Composites*, 2nd ed.; Elsevier Ltd., **2021**; pp 1-59.

Štúdium elastických vlastností papiera s mechanickou úpravou

Alena Holubová, Ida Skotnicová

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

xholubova@stuba.sk

Úvod

V tejto práci sme sa sústredili predovšetkým na skúmanie elastických vlastností papiera s mikrokrepovou štruktúrou v porovnaní s papierom bez krepovania. Analyzovali sme rozdiely v ich schopnosti reagovať na mechanické namáhanie, čím sme získali hlbšie poznatky o vplyve mikrokrepovania na elastické vlastnosti papiera. Štúdium týchto vlastností je dôležité nielen pre lepšie pochopenie samotného materiálu, ale aj pre jeho širšie využitie v rôznych odvetviach, ako sú napríklad obalový priemysel, biomedicína, a mnoho ďalších.

Experimentálna časť

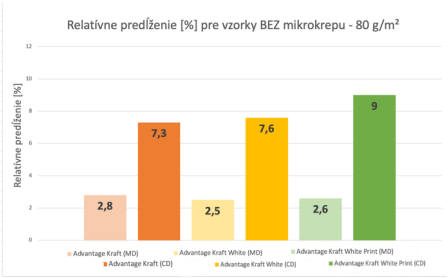
V experimentálnej časti sme pracovali so vzorkami papiera, ktoré boli mechanicky upravené procesom krepovania. Tieto vzorky zahŕňali typy Advantage Semi Extensible, Advantage Semi Extensible White a Advantage Semi Extensible White Print. Vzorky bez mechanickej úpravy predstavovali typy Advantage Kraft, Advantage Kraft White a Advantage Kraft White Print. Všetky testované vzorky mali plošnú hmotnosť 80 g/m².

Na meranie mechanických vlastností papiera sme využili univerzálny testovací prístroj Instron 3365. Vzorky papiera boli postupne vystavené kontrolovanému ťahovému zaťaženiu až do bodu pretrhnutia. Počas testovania sme zaznamenávali hodnoty maximálnej pevnosti v ťahu (tržné zaťaženie) a relatívneho predĺženia vzorky pri pretrhnutí, aby sme mohli porovnať vplyv mikrokrepovania na elastické vlastnosti papiera. Merania sme uskutočnili v priečnom (CD) a pozdĺžnom smere (MD) – aby sme zachytili rozdiely v mechanických vlastnostiach závislých na orientácii vlákien.

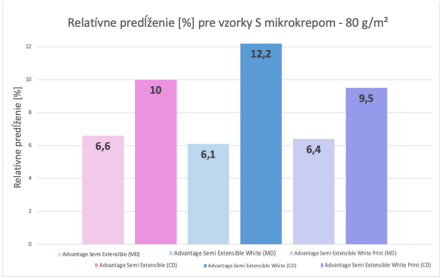
Okrem mechanických testov sme na detailnejšiu analýzu štruktúry vlákien využili mikroskopické pozorovanie, aby sme lepšie pochopili rozdiely medzi vzorkami papiera s mikrokrepovaním a bez neho. Pomocou mikroskopu sme analyzovali štruktúru vlákien a povrchové úpravy, čo nám umožnilo presne identifikovať zmeny v usporiadaní a orientácii vlákien, ktoré vznikajú počas procesu mikrokrepovania.

Výsledky a diskusia

Výsledky meraní preukázali významné rozdiely v elastických vlastnostiach medzi mikrokrepovaným a nekrepovaným papierom. Vzorky s mikrokrepovaním dosiahli vyššie hodnoty relatívneho predĺženia, čo potvrdzuje, že mikrokrepovanie zvyšuje pružnosť papiera a jeho schopnosť odolávať mechanickému namáhaniu, čo je viditeľné aj v grafoch č. 1 a č. 2.

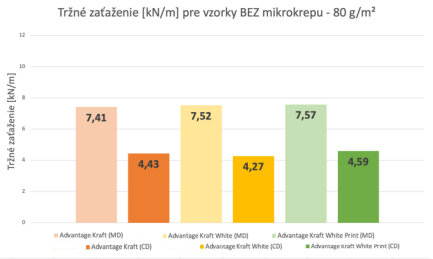


Graf č. 1

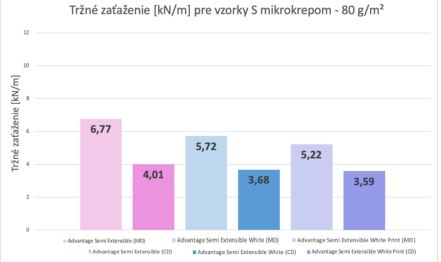


Graf č. 2

Pri meraní tržného zaťaženia sme pozorovali, že vzorky v pozdĺžnom smere (MD) vykazovali vyššiu pevnosť v ťahu v porovnaní s priečnym smerom (CD), čo je v súlade s predpokladom, že papier má väčšiu pevnosť v smere vlákien (Graf č. 3 a Graf č. 4).



Graf č. 3



Graf č. 4

Záver

Táto práca bola zameraná na štúdium elastických vlastností komerčne vyrábaných druhov papiera. Boli testované papiere s mechanickou úpravou mikrokrepom a bez mikrokrepu. Výsledky ukázali, že mikrokrepovanie výrazne zlepšuje elastické vlastnosti papiera, čo sa prejavilo vyššou hodnotou relatívneho predĺženia a lepšou odolnosťou voči mechanickému namáhaniu. Rozdiely medzi pozdĺžnym (MD) a priečnym smerom (CD) potvrdili vplyv orientácie vlákien na pevnosť papiera. Tieto poznatky podporujú využitie mikrokrepovaného papiera ako ekologickejšej alternatívy v rôznych odvetviach.

Poďakovanie

Táto práca vznikla za podpory Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV – 22-0277 a projektu VEGA 1/0651/23.

Literatúra

[1] Krkoška, P.; Panák, J.; Hanus, J.; Vizárová, K.; Šutý, Š. Technológia výroby papiera. Slovenská technická univerzita: Bratislava, **2014**. ISBN 978-80-227-4127-9.

[2] VISHTAL, A. Formability of paper and its improvement. Doctoral dissertation, VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, **2015**.

[3] Vishtal, A.; Retulainen, E. BioResources **2014**, 9(4), 7951-8001.

[4] Šustková, A. Zpracování celulózy pro průmyslové aplikace. Bakalárska práca: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, **2018**.

Elasticita papiera a jej fyzikálna modifikácia

Kristína Kyseľová, Lota Chrvalová, Ida Skotnicová

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

xkyselovak@stuba.sk

Úvod

V práci sa zaoberáme výrobou hárkov s vysokým stupňom mletia a charakterizáciou jeho vlastností za cieľom zvýšenia jeho elasticity. Pozorovali sme vplyv mletia na fyzikálne, mechanické a povrchové vlastnosti papiera, ktoré sa menili s časom a stupňom mletia. Zlepšenie mechanických vlastností papiera má potenciál pri výrobe papierových obalov, ktoré by v budúcnosti mohli nahradiť niektoré druhy plastových obalov [1]. Obaly z celulózových vlákien majú výhodu v tom, že sú dobre biologicky odbúrateľné, recyklovateľné a obnoviteľné. Práve kvôli týmto dôvodom je cieľom práce zlepšovanie ich elastických vlastností [2].

Experimentálna časť

V prvej časti našej práce sme si pripravili laboratórne hárky z buničiny *RM 8495 Nothern Softwood Bleached Kraft Pulp* od dodávateľa *The Procter and Gamble Cellulose Company, Merphis Tennessee, USA*. Buničinu sme navážili a nechali napučiavať 24 hodín vo vode. Následne sme ju rozvláknili v laboratórnom rozvlákňovači podľa normy ISO 5263-1. Po rozvláknení sme suspenziu vlákien preniesli do Valley holandra, v ktorom sme ju mleli podľa normy ISO 5264-1. Suspenziu sme mleli, až kým sme nedosiahli stupeň Schopper-Rieglera (°SR) s hodnotou 71. Zo vzoriek suspenzie zomletej na 31, 40, 52, 60 a 71 °SR sme odobrali vzorky na odmeranie Zeta potenciálu. Meranie Zeta potenciálu jednej vzorky suspenzie sme vykonali päťkrát a vyhotovili priemer. V ďalšom kroku sme so suspenzií pripravili laboratórne hárky podľa normy ISO 5269-1 s hmotnosťou 2 g. Laboratórne hárky sme využili na meranie mechanických vlastností a stupňa zadržania vody (WRV).

Výsledky a diskusia

Experimentálna časť sa venovala príprave hárkov s vysokým stupňom mletia. Podarilo sa nám pripraviť suspenziu vlákien, so stupeňom Schopper-Rieglera 31, 40, 52, 60 a 71. V tabuľke 1 sme uviedli časy mletia suspenzie vlákien, ktorým zodpovedajú hodnoty °SR. Z pripravených suspenzií sme si odobrali vzorky na odmeranie Zeta potenciálu. V tabuľke 1 sme taktiež uviedli hodnoty Zeta potenciálu namerané pre suspenzie s daným stupňom Schopper-Rieglera. Zeta potenciál vlákien s rastúcim stupňom mletia rástol. V poslednom prípade, pri suspenzii s hodnotou 71 °SR sme pozorovali pokles Zeta potenciálu na hodnotu podobnú Zeta potenciálu suspenzie s hodnotou 31 °SR.

Následne sme so suspenzii pripravili laboratórne hárky s priemernou hodnotou priemerov 16,369 ± 0,083 cm. Pozorovali sme, že odvodňovanie hárkov s nižším stupňom mletia bolo rýchlejšie, ako u hárkov s vysokým stupňom mletia. Laboratórne hárky boli sušené v sušiarni pri teplote 30 °C.

Tabuľka 1 Tabuľka zobrazujúca čas mletia suspenzie vlákien, stupeň SR a Zeta potenciál vlákien

Čas mletia [min]	°SR	Zeta potenciál [mV]
0 (vzorka po rozvláknení)	13	–
10	17	–
17	19	–
25	31	– 19,96 ± 0,18
30	40	– 18,58 ± 0,13
35	52	– 18,28 ± 0,26
40	60	– 18,08 ± 0,29
45	71	– 19,88 ± 0,15

Záver

Pri príprave suspenzie vlákien na výrobu hárkov sa nám podarilo pripraviť suspenziu s hodnotou 71 °SR. Túto hodnotu považujeme za vysokú hodnotu °SR. Pri formovaní laboratórnych hárkov sme pozorovali zmenu rýchlosti odvodňovania, ktorá s rastúcim stupňom mletia taktiež rástla. Po vyformovaní a vysušení hárkov sme merali mechanické vlastnosti, ktoré sa líšili vzhľadom na °SR.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-22-0277 a projektu VEGA 1/0651/23.

Literatúra

[1] Vishtal, A.; Retulainen, E. BioRes. **2014**, 9(4), 7951-8001.
[2] Vishtal, A., Retulainen, E. BioRes. **2012**, 7(3), 4424-4450.

Ovplyvňovanie elastických vlastností papiera fyzikálnymi a chemickými modifikáciami

Lota Chrvalová, Ida Skotnicová, Štefan Šutý

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

lota.chrvalova@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti spotrebitelia hľadajú obaly a výrobky, ktoré sú šetrné k životnému prostrediu, čím sa zvyšuje dopyt o obaly na báze papiera. Výhodou využívania papiera v obalovom priemysle je jeho obnoviteľnosť, biodegradovateľnosť a recyklovateľnosť, keďže papier je považovaný za vysokohodnotný a ekologický materiál [1].

Nové aplikácie papierenských výrobkov vytvárajú požiadavky na zlepšenie ich kvality. V modernej výrobe papiera sú predmetom výskumu najmä mechanické vlastnosti. Doteraz bolo možné sa stretnúť so snahou zlepšovať pevnosť v ťahu, zatiaľ čo iné vlastnosti boli tak trochu podceňované. S rastúcim dopytom v rôznych priemyselných odvetviach sa do popredia dostáva parameter rozťažnosti papiera [2].

Cieľom je vývoj nových možností modifikácie. S prihliadnutím na dopady pre celulózo papierenský priemysel, ale aj momentálnu ekologickú situáciu, je potrebné zabezpečiť rozvoj produktov z obnoviteľných zdrojov.

Experimentálna časť

Experimentálna časť bola zameraná na hľadanie nových možností modifikácie pri výrobe papiera, so zameraním na zvýšenie elastických vlastností papiera. Na experimenty bola použitá krátkovláknitá a dlhovláknitá buničina. Rozvláknenie buničiny sa vykonávalo za mokra v štandardnom laboratórnom rozvlákňovači (ISO 5263-1). Mletie buničiny sa následne vykonávalo vo Valley holandri (ISO 5264-1). Papierovina bola podrobená testom na odvodňovaciu schopnosť suspenzie, meranie Zeta potenciálu, Water Retention Value (schopnosť vzorky zadržiavať vodu).

Jedna z modifikačných techník bolo zvolená mechanická úprava – mikrokrep. Ako prídavné aditívum bol zvolený DuraPulp. Jedná sa o biokompozit, vyrobený z drevných vlákien a kyseliny polymliečnej (PLA). DuraPulp bol podrobený rovnakej úprave ako buničinové vlákna.

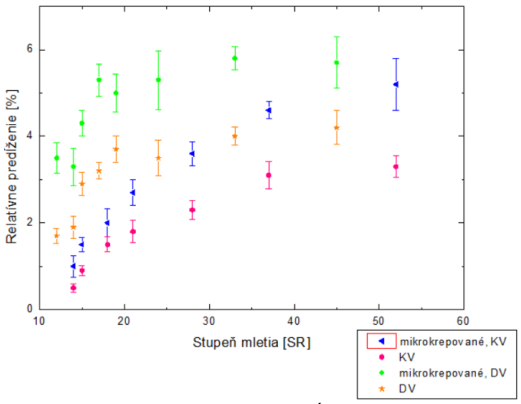
Laboratórne hárky boli formované na manuálnom formovači hárkov (ISO 5269-1). Hárky obsahujúce DuraPulp boli za tepla lisované. Pre aktiváciu DuraPulp bolo potrebné hárky vystaviť teplote minimálne 170 °C a tlaku 30 barov. Pri každej sade hárkov sme vykonávali testy na mechanické vlastnosti na zariadení INSTRON (ISO 1942-2).

Výsledky a diskusia

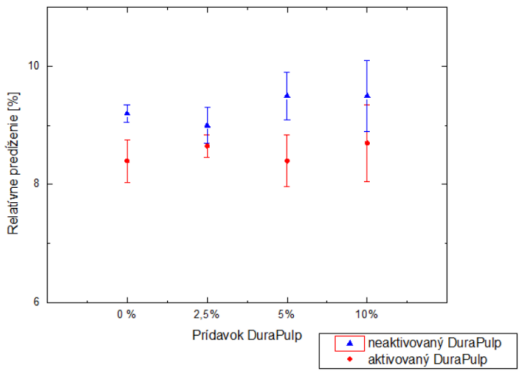
Mechanické úpravy patria k najúčinnejším technikám pre zlepšenie elastických vlastností papiera. Papier po lisovaní medzi plsťami sa javil jemne vydutý, s jemným vzorom zvrásnenia. Pri využití mikrokrepu pozorujeme zníženie pevnostných vlastností. Využitím mikrokrepu dochádza k zvýšeniu relatívneho predĺženia okolo 30 % (obr. 1).

Pre modifikáciu prídavkom DuraPulp bola zvolená dlhovláknitá buničina. Prídavok DuraPulp bol zvolený pri dvoch stupňoch mletia 24 SR a 49 SR.

Pre neaktivovaný DuraPulp (24 SR) sme pozorovali zvýšenie relatívneho predĺženia pri prídavkoch 5 % a 10 % (obr. 2). Po tepelnom lisovaní pozorujeme pokles v relatívnom predĺžení pri všetkých hárkoch. Napriek poklesu v hodnotách relatívneho predĺženia, aktivácia DuraPulp spôsobila nárast pevnostných vlastností oproti hárkom z dlhovláknitej buničine.



Obr. 1 Závislosť relatívneho predĺženia od stupňa mletia



Obr. 2 Závislosť relatívneho predĺženia od prídavku DuraPulp (24 SR)

Záver

Vhodnejším materiálom na výrobu elastického papiera sa javí dlhovláknitá buničina. Mikrokrep, ako mechanická úprava papiera, zvyšuje relatívne predĺženie papiera a zároveň spôsobuje zníženie pevnostných vlastností. Pri prídavku DuraPulp sledujeme zvýšenie pevnostných vlastností a miernu eleváciu relatívneho predĺženia. Výhodou pri spojení týchto dvoch techník je získanie papiera s vyšším predĺžením a s dobrými pevnostnými vlastnosťami.

Poďakovanie
Táto práca vznikla za podpory Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-22-0277 a projektu VEGA 1/0651/23.

Literatúra

[1] Oloyede, O. O.; Lignou, S. Foods **2021**, 10(5), 1035.

[2] Zeng, X. et al. BioResources **2013**, 8(1), 472–486.

Potravinárska a kozmetická chémia a technológia

Potenciál strukovín pri produkcii inovatívnych bezlepkových cestovín

Laura Dvořáková, Zlatica Kohajdová, Tatiana Holkovičová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.

lavra.dvorakova@gmail.com

Úvod

V súčasnosti narastá počet ľudí s potravinovými intoleranciami, vrátane celiakie. Spotrebitelia sa viac zaujímajú o vplyv stravy na zdravie, čo zvyšuje dopyt po výživných bezlepkových potravinách. Strukoviny, ako fazuľa, cícer, či šošovica predstavujú vhodnú alternatívu pri výrobe bezlepkových cereálnych produktov, vďaka vysokému obsahu bielkovín a vlákniny. Táto práca sa zameriava na využitie strukovín v bezlepkovej výžive, pričom v experimentálnej časti sú hodnotené bezlepkové cestoviny s prídavkom cícerového bielkovinového koncentrátu.

Experimentálna časť

Experimentálna časť práce bola zameraná na prípravu bezlepkových cestovín na báze kukuričnej a ryžovej múky s rôznymi prídavkami cícerového bielkovinového koncentrátu (10, 20, 30% náhrada bezlepkovej múčnej zmesi). Na výrobu cestovín boli použité nasledujúce suroviny: ryžová múka, kukuričná múka, voda, olej, vajcia, guarová guma (zakúpené v maloobchodnej sieti) a cícerový bielkovinový koncentrát (Donauchem s.r.o., Slovensko).
Cestoviny boli pripravené podľa modifikovaného postupu autorov Riberio a kol. (2018) pomocou cestovinového lisu (Ggmgastro international, Nemecko).

Na senzorické hodnotenie cestovín bola použitá 7-bodová hedonická stupnica, pričom sa stanovili parametre ako celkový vzhľad, farba, vôňa, chuť, lepivosť a celková prijateľnosť[2].
V pripravených výrobkoch boli stanovené nasledujúce kvalitatívne parametre: napúčavosť, varivosť, straty varením a absorpcia vody [2].

Výsledky a diskusia

Varivosť cestovín predstavuje čas v minútach potrebný na úplné uvarenie skúšaných cestovín [3]. Bolo zistené, že doba varenia cestovín sa predlžovala so zvyšujúcim sa podielom cícerového bielkovinového koncentrátu vo výrobku (13-15,5 min). Tieto výsledky boli v súlade so zisteniami autorov Sofi a kol. (2020), ktorí inkorporovali do ryžových cestovín bielkovinové izoláty z rôznych odrôd cícera.

Straty varením reprezentujú množstvo pevných látok, ktoré sa pri varení uvoľnia do vody [5]. Ukázalo sa, že hodnoty tohto parametra narastali so zvyšujúcim sa podielom koncentrátu vo finálnom produkte (z 1,30 % na 2,11 %).
Ďalej bolo stanovené, že napúčavosť a absorpcia vody cestovinami boli výrazne modifikované prídavkom bielkovinového koncentrátu.

Senzorické hodnotenie ukázalo, že cestoviny s vyšším podielom cícerového bielkovinového koncentrátu (20 % a 30 %) boli pre hodnotiteľov prijateľnejšie ako výrobky pripravené zo zmesi ryžovej a kukuričnej múky.

Záver

V práci bol hodnotený potenciál cícerového bielkovinového koncentrátu pri výrobe bezlepkových cestovín. Výsledky ukázali, že inkorporácia tejto alternatívnej suroviny do cestovín modifikovala ich kvalitatívne parametre a mala pozitívny vplyv na celkovú prijateľnosť produktov. Prídavok bielkovinových koncentrátov na báze strukovín môže predstavovať efektívny spôsob, ktorým je možné zvýšiť obsah bielkovín v bezlepkových cestovinách.

Literatúra:

[1] Ribeiro, T.H.S.; Bolanho, B.C.; Montanuci, F.D.; Ruiz, S.P. Ciênc. Rural. **2023**, 48(12), 1-9.

[2] Chetrariu, A.; Dabija, A. AJ. **2021**, 11, 2-17.

[3] Kohajdová, Z.; Karovičová, J.; Jurasová, M.; Magala, M. Cereálie, cukor, cukrovinky I. **2013**, 90.

[4] Sofi, S.; Singh, J.; Chhikara, N.; Panghal, A.; Gat, Y. Food Biosci. **2020**, 36, 1-8.

[5] Asker, G.A.H.; Mousa, M.M.H. JFDS. **2021**, 12(9), 203-209.

Vitamín D v potravinách

Mária Nováková, Zlatica Kohajdová, Tatiana Holkovičová

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

xnovakovam@stuba.sk

Úvod

Vitamín D je v tukoch rozpustný vitamín, ktorý je nevyhnutný pre zdravie kostí. Zohráva významnú úlohu v správnej funkcii orgánov a je dôležitý pri prevencii chorôb. Hlavným zdrojom vitamínu D je dostatočná expozícia slnečnému žiareniu, avšak nadmerné vystavovanie sa slnečnému žiareniu sa spája s rizikom rakoviny kože, preto fortifikácia potravín vitamínom D predstavuje vhodnú alternatívu na zabezpečenie dostatočného množstva vitamínu D [1]. Vitamín D sa v potravinách nachádza vo forme cholekalciferolu (vitamín D_3) a ergokalciferolu (vitamín D_2) a ich metabolitov, ku ktorým patria hydroxylované a dihydroxylované vitaméry, najmä 25(OH)D. Vitamín D_3 a jeho metabolity sú prítomné len v potravinách živočíšneho pôvodu, v rybách, v mäse, vajciach a mlieku. Vitamín D_2 sa vo vysokých množstvách nachádza v lesných hubách [2].

Obohacovanie potravín vitamínom D je vhodnou alternatívou ako prekonať nedostatočnú dennú expozíciu vitamínu D a predchádzať tak zdravotným problémom spojeným s nedostatkom tohto vitamínu. Základné potraviny, ako je mlieko, margaríny, oleje, múka a chlieb sa odporúčajú ako vhodné produkty na fortifikáciu vitamínom D [3].

Vzhľadom na vplyv vitamínu D na ľudské zdravie sa v posledných rokoch zvýšil záujem o tento vitamín v medzinárodnej vedeckej komunite, ako aj medzi organizáciami pre bezpečnosť potravín, v potravinárskom priemysle a takisto medzi bežnou populáciou [4].

Výsledky a diskusia

Na zvýšenie príjmu vitamínov sa vitamíny pridávajú priamo do potravín, avšak, nakoľko je fortifikácia potravín stále nepovinnou iniciatívou výrobcov, podiel týchto produktov na trhu je nízky [5]. Európsky úrad pre bezpečnosť potravín schválil 2 nové potraviny, ktoré majú vysoký obsah vitamínu D. Ide o tzv. novel foods, medzi ktoré patrí pekárske droždie a prášok z huby *Agaricus bisporus* (Pečiarka dvojvýtrusná). Obidve tieto potraviny sú ožiarené UV žiarením, ktoré spôsobuje premenu ergosterolu na vitamín D_2 [6].

Droždie ošetrené UV žiarením obohatené o vitamín D_2 bolo schválené ako nová potravinová zložka najmä pri výrobe kysnutého chleba, rožkov a jemného pečiva, pričom maximálna povolená koncentrácia je 5µg vitamínu D/100 g pekárskeho produktu [5].

Záver

Príjem vitamínu D z obohatených potravín je dôležitý najmä v krajinách, kde sa potraviny s prirodzeným obsahom tohto vitamínu nekonzumujú pravidelne. Schválenie dvoch nových potravín Európskym úradom pre bezpečnosť potravín môže napomôcť k zavedeniu fortifikačných postupov, ktorých hlavnou úlohou je zvýšiť množstvo vitamínu D v potravinách, a tým zabezpečiť vyšší príjem tohto vitamínu u obyvateľstva [1,7].

Literatúra

[1] Moulas, A. N.; Vaiou, M. J. Biotech. **2018**, 285, 91-101.

[2] Jakobsen, J.; Knuthsen, P. Food Chem. **2014**, 148, 170-175.

[3] Souza, S. V. S.; Borges, N.; Vieira, E. F. Food Chem. **2022**, 372, 131325.

[4] González-Rodríguez, L. G.; Rodríguez-Rodríguez, E. Nutr. Hosp. **2014**, 30, 39-46.

[5] Kodentsova, V. M.; Risnik, D. V.; Mazo, V. K. Sel'skokhozyaistvennaya biologiya. **2019**, 54 (4), 693-704.

[6] Giertlová, A.; Bartošová, L. Trendy v potravinárstve. **2022**, 22-23.

[7] Prietl, B.; Treiber, G.; Pieber, T.; Amrein, K. Nutrients. **2013**, 5 (7), 2502-2521.

VPLYV FERMENTÁCIE VÝLISKOV Z PLODOV ARÓNIE A RAKYTNÍKA NA CELKOVÝ OBSAH POLYFENOLOV A FLAVONOIDOV

Oliver Jančarik, František Kreps

Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, Bratislava SK-812 37, Slovensko.

xjancarik@stuba.sk

Úvod

Odpad zo spracovania ovocia a zeleniny má nevyužitý potenciál ako zdroj špecifických bioaktívnych zlúčenín, od bielkovín po esenciálne mastné kyseliny a polyfenoly [1]. V Európe sú zvyšky z výroby šťavy piatym hlavným prispievateľom k celkovému ročnému potravinovému odpadu. Zhodnocovanie bioaktívnych látok z odpadu pri spracovaní potravín sa preto javí ako atraktívna príležitosť inovácie, ktorej sa v posledných rokoch venuje pozornosť [2].

Ukázalo sa, že fenolické antioxidanty sú viac koncentrované práve vo vonkajších vrstvách rastlinných zdrojov (šupka), ktoré sa často počas spracovania odstraňujú [3].

V tejto práci sa kladie dôraz na odpad po lisovaní štiav z arónie čiernej a rakytníka, respektíve ich výlisky. Je to surovina s nutričným potenciálom, s možným využitím v potravinárskom priemysle pre výrobu potravín s pridanou výživovou hodnotou, pre konzerváciu potravín, prípadne pre kozmetické a farmaceutické odvetvie. Presnejšie sa venuje zmene obsahu polyfenolických zlúčenín a flavonoidov v priebehu fermentácie s autochtónnou mikroflórou a vláknitou hubou *A. niger*.

Experimentálna časť

Vzorky na analýzu pripravil výskumný tím pod vedením doc. Ing. Márie Greifovej, PhD, z STU v Bratislave. Výlisky arónie (kultivar Leikora) pochádzali z ekofarmy Aronia Agro s.r.o. a výlisky rakytníka (kultivar Nero) z družstva Tvrdošovce. Fermentácia prebehla metódou SSF pri 30 °C a pH 5.8 v anaeróbnych podmienkach počas 7 dní, pričom boli použité dve mikroflóry: prirodzená autochtónna mikroflóra a *Aspergillus niger* (kmeň CCM 8189 z Masarykovej univerzity). Vzorky na analýzu sa odobrali v 0., 3. a 7. deň fermentácie.

Celkový obsah polyfenolov (TPC) sa určoval metódou podľa Zhu a kol. [4], s použitím kyseliny galovej ako štandard, a obsah flavonoidov (TFC) metódou podľa Kreft a kol. [5], s kvercetínom ako štandardom. Výsledky boli stanovené pomocou spektrofotometra BioTek Reader pri príslušných vlnových dĺžkach (765 nm pre TPC a 420 nm pre TFC) a vyhodnotené ako ekvivalenty kyseliny galovej (mg GAE/100 g DW) a kvercetínu (mg QE/100 g DW).

Výsledky a diskusia

Počas fermentácie výliskov arónie sa celkový obsah polyfenolov (TPC) a flavonoidov (TFC) zvýšil, najmä v prvých troch dňoch. Pri autochtónnej mikroflóre hodnota TPC dosiahla 7880 mg GAE/100g sušiny, čo je približne 4,6-násobok východiskovej hodnoty, zatiaľ čo fermentácia s *A. niger* viedla k zvýšeniu hodnoty na 6925 mg GAE/100g, teda približne 4-násobok pôvodnej hodnoty. V siedmy deň fermentácie sa ukázalo, že autochtónna mikroflóra dosiahla o niečo lepšie výsledky, hodnota TPC bola 11420 mg GAE/100g, čo je 1,5-násobok hodnoty vzoriek s *A. niger*. Tento rozdiel

môže byť dôsledkom prirodzenej adaptability a rozmanitosti autochtónnej mikroflóry, ktorá lepšie využíva prostredie a má širší repertoár enzýmov na rozklad substrátov.

Na rozdiel od arónie vykazovali vzorky rakytníka odlišné trendy. Hodnota TPC vzrástla len mierne – na 1943 mg GAE/100g sušiny pri autochtónnej mikroflóre a 1976 mg GAE/100g s *A. niger* na tretí deň, čo predstavuje len približne 1,4- až 1,5-násobné zvýšenie oproti počiatočným hodnotám. Na siedmy deň hodnoty TPC pri oboch mikroflórach mierne klesli, čo naznačuje limitovanú schopnosť rakytníka podporovať ďalší nárast polyfenolov počas fermentácie.

Pri skúmaní hodnôt TFC, arónia opäť vykazovala výraznejší nárast – na tretí deň sa pri autochtónnej mikroflóre hodnoty TFC zvýšili na 952 mg QE/100g DW a pri *A. niger* na 835 mg QE/100g DW. Na siedmy deň sa hodnoty stabilizovali, pričom autochtónna mikroflóra opäť vykazovala lepšie výsledky. Naopak, pri rakytníku došlo k poklesu TFC, čo môže byť spôsobené limitovanými živinami respektíve nevyhovujúcimi podmienkami v matrici počas fermentácie.

Záver

Podľa výsledkov našej práce nemá zvyšovanie celkového obsahu polyfenolov a celkového obsahu flavonoidov fermentáciou pre výlisky z arónie a rakytníka zmysel, pretože fermentácia s *A. niger* sa nepreukázala výrazne efektívnejšia ako s autochtónnou mikroflórou tak, ako bolo sledované v porovnávaných literárnych zdrojoch. V našom prípad dokonca prirodzene prítomná mikroflóra vykazovala lepšie výsledky ako *A. niger*. Jej nevýhodou však je, že jej mikrobiálne zloženie sa mení s časom a miestom, teda jej použitie môže zakaždým viesť k iným výsledkom a nie je zmyselné ju používať v priemysle. Na prácu by sa dalo nadviazať ďalšími štúdiami, ako je izolácia týchto zlúčenín efektívnejšie, bez fermentácie, prípadne vyhľadaním iného mikroorganizmu, ktorý by pri týchto podmienkach fermentácie vykazoval efektívnejšie a použiteľnejšie výsledky.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou Vedeckej Grantovej Agentúry MŠVVaŠ SR a SAV (VEGA) na základe zmluvy Vega 1/0141/23.

Literatúra

[1] Banerjee, J.; Singh, R.; Vijayaraghavan, R.; MacFarlane, D.; Patti, A. F.; Arora, A. **2017**, 225, 10–22.
[2] Madeddu, C.; Roda-Serrat, M. C.; Christensen, K. V.; El-Houri, R. B.; Errico, M. Waste Biomass Valorization **2021**, 12 (3), 1143–1166.
[3] Shahidi, F.; Zhong, Y. Eur. J. Lipid Sci. Technol. **2010**, 112 (9), 930–940.
[4] Zhu, Z.; Wang, Y.; Lin, D.; Liu, G.; Cao, C.; Gong, W.; Zhou, Y.; Li, N.; Chen, L.; Li, Y.; Hu, Z.; Peng, Y.; Xie, C. Ind. Crops Prod. **2023**, 195, 116422.
[5] Kreft, S. J. Exp. Bot. **2002**, 53 (375), 1801–1804.

ANTIOXIDAČNÝ POTENCIÁL VČELÍCH PRODUKTOV V KOZMETIKE

Laura Brnáková, Silvia Martiniaková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie

xbrnakova@stuba.sk

Úvod

Včelie produkty, ako sú med, propolis, včelí peľ, materská kašička, včelí vosk a včelí jed patria medzi najčastejšie využívané prírodné produkty v ľudovom liečiteľstve už od staroveku. Okrem mnohých benefitov, ktoré poskytujú, sa v posledných rokoch stali predmetom výskumu vďaka svojím potenciálnym antioxidačným vlastnostiam, čo je podnietené rastúcim záujmom spotrebiteľov o využívanie bioaktívnych látok z prírodných zdrojov na podporu zdravia a zníženie rizika vzniku mnohých ochorení.

Teoretická časť

V súčasnom svete, kde sa neustále zvyšuje znečistenie životného prostredia a stres spojený s moderným životným štýlom, rastie dopyt po prírodných prostriedkoch na ochranu a obnovu zdravia pokožky a spomalenie starnutia kože.

Starnutie kože je proces geneticky podmienený, rozhodujúci vplyv na jeho rýchlosť vzniku má však prostredie (vonkajšie faktory), ako je znečistené životné prostredie, ultrafialové žiarenie, cigaretový dym a iné. Tieto faktory majú schopnosť spôsobiť oxidačný stres, ktorý, ako sa predpokladá, okrem starnutia kože prispieva k rozvoju chronických a degeneratívnych ochorení, ako je rakovina, reumatoidná artritída, autoimunitné poruchy, kardiovaskulárne a neurodegeneratívne ochorenia.

Oxidačný stres je výsledkom nerovnováhy medzi produkciou voľných radikálov a schopnosťou organizmu ich neutralizovať. Voľné radikály, ktoré sú vysoko nestabilné, a preto veľmi reaktívne molekuly, môžu narúšať bunkové štruktúry, čo vedie k zániku buniek a tkanív, k rôznym molekulárnym transformáciám a génovým mutáciám v organizme. V dôsledku toho sú antioxidanty, ktoré dokážu tieto reaktívne častice efektívne eliminovať, kľúčové pre obranu organizmu pred bunkovou degradáciou, zachovanie vitality a mladistvého vzhľadu pokožky.

Vedecké štúdie pripisujú včelím produktom rôzne zdravotné prínosy, vrátane antioxidačných, antibakteriálnych, protizápalových, protinádorových a antivírusových vlastností. Jednou z najdôležitejších vlastností je práve ich antioxidačná kapacita, keďže obsahujú množstvo bioaktívnych zložiek vrátane flavonoidov, fenolových kyselín a enzýmov, ktoré majú potenciál pôsobiť ako silné antioxidanty, a tým chrániť bunky pred oxidačným poškodením voľnými radikálmi.

V rešeršnej časti práce sú zhrnuté doposiaľ dostupné poznatky o včelích produktoch a popísané aktuálne výskumné štúdie ohľadom ich antioxidačného potenciálu. Tiež sa zdôrazňujú možnosti aplikácie včelích produktov a ich biologicky aktívnych zlúčenín v oblasti kozmetického priemyslu a dermatológie.

Experimentálna časť

Pilotným experimentálnym stanovením sa overil potenciálny antioxidačný účinok vybraného včelieho produktu - medu (med kvetový, stáčaný, výrobca: Ján Oravec, Lučenec, Slovensko) pomocou metódy s radikálom 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazyl (DPPH radikál; SIGMA-Aldrich, Nemecko), ktorý je v antioxidačných procesoch neutralizovaný prijatím vodíkového atómu z antioxidačnej látky, čo vedie k jeho premeneniu na redukovanú formu (DPPH-H), a tým tiež k zmene jeho farby z pôvodnej sýtofialovej na svetložltú. Tento farebný prechod sa sleduje pomocou UV-VIS spektrofotometra a meria sa pokles absorbancie v porovnaní so slepou vzorkou (metanol; Centralchem, Slovensko). Získané výsledky sa vyhodnotia ako % inhibovaných radikálov (z angl. *Scavenging effect, SE%*) a antioxidačná aktivita medu sa porovnáva s rutinne používanými syntetickými antioxidantami α-tokoferolom (SIGMA-Aldrich, Nemecko), butylhydroxyanizolom (SIGMA-Aldrich, Nemecko) a butylhydroxytoluénom (SIGMA-Aldrich, Nemecko). Určením kinetických profilov vzorky medu v rôznych koncentráciách sa sleduje správanie aktívnych zložiek medu v rôznych časových intervaloch merania antioxidačnej aktivity.

Výsledky a diskusia

Výsledky získané experimentálnymi meraniami pomocou DPPH metódy potvrdzujú predpoklady viacerých vedeckých štúdií zaoberajúcimi sa rovnakou problematikou. Med, ako prírodný antioxidant, na základe výsledkov z analýzy vykazuje antioxidačnú aktivitu, pričom s jeho stúpajúcou koncentráciou v roztoku sa pozoruje narastanie jeho antioxidačných vlastností, resp. vyznačuje sa schopnosťou zachytávať voľné radikály DPPH. Podľa kinetického profilu medu sa usudzuje, že najvýraznejší nárast antioxidačnej aktivity, pri jeho všetkých skúmaných koncentráciách, nastáva v prvých 10. minútach merania.

Je preukázané, že antioxidačná aktivita medu, ale aj ostatných včelích produktov, závisí predovšetkým od prítomnosti flavonoidov, fenolových kyselín a niektorých enzýmov, pričom variabilita týchto zložiek je ovplyvnená najmä botanickým pôvodom rastlín, vonkajšími faktormi ako sú geografická poloha, sezónne zmeny alebo environmentálne podmienky v danom regióne, a tiež pôvodom produktov z hľadiska entomológie včiel.

Záver

Včelie produkty sa prejavili ako dôležitý zdroj prírodných zlúčenín s relevantnými biologickými účinkami, ktoré možno nepochybne pripísať množstvu aktívnych zložiek, ktoré sú v nich obsiahnuté. Keďže v poslednej dobe dochádza k postupnému uprednostňovaniu prírodných látok pred syntetickými molekulami, sme názoru, že med predstavuje účinný prírodný antioxidant a je sľubnou alternatívou ideálnou na využitie v kozmetických prípravkoch, s cieľom predchádzať vzniku oxidačného stresu a jeho škodlivým účinkom na zdravie človeka.

Pre ďalšie smerovanie výskumu by bolo zaujímavé a odborne prínosné hodnotiť med a ostatné včelie produkty aj inými nepriamymi *in vitro* metódami, a stanoviť tak schopnosť hodnotených látok brániť sa voči pôsobeniu voľných radikálov.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt **č. 1/0141/23.**

Literatúra je k dispozícii u autorov.

Antioxidačný potenciál C-glykozidov

Ľudmila Paľová, Silvia Martiniaková

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

xkoscova@stuba.sk

Úvod

Koncept zelenej chémie, ktorý sa objavil v 90. rokoch minulého storočia, predstavuje súbor princípov zameraných na zníženie negatívnych environmentálnych a zdravotných dopadov chemických látok a procesov. Tým, že sa snaží navrhovať a upravovať chemické produkty a procesy tak, aby boli šetrnejšie k životnému prostrediu, zelená chémia výrazne ovplyvnila rôzne odvetvia vrátane kozmetiky. Príkladom takýchto šetrných látok sú C-glykozidy, ktoré sa prirodzene vyskytujú v rastlinách a sú využívané v kozmetických výrobkoch pre svoje biologicky aktívne vlastnosti.

Teoretická časť

C-glykozidy predstavujú širokú triedu sekundárnych metabolických produktov získaných z rastlín. Skladajú sa z dvoch spojených častí: aglykónu a cukrovej časti nazývanej glykón. Aglykón je naviazaný na anomérny uhlík glykónu. Sú vyhľadávanými zlúčeninami pre svoju výnimočnú biologickú aktivitu a odolnosť voči metabolickému rozkladu. Vyznačujú sa antioxidačnými, protizápalovými, antibakteriálnymi, antivírusovými a antikarcinogénnymi vlastnosťami. Práve ich možná antioxidačná aktivita, spojená s vychytávaním voľných radikálov je veľmi zaujímavá nielen pre kozmetický priemysel. Produkcia voľných radikálov v organizme je ovplyvnená mnohými faktormi. Okrem vnútorných procesov, ako je činnosť enzýmov a prenos elektrónov, významnú úlohu zohrávajú aj vonkajšie faktory, ako sú škodlivé látky v životnom prostredí a rôzne druhy žiarenia. Tieto faktory môžu vyvolať oxidačný stres, ktorý poškodzuje bunky a prispieva k rozvoju rôznych ochorení. Antioxidanty dokážu prerušiť a inhibovať reťazové reakcie spustené voľnými radikálmi. Týmito mechanizmami sú schopné zmierniť oxidačné poškodenie alebo mu zabrániť úplne. V kozmetike majú dvojakú funkciu. Využívajú sa ako aktívne zložky ale aj ako ochrana iných zložiek pred oxidáciou.

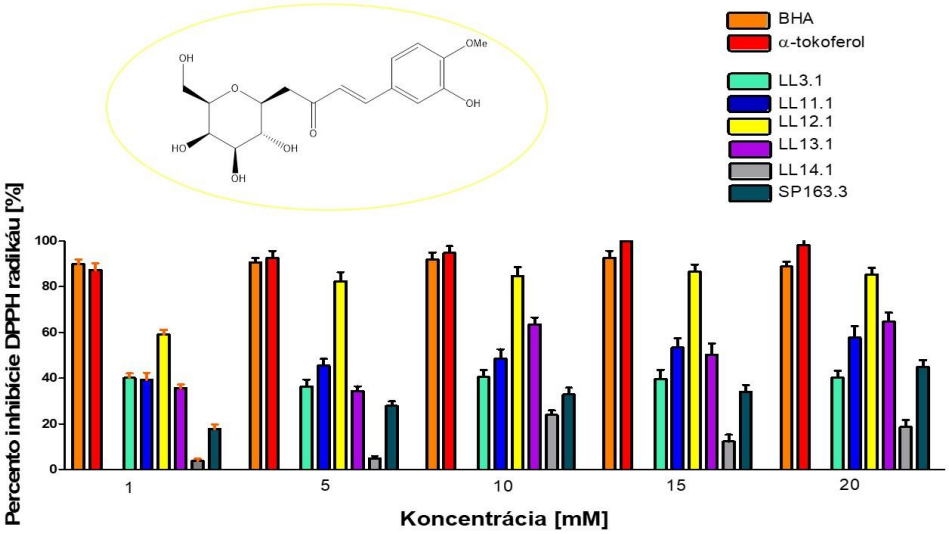
Experimentálna časť

Práca je zameraná na analýzu antioxidačnej aktivity vybraných C-glykozidov. Analýza bola uskutočnená pomocou reakcie C-glykozidov s voľným radikálom 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazilu a porovnaním ich antioxidačnej aktivity s antioxidačnou aktivitou široko využívaných antioxidantov BHA a α-tokoferol. Tiež sme analyzovali rýchlosť reakcie výpočtom rýchlostnej konštanty druhého poriadku, čo poskytuje hlbší pohľad na kinetiku reakcií týchto zlúčenín.

Výsledky a diskusia

Výsledky ukázali, že oproti štandardným antioxidantom majú C-glykozidy významnú antioxidačnú aktivitu až pri vyššej koncentrácii. Najvyššia hodnota, ktorú sme zaznamenali bola 87 % inhibície radikálu pri koncentrácii 15 mM (Obr. 1). Táto vzorka sa najviac priblížila antioxidačnej aktivite štandardných antioxidantov, ktorých percento inhibície radikálu sa pri nami zvolených koncentráciách pohybovalo od 90 do 100 %. Pomocou výpočtu rýchlostných konštánt reakcií sme najrýchlejší priebeh reakcie zaznamenali pri vzorke s najvyššou hodnotou percenta

inhibície radikálu, a to pri koncentrácii 1 mM. Výsledky tiež ukázali, že v prípade všetkých vzoriek prebiehala reakcia najrýchlejšie pri najnižšej koncentrácii 1 mM.



Obr. 1: DPPH• vychytávacia schopnosť C-glykozidov, α-tokoferolu a BHA v koncentráciách 1 – 20 mM (% inhibície DPPH• po 60 min).

Záver

Môžeme konštatovať, že C-glykozidy predstavujú sľubnú skupinu zlúčenín prírodného pôvodu, ktoré môžu prispieť k rozvoju nových, bezpečných a účinných kozmetických a farmaceutických produktov v súlade s princípmi zelenej chémie. Majú potenciál byť účinnými antioxidantmi, ktoré môžu prispieť k zmierneniu oxidačného stresu v organizme. Ich schopnosť vychytávať voľné radikály a prerušovať reťazové oxidačné reakcie ich predurčuje na využitie v rôznych oblastiach, nielen v kozmetike.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt **č. 1/0141/23.**

Literatúra

[1] Kusumawati, I.; Indrayanto, G. *Studies in Natural Products Chemistry*; 2013.
[2] Parida, S. P.; et al. Recent advances on synthesis of C-glycosides. *Carbohydr. Res.* **2023**, *530*.
[3] Soto-Blanco, B. *Herbal Biomolecules in Healthcare Applications*; Academic Press, 2021.
[4] Zhang, Y.; et al. Advances in plant-derived C-glycosides: Phytochemistry, bioactivities, and biotechnological production. *Biotechnol. Adv.* **2022**, *60*.

Umelé mäso

Bianka Turská, Ladislav Staruch

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

bianka.turska@gmail.com

Úvod

Cieľom tejto práce bolo analyzovať historický vývoj spotreby mäsa, technologické inovácie vedúce k pestovaniu umelého mäsa, a jeho potenciál z hľadiska nutričných, senzorických, ekonomických, kultúrnych a environmentálnych aspektov. Zameriame sa na otázku, či umelo pestované mäso môže v budúcnosti nahradiť tradičné mäso z hospodárskych a divých zvierat.

S nárastom populácie a klimatickými zmenami sa obavy o udržateľnosť potravinových systémov zvyšujú. Do roku 2050 bude potrebné zabezpečiť stravu pre 10 miliárd ľudí [1]. Spotreba mäsa, ktorá dosiahla 364 miliónov ton v roku 2023, by mala vzrásť na 373 miliónov ton do roku 2030 [2]. To prináša výzvy ako pandemické riziká a vysoké emisie skleníkových plynov. V rozvinutých krajinách spotreba mäsa stagnuje, zatiaľ čo v rozvojových oblastiach rastie, najmä hydinové mäso [3].

Technológia, ekonomické, enviromentálne, spoločenské, nutričné a bezpečnostné aspekty

História konzumácie mäsa siaha viac ako 2,6 milióna rokov, od lovu až po domestikáciu zvierat [4]. Kultivované mäso, resp. umelo pestované mäso, predstavuje technologickú odpoveď na výzvy moderného sveta. Jeho vývoj siaha do 19. storočia, keď Pierre Eugen Marcellin Berthelot predvídal syntetické mäso [5]. Záujem o jeho výrobu sa zintenzívnil v posledných rokoch, pričom prvé komerčne dostupné produkty sa objavili v Singapure a USA [4].

Výroba kultivovaného mäsa prebieha v bioreaktoroch, kde sa svalové a tukové bunky získané zo zvierat pestujú v špecifických médiách, až kým sa nevytvorí požadovaný mäsový produkt. Tento proces si vyžaduje vysoké technologické nároky na bunkové kultivácie, rastové faktory a biokompatibilné skeletové materiály [6]. Napriek technologickému pokroku existujú výzvy, najmä v oblasti organoleptických vlastností, kde chuť a textúra musia dosahovať úroveň bežného mäsa, aby bol produkt akceptovateľný [7].

Kultivované mäso má potenciál riešiť nielen environmentálne, ale aj zdravotné výzvy. Produkcia 1000 kg tohto mäsa si vyžaduje menej vody a pôdy než tradičné mäso a generuje nižšie emisie CO_2 [8]. Ekonomické náklady sú však stále vysoké – v roku 2014 sa odhadovala cena na kilogram kultivovaného mäsa až na 520 USD [9]. Výskum naznačuje, že pri poklese nákladov a s rastúcou škálou výroby by cena mohla klesnúť, čo podporí jeho trhové prijatie.

Nutričné výhody kultivovaného mäsa sú zatiaľ predmetom výskumu. Predpokladá sa, že jeho zloženie možno vylepšiť pridaním bioaktívnych látok, ktoré by zlepšili jeho výživovú hodnotu [10]. Spotrebitelia však prejavujú obavy o bezpečnosť a zdravotné dopady, ktoré súvisia najmä s karcinogenitou a reguláciou pestovania [11].

Záver

Kultivované mäso otvára etickú diskusiu týkajúcu sa zlepšenia podmienok zvierat a zníženia počtu hospodárskych zvierat. Ak by sa jeho produkcia rozšírila, mohlo by to viesť k zníženiu negatívnych dopadov chovu na životné prostredie, ako aj k eliminácii problémov spojených s chorobami z potravín

a rezistenciou na antibiotiká [12]. Napriek tomu sa verejnosť nejednoznačne stavia k tejto technológii, pričom mladšie generácie prejavujú väčší záujem o udržateľnosť potravín [13].

Kultivované mäso predstavuje alternatívu k tradičnému mäsu z hľadiska jeho environmentálnych, etických a zdravotných aspektov. Technologické inovácie môžu postupne znížiť náklady na jeho produkciu a zlepšiť jeho senzorické a nutričné vlastnosti. Kľúčovým faktorom pre jeho široké prijatie však zostáva spoločenská akceptácia, regulácia a osvetové kampane na zvýšenie informovanosti spotrebiteľov.

Literatúra

[1] Alexandratos, N.; Bruinsma, J. [online] Dostupné na: https://www.fao.org/3/ap106e/ap106e.pdf.

[2] OECD - FAO. OECD-FAO Agricultural Outlook 2021-2030. OECD. 2021. doi: https://doi.org/10.1787/19428846-en.

[3] OECD - FAO. OECD-FAO Agricultural Outlook 2023-2032. OECD. 2023. doi: https://doi.org/10.1787/08801ab7-en.

[4] Kirsch, M.; Morales-Dalmau, J.; Lavrentieva, A. Eng. Life Sci. 2023, 23(12). doi: https://doi.org/10.1002/elsc.202300227.

[5] Rubio, N.R.; Xiang, N.; Kaplan, D.L. Nat. Commun. 2020, 11(1). doi: https://doi.org/10.1038/s41467-020-20061-y.

[6] Cai, J.; Wang, S.; Li, Y.; Dong, S.; Liang, J.; Liu, Y.; Li, S. J. Future Foods 2024, 4(2), 119–127. doi: https://doi.org/10.1016/j.jfutfo.2023.06.002.

[7] To, K.V.; Comer, C.C.; O'Keefe, S.F.; Lahne, J. Front. Nutr. 2024, 11. doi: https://doi.org/10.3389/fnut.2024.1332765.

[8] Tuomisto, H.L.; Teixeira de Mattos, M.J. Environ. Sci. Technol. 2011, 45(14), 6117–6123. doi: https://doi.org/10.1021/es200130u.

[9] Van Der Weele, C.; Tramper, J. Trends Biotechnol. 2014, 32, 294–296.

[10] Fraeye, I.; Kratka, M.; Vandenburgh, H.; Thorrez, L. Front. Nutr. 2020, 7. doi: https://doi.org/10.3389/fnut.2020.00035.

[11] Gu, Y.; Li, X.; Chan, E.C.Y. Trends Food Sci. Technol. 2023, 138, 491–499. doi: https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.06.037.

[12] Sinke, P.; Swartz, E.; Sanctorum, H.; Van Der Giesen, C.; Odegard, I. Int. J. Life Cycle Assess. 2023, 28. doi: https://doi.org/10.1007/s11367-022-02128-8.

[13] Rolland, N.C.M.; Markus, C.R.; Post, M.J. PLOS ONE 2020, 15(10), e0240630. doi: https://doi.org/10.1371/journal.pone.0240630.

Udržateľné fotoprotektívne kozmetické výrobky: zdravotné a environmentálne aspekty

Alexander Peter, Jarmila Hojerová.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie

xpetera@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti neexistuje všeobecne platná definícia pojmu „udržateľnosť“. V oblasti kozmetiky sa za udržateľné produkty považujú také, ktoré využívajú prírodné zložky získané z obnoviteľných surovín, pričom procesy a samotný produkt majú minimálny dopad na životné prostredie. Aktuálnou výzvou je produkcia *udržateľnej kozmetiky na ochranu pred nadmerným slnečným žiarením*, odborne „fotoprotektívnych (FP) kozmetických výrobkov“ (KV), slangovo „opaľovacích“ prípravkov“.

Teoretická časť

Je preukázané, že nadmerná expozícia ultrafialovému (UV) žiareniu zvyšuje riziko kožných nádorov, spôsobuje viaceré zdravotné problémy a predčasné starnutie kože. Na jednej strane je potešiteľné, že vďaka osvete, v posledných rokoch sa používanie FPKV značne zvýšilo. Na druhej strane, na rozdiel od iných KV, ktoré po umytí z kože spotrebiteľa majú šancu byť zachytené v čistiarni odpadových vôd, FPKV sa počas rekreačných aktivít uvoľňujú priamo do vodných tokov. Globálne sú rieky, moria a oceány ročne kontaminované 25 000 tonami „opaľovacích“ prípravkov.

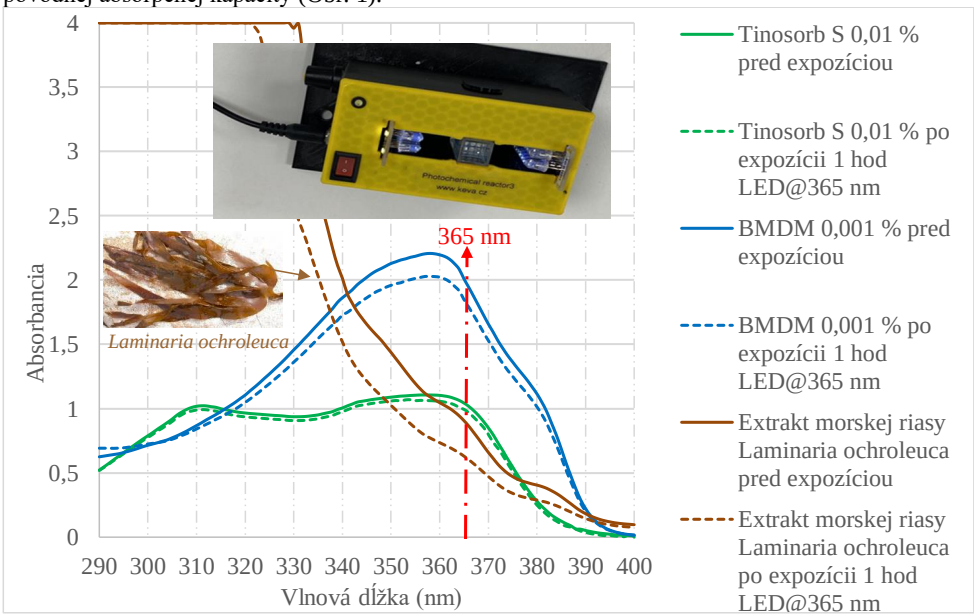
Hlavným problémom sú obsiahnuté UV filtre. Ich funkciou je zoslabiť prienik UV lúčov do kože a podporiť ochranný účinok melanínu, ktorého je v neopálenej pokožke nedostatok. Mnohé z doteraz používaných boli do kozmetiky zavedené pred viacerými desaťročiami, kedy hodnotenie ich bezpečnosti nebolo na takej úrovni ako v súčasnosti. Dnes už vieme, že konvenčné chemické UV filtre sú ťažko biologicky odbúrateľné a v životnom prostredí pretrvávajú. Tým, že blokujú slnečné lúče, zasahujú do fotosyntézy, ktorá je životne dôležitá pre flóru. Vo vodnom prostredí sa akumulujú v telách rýb, konzumáciou ktorých dochádza k sekundárnej kontaminácii ľudí. Určité chemické UV filtre majú tiež toxický vplyv na ekosystém morského dna, bielia koraly, čím sa znižuje ich biodiverzita a spôsobuje zmenšovanie koralových útesov. A tak dnes kozmetický priemysel čelí novej výzve. Ako riešiť dopady používania FPKV na zdravie človeka a zároveň na morský a suchozemský ekosystém, teda na environmentálnu udržateľnosť? Inak povedané, ako sa chrániť pred slnkom a zároveň rešpektovať životné prostredie? V rešeršnej časti práce sa diskutujú zdravotné aspekty a environmentálne dopady konvenčných chemických a fyzikálnych UV filtrov a moderné trendy. Zdôrazňuje sa potreba ich nahradenia udržateľnými fotoprotektívnymi látkami.

Experimentálna časť

Pilotnou štúdiou sa porovnáva UV absorpčná schopnosť troch látok: *(i)* konvenčného chemického UVA filtra *Butyl Methoxydibenzoylmethane* (BMDM, Merck, Nemecko), (*ii)* moderného hybridného širokospektrálneho UV filtra *Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine* (Tinosorb S, BASF, Nemecko) a *(iii)* extraktu z hnedej morskej riasy *Laminaria ochroleuca* (Active Concepts, Taliansko) s obsahom aminokyselín podobných mykosporínu (MAA). Hodnotí sa aj absorpčná kapacita po expozícii monochromatickému LED žiareniu pri 365 nm imitujúcemu vlnovú dĺžku slnečného spektra, pri ktorej UV filtre najviac podliehajú fotodegradácii, čím strácajú svoju účinnosť, pričom práve táto vlnová dĺžka je kritická pre poškodenie fibroblastov a predčasné starnutie kože.

Výsledky a diskusia

Extrakt morskej riasy *Laminaria ochroleuca* vykázal výraznú schopnosť absorpcie v UVB oblasti 290-320 nm (50,8 % absorpčnej kapacity) a čiastočnú aj v UVAII oblasti 320-340 nm (29,5 %). Príjemným prekvapením bola schopnosť absorpcie aj v UVAI oblasti 340-400 nm (19,7 % kapacity), kedy väčšina konvenčných UV filtrov už nie je účinná. Po expozícii sa absorpčná kapacita roztokov všetkých sledovaných látok znížila, najmenej u moderného UV filtra Tinosorb S a najviac u morskej riasy, pričom však pri vlnovej dĺžke 365 nm si extrakt *Laminaria ochroleuca* stále zachoval až 70 % pôvodnej absorpčnej kapacity (Obr. 1).



Obr. 1 Schopnosť absorbovať UV žiarenie v rozsahu 290-400 nm a fotostabilita po expozícii 1 hod LED@365 nm u *(i)* chemického UVA filtra (*Butyl Methoxydibenzoylmethane*, BMDM), *(ii)* hybridného UV filtra (*Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine*, Tinosorb S) a *(iii)* prírodného UV filtra izolovaného z hnedej morskej riasy *Laminaria ochroleuca*. Ožarovanie roztokov látok sa uskutočnilo v QS kyvete umiestnenej v strede fotochemického reaktora KEVA3, v ktorom vľavo a vpravo boli vložené LED diódy vyžarujúce monochromatické žiarenie 365 nm, t. j. žiarenie v UVAI oblasti slnečného spektra, ktorá je najkritickejšia z hľadiska fotonestability konvenčných UV filtrov.

Záver

Sme názoru, že cesta ochrany zdravia človeka pred UV žiarením a zároveň ochrany životného prostredia pred dopadmi aplikácie „opaľovacích" prípravkov vedie cez udržateľné zdroje. Extrakt *Laminaria ochroleuca* sa javí byť perspektívnym udržateľným prírodným UV filtrom. Problémom zostáva finančná náročnosť udržateľných UV filtrov vo vzťahu k ich koncentrácii potrebnej pre dosiahnutie žiaducej ochrannej kapacity konečného fotoprotektívneho výrobku.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt **č. 1/0141/23.**

Literatúra je k dispozícii u autorov.

Brusnice borůvka (*Vaccinium myrtillus*) jako zdroj bioaktivních a aromaticky aktivních látek

Pavlína Knapovská

Ústav chemie potravin a biotechnologií, Fakulta chemická, VUT v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno

Pavlina.Knapovska@vut.cz

Úvod

Brusnice borůvka (*Vaccinium myrtillus*), dále jen borůvka, je stálezelený vytrvalý keř čeledi vřesovcovité (*Ericaceae*) rodu brusnice (*Vaccinium*). Plody jsou kulovité, modrofialové barvy a vynikají vyváženou sladkokyselou chutí a příjemným aromatem. Díky vysokému obsahu bioaktivních látek, jako jsou antioxidanty, anthokyany, fenolické látky, vitaminy a další, jsou jim přisuzovány mnohé léčivé účinky [1-4]. Své uplatnění našly jako součást zdravé stravy a jsou využívány i v lidovém léčitelství. Jejich vysoká senzorická a nutriční hodnota je činí vhodnými pro aplikaci do cukrovinek. Želé cukrovinky jsou oblíbenou pochoutkou jak mezi dětmi, tak i dospělými. Jedním z cílů této práce bylo připravit cukrovinky, které budou nejen chutné, ale také bohaté na bioaktivní látky.

Práce se zabývá aplikací borůvek do nečokoládových želé cukrovinek a stanovením bioaktivních látek (celkový obsah fenolických látek a anthokyanů), antioxidační aktivity a aromaticky aktivních látek borůvek a cukrovinek s jejich přídavkem.

Experimentální část

Pro práci byly použity mražené a lyofilizované plody brusnice borůvky (*Vaccinium myrtillus*) z oblasti Podorlické pahorkatiny, případně z nich připravené extrakty. Extrakt pro stanovení bioaktivních látek byl optimalizován na základě metody plánování experimentů (Design of Experiment – DoE), faktoriálního designu 2^3, s faktory: koncentrace methanolu v rozpouštědle, teplota a doba extrakce.

Pro stanovení bioaktivních látek byly použity standardní spektrofotometrické metody. Celkový obsah fenolických látek (TPC) byl stanoven Folin-Ciocalteuovou metodou, antioxidační aktivita (TAA) metodou TEAC s použitím činidla ABTS (2,2'-azinobis(3-ethylbenzthyazolin-6-sulfonová kyselina)) a obsah celkových anthokyanů (TAC) byl stanoven pH diferenciální metodou.

Pro kvalitativní a semikvantitativní stanovení aromaticky aktivních látek (AAL) byla použita metoda headspace mikroextrakce na pevnou fázi ve spojení s plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí (HS-SPME-GC-MS). Identifikace látek byla provedena srovnáním hmotnostních spekter s dostupnou knihovnou.

Cukrovinky byly vyrobeny standardním technologickým postupem pro výrobu želé cukrovinek. Pro potřeby analýz byly vyrobeny standardní cukrovinky (bez přídavku borůvek) a cukrovinky s přídavkem 15 % hm. borůvek.

Vzorky cukrovinek byly rovněž hodnoceny senzorickou analýzou. Panel hodnotitelů se skládal ze studentů FCH VUT (n = 25) a k hodnocení byly použity nestrukturované grafické stupnice. Hodnocena byla příjemnost a intenzita barvy, vůně i chuti, profilový test vybraných chutí (sladká, kyselá, ovocná) a celková přijatelnost vzorků.

Výsledky stanovení jsou uváděny ve tvaru aritmetický průměr ± směrodatná odchylka ze tří měření (n = 3).

Výsledky a diskuse

Na základě metody DoE byly jako optimální podmínky extrakce pro maximální zisk bioaktivních látek z lyofilizovaných plodů borůvek zvoleny 80% roztok methanolu, teplota 20 °C a doba extrakce 60 minut. Za těchto podmínek byly stanoveny hodnoty TPC 1173 ± 14 $mg_{GAE} \cdot 100\ g^{-1}$ čerstvých plodů borůvek (FW), TAC 791 ± 6 $mg_{C3G} \cdot 100\ g^{-1}$ FW a TAA 3081 ± 121 $mg_{TE} \cdot 100\ g^{-1}$ FW. TPC borůvek se dle literatury pohybuje v rozmezí 555–1152 $mg_{GAE} \cdot 100\ g^{-1}$ FW [1,2], TAC 296–795 $mg_{C3G} \cdot 100\ g^{-1}$ FW [1,3] a TAA 1526–2656 $mg_{TE} \cdot 100\ g^{-1}$ FW [4]. Naměřené hodnoty jsou vyšší než hodnoty uváděné v literatuře, obsah bioaktivních látek však silně závisí na geografických a klimatických podmínkách, ze kterých borůvky pocházejí [4], a pro srovnání chybí data pro borůvky z České republiky.

Přídavkem borůvek do cukrovinek došlo k výraznému nárůstu obsahu bioaktivních látek i antioxidační aktivity oproti standardu, konkrétně TPC z 352 na 1735 $\mu g_{GAE} \cdot g^{-1}$, TAC z 1,7 na 745 $\mu g_{C3G} \cdot g^{-1}$ a TAA z 68 na 1109 $\mu g_{TE} \cdot g^{-1}$.

V borůvkách bylo identifikováno celkem 23 AAL, z toho nejvyšší zastoupení vykazovaly (E) hex-3-enyl-acetát (37,1 %), ethyl-3-methyl-butanoát (14,0 %), hexanal (9,7 %) a (E) hex-2-enal (9,4 %). Tyto konkrétní látky dodávají borůvkám ovocné, květinové a zelené aroma.

V cukrovinkách s přídavkem borůvek bylo identifikováno celkem 34 AAL, z toho nejvyšší zastoupení vykazovaly ethyl-3-methyl-butanoát (20,8 %), hex-4-enyl-acetát (17,5 %) a kyselina máselná (7,2 %). Ve standardních cukrovinkách bylo identifikováno celkem 17 AAL, z toho nejvyšší zastoupení vykazovaly furfural (19,8 %), kyselina máselná (17,0 %) a nonanal (15,1 %).

S přídavkem borůvek do cukrovinek došlo k výraznému zvýšení vnímané intenzity i příjemnosti barvy, vůně i chuti oproti standardu (bez přídavku) a celkové přijatelnosti vzorku.

Závěr

V rámci této práce bylo potvrzeno, že plody brusnice borůvky vykazují vysoký obsah bioaktivních látek (fenolických látek a anthokyanů) a antioxidační aktivitu. Přídavek borůvek do cukrovinek nejenže výrazně zvyšuje jejich nutriční hodnotu, ale má i pozitivní vliv na senzorické vlastnosti. Vyrobené cukrovinky s přídavkem borůvek se tedy zdají být dobrou a zdravější alternativou ke komerčním cukrovinkám běžně dostupným na našem trhu.

Poděkování

Práce byla podpořena Standardním projektem specifického výzkumu FCH-S-23-8330.

Literatura

[1] Colac, A.M.; Kupe, M.; Bozhuyuk, M. R.; Ercisli, S.; Gundogdu, M. Gesunde Pflanz. **2018**, 70, 31-38.
[2] Vega, E.N.; García-Herrera P.; Ciudad-Mulero, M.; Dias, M.I.; Matallana-González, M.C.; Cámara, M.; Tardío, J.; Molina, M.; Pinela, J.; Pires T.; Barros, L.; Fernández-Ruiz, V.; Morales, P. Food Chem. **2023**, 414, 135669-135669.
[3] Benvenuti, S.; Brighenti, V.; Pellati, F. Anal. Bioanal. Chem. **2018**, 410, 3559-3571.
[4] Urbonaviciene, D.; Bobinaite, R.; Viskelis, P.; Bobinas, C.; Petruskevicius, A.; Klavins, L.; Viskelis, J. Antioxidants, **2022**, 11(3), 588.

Application of rapeseed protein isolate for the plant-based drink production

Valentína Kafková[1], Zlatica Kohajdová[1], Andrej Rondoš[2]

[1]Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Institute of Food Science and Nutrition, Department of Food Technology, Radlinského 9, 8123 37 Bratislava
[2]Centrum výskumu a vývoja, s. r. o., Trnavská cesta 1033, 920 41 Leopoldov

valentinakafkova@gmail.com

Introduction

In terms of the application of plant proteins, products containing rapeseed protein are not as widespread as, for example, soybean or legume products. Despite this, rapeseed protein can provide an excellent source of a non-GMO, sustainable, nutritious and local protein with low allergenicity. It can be used both as an ingredient to increase the nutritional value of foods (bread, snacks, dairy-free bars, special protein diets) and as an alternative to animal products, such as dairy products.

Plant-based drinks production

A plant-based drink represents a colloidal suspension or emulsion contained dissolved and decomposed plant material [1]. The general flowchart of their production is described in the Fig. 1 [2].

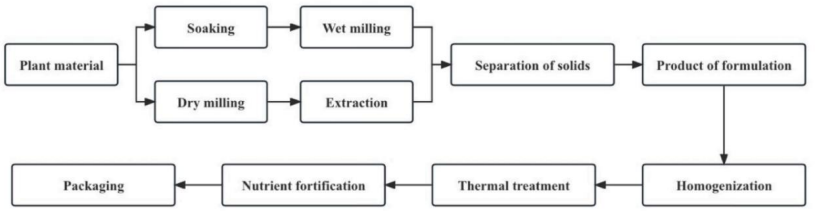


Figure 1 Schematic representation of plant-based drink production process [2]

As rapeseed contains 40-45% fat/lipids, it is advantageous to produce rapeseed-based plant drinks through extraction of water soluble compounds from rapeseed cake/meal. Alternatively, rapeseed drink can be produced by dispersing of rapeseed protein isolate in water.

Rapeseed protein drink stability

The production of rapeseed protein isolates involves ultrafiltration as a purification step. Rapeseed drinks similar to plant-based drinks can be produced in this step. The protein content of the product is more than 85 % of total solids and a dry matter content is in the range of 6-8 %. The solution is milky with a slight yellow colour. These rapeseed drinks have low stability due to sedimentation and phase separation (Fig. 2). Stability of rapeseed drink is important quality parameter that can be improved by reducing the particle size of the dispersed phase using various techniques, increasing the solubility of proteins in water, by adjustment of the pH value of the product or the process of protein isolate production and the concentration of proteins in the product [4-6]. The stability of plant-based drinks can be also improved by

Figure 2 Sedimentation of rapeseed protein isolate after ultrafiltration

the addition of emulsifiers and stabilizers – various hydrocolloids have been used for plant-based drinks stabilization, e.g. maltodextrin, guar/gellan/xanthan gum, κ-carrageenan, starch, rapeseed/sunflower oil [7].

Nutritional value of rapeseed protein drink

The nutritional profile of the plant milk and the micronutrient content are also important for diet. Table 2 compares the composition of soy drink, cow's milk and rapeseed drink. The comparison shows that in terms of protein content, rapeseed drink can be a similar or better substitute for soy drink and as an alternative to cow's milk. Rapeseed drink has the advantage of very low fat content. The disadvantage of rapeseed drink is the low micronutrient content, especially Ca, K, Na, Mg compared to cow's milk and soy drink. An exception is the high Fe content of rapeseed drink. The recommended daily intake of Fe varies according to national/world organization regulations, but a range of 8-11 mg/day for adult males and 15-20 mg/day for adult females has been reported [8]. This means that 100-150 g of rapeseed drink will meet the daily recommended intake of Fe for an adult.

Table 2 Comparison of macro- and micronutrients in cow's milk, soy drink and rapeseed drink produced by company Enviral (ENV)

	Proteins (%)	**Fat (%)**	**Carbohydrates (%)**	**Fiber (%)**	**Dry matter (%)**
Cow's milk [9]	3,27	3,2	4,63	NA	11,9
Unsweetened soy drink [9]	3,55	2,12	1,29	<0,45	7,6
Rapeseed drink (ENV) [10]	6,76	0,20	-	-	8,1
	Ash (%)	**Fe (mg/100g)**	**Mg (mg/100g)**	**P (mg/100g)**	**K (mg/100g)**
Cow's milk [9]	0,8	0	11,9	101	150
Unsweetened soy drink [9]	0,64	0,54	21,5	69	158
Rapeseed drink (ENV) [10]	0,17	11	1,2	69	2,2
	Na (mg/100g)	**Zn (mg/100g)**	**Cu (mg/100g)**	**Mn (mg/100g)**	**Ca (mg/100g)**
Cow's milk [9]	38	0,42	0,001	0	123
Unsweetened soy drink [9]	34	0,31	0,108	0,208	101
Rapeseed drink (ENV) [10]	0,8	0,3	0,1	0,04	6,3

Conclusion

Rapeseed drink seems to be a suitable substitute for soy drink or cow's milk. However, the stability and storage of the drink must be examined in order to achieve the desired quality for the consumers.

References

[1] Kadlec, P.; Melzoch, K.; Voldřich, M. *Přehled tradičních potravinářských výrob : technologie potravin*; Key Publishing, 2012; ISBN 978-80-7418-145-0.
[2] Xie, A.; Dong, Y.; Liu, Z.; Li, Z.; Shao, J.; Li, M.; Yue, X. A: *Foods* **2023**, *12*, 3952.
[3] Sethi, S.; Tyagi, S.K.; Anurag, R.K.: *J Food Sci Technol* **2016**, *53*, 3408–3423.
[4] Chang, C.; Tu, S.; Ghosh, S.; Nickerson, M.T.: *Food Res Int* **2015**, *77*, 360-367.
[5] Wanasundara, J.P.D.; Tan, S.; Alashi, A.M.; Pudel, F.; Blanchard, C.: In *Sustainable Protein Sources*; Nadathur, S.R., Wanasundara, J.P.D., Scanlin, L., Eds.; Academic Press: San Diego, 2017; pp. 285–304, ISBN 978-0-12-802778-3.
[6] Chmielewska, A.; Kozłowska, M.; Rachwał, D.; Wnukowski, P.; Amarowicz, R.; Nebesny, E.; Rosicka-Kaczmarek, J.: *Crit Rev Food Sci Nutr* **2021**, *61*, 3836–3856.
[7] Patra, T.; Rinnan, Å.; Olsen, K.: *Food Hydrocoll* **2021**, *118*, 106770.
[8] EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) Scientific Opinion on Dietary Reference Values for Iron. *EFSA J.* **2015**, *13*, 4254.
[9] FoodData Central Available online: https://fdc.nal.usda.gov/ (accessed on 19th Oct 2024).
[10] Enviral, a.s.; Available online: https://www.enviral.sk/sk/ (accessed on 19th Oct 2024).

ZLEPŠENÍ FUNKČNÍCH VLASTNOSTÍ EXTRAKTŮ TUŽEBNÍKU JILMOVÉHO V POTRAVINÁŘSKÝCH VÝROBCÍCH POMOCÍ ENKAPUSLACE DO LIPOZOMŮ

Matěj Rychetský[1], Eva Vítová[1]

[1]Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně

Matej.Rychetsky@vut.cz

Tužebník jilmový (*Filipendula ulmaria*) je rostlina známá pro své léčivé vlastnosti a dlouhou historii použití v tradiční medicíně. Tato bylina roste zejména v Evropě a Asii. Obsahuje mnoho bioaktivních látek, včetně fenolických kyselin, flavonoidů a tříslovin [1], které jsou zodpovědné za její farmakologické účinky. Jednou z hlavních vlastností tužebníku jilmového je jeho významný antioxidační potenciál. Antioxidanty pomáhají chránit buňky před škodlivými účinky volných radikálů a přispívají k udržení celkového zdraví [2-4]. Studie ukazují, že extrakty z tužebníku vykazují vysokou antioxidační účinnost zejména díky obsahu fenolických sloučenin, mezi jejichž nejvíce se vyskytující zástupce v tužebníku patří zejména polyfenoly, flavonoidy, katechiny a proanthokyany [1,5-7]. Zároveň byl také díky obsahu flavonoidů a salicylátů prokázán protizánětlivý potenciál tužebníku a jeho extraktu [8]. Nicméně bylinné extrakty často čelí problémům se stabilitou, zejména kvůli jejich tendenci podléhat oxidaci. Z toho důvodu byly zkoumány různé přístupy ke zlepšení jejich stability. V této práci jsme se zabývali možností zapouzdřit tento extrakt do lipozomálních částic.

V našich předchozích studiích jsme pozorovali, že antioxidační a antimikrobiální účinnost tohoto extraktu má tendenci se v průběhu času snižovat v důsledku nestability. Abychom tomu zabránili, zvýšili biologickou dostupnost a umožnili řízené uvolňování, zapouzdřili jsme extrakt do liposomů připravených Mozafariho metodou. Tyto liposomy si udržely stabilitu po dobu 28 dnů a jejich průměr se trvale pohyboval kolem 100 nm, což svědčí o minimálním kolísání velikosti.

Účinnost enkapsulace jsme hodnotili pomocí UV-VIS spektrometrie, antioxidační aktivitu pomocí ABTS a DPPH testů a celkový obsah fenolických látek jsme kvantifikovali pomocí Folin-Ciocalteuovy metody. Výsledky ukázaly, že enkapsulace významně zlepšila stabilitu a funkčnost extraktu, což z něj činí vhodného kandidáta pro začlenění do specifických potravinářských výrobků, jako jsou například želatinové cukrovinky.

Poděkování

Tato práce byla podpořena Interním grantem VUT (Specifický výzkum) reg. č. CZ. BD162401015.

Reference

[1] FARZANEH, A., HADJIAKHOONDI, A., KHANAVI, M., MANAYI, A., BAHRAM, R., & KALKHORANI, M., Res. J. Pharmacogn., **2022**, 9, 85-106.
[2] SUKHIKH, S., IVANOVA S., SKRYPNIK, L. et al., Plants, **2022**, 11, 132-137.
[3] SAMARDŽIĆ, S., ARSENIJEVIĆ J., BOŽIĆ, D., MILENKOVIĆ, M., TEŠEVIĆ, V., MAKSIMOVIĆ, Z., J. Ethnopharmacol, **2018,** 213, 132-137.
[4] HARBOURNE, N., JACQUIER, J. C., O'RIORDAN, D., et al., Food Chem., **2009,** 116, 722-727.
[5] ZEHIROGLU, C., OZTURK SARIKAYA, S. B., J. Food Sci. Technol, **2019,** 56, 4757-4774
[6] SAVINA, T., LISUN, V., FEDURAEV P., SKRYPNIK, L., Molecules, **2023,** 28, 358-374

[7] VAN DER AUWERA, A., PEETERS, L., FOUBERT, K., PIAZZA, S., VANDEN BERGHE, W., HERMANS, N., PIETERS, L., Pharmaceutics, **2023,** 15, 118-129
[8]KATANIĆ, J., BOROJA, T., STANKOVIĆ, N., MIHAILOVIĆ, V., MLADENOVIĆ, M., KREFT, S., VRVIĆ, M. M., Pharmaceutics, **2015,** 6, 1164-1175

Funkčné vlastnosti bezlepkových múk a ryžového proteínu

Viktória Píri, Michaela Lauková

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.

viktoria.piri@stuba.sk

Úvod

Zdravá strava sa vyznačuje pestrosťou, vyváženosťou, vysokým príjmom vlákniny, polynenasýtených mastných kyselín a nízkym obsahom tukov, sacharidov, soli a nasýtených mastných kyselín. Niektoré intolerancie a alergie vyžadujú špeciálnu stravu. Medzi takéto ochorenia patrí aj celiakia, kde sa doživotne musí dodržiavať bezlepková diéta, čo znamená úplné vylúčenie lepku zo stravy a použitie bezlepkových surovín vo výrobe [1]. Takouto alternatívnou surovinou je napríklad ryža, ktorá je celosvetovo jednou z najrozšírenejších potravín [2]. Vďaka jej nevýraznej chuti, bezfarebnosti a hypoalergénnosti je vhodnou základnou surovinou do bezlepkových výrobkov [3]. Z ryže sa získava ryžový proteín, ktorý je taktiež vhodnou prísadou v potravinárstve. Ryžový proteín má vysoké antioxidačné, antihypertenzívne, protirakovinové a antibakteriálne účinky. Je nevyhnutnou živinou pre stavbu kostí, svalov, kože, chrupaviek a tkanív. Taktiež reguluje hladinu hormónov v tele [4].

Táto práca sa zaoberá stanovením funkčných vlastností prirodzene bezlepkových surovín, akými sú ryžová a kukuričná múka a ryžový proteín.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti bola stanovená najnižšia koncentrácia mazovatenia, schopnosť absorpcie vody a oleja podľa postupu Kaur a Sing [5], schopnosť viazať vodu na základe metódy Sowbhagya *et al.* [6]. Ďalej sa stanovila schopnosť tvoriť penu podľa postupu Amagliani *et al.* [7] a objemová hmotnosť na základe postupu autorov Kraithong *et al.* [8].

Výsledky a diskusia

Funkčné vlastnosti sú dôležitými faktormi ovplyvňujúcimi využitie surovín v potravinárskom priemysle [2]. Schopnosť absorpcie vody pomáha znižovať stratu vlhkosti a tým udržiava potravinu čerstvú [9]. Pre kukuričnú múku sa stanovila hodnota schopnosti absorbovať vodu 2,61 g/g a 2,55 g/g pre schopnosť viazať vodu. V prípade ryžovej múky je hodnota absorpcie vody vyššia a to 2,93 g/g. Avšak pre schopnosť viazať vodu (po pôsobení vonkajšej sily) bola nameraná nižšia hodnota 1,99 g/g, ako pri kukuričnej múke. Stanovené hodnoty pre schopnosť absorbovať vodu ryžového proteínu (bez vplyvu vonkajšej sily) boli 3,11 g/g a pre schopnosť viazať vodu (po pôsobení vonkajšej sily) 2,29 g/g. Z výsledkov vyplynulo, že zo skúmaných surovín má ryžový proteín najlepšiu schopnosť absorpcie a viazania vody.

Schopnosť absorbovať olej je dôsledok zvýšenej hydrofóbnosti proteínov nachádzajúcich sa v danej múke [10]. V prípade ryžového proteínu sa stanovila hodnota 1,35 g/g. Absorpcia oleja kukuričnej múky a ryžovej múky boli nižšie a to 1,29 g/g a 0,99 g/g.

Objemová hmotnosť je parameter, ktorý určuje požiadavky na balenie finálneho produktu. Zodpovedá za správanie sa produktu v suchých zmesiach [11]. Pre ryžový proteín sa namerala najnižšia hodnota 0,66 g/cm^3, pre kukuričnú múku 0,69 g/cm^3 a pre ryžovú múku sa zaznamenala najvyššia hodnota 0,96 g/cm^3.

Penivosť je taktiež dôležitou vlastnosťou vo viacerých potravinárskych výrobkoch. Hlavné zložky zodpovedajúce za tvorbu peny sú proteíny [12]. Práve pri ryžovom proteíne bola stanovená najvyššia hodnota penivosti 15,50 %, kým ryžová múka mala len 3,52 % a kukuričná múka 4 %.

Najnižšia koncentrácia mazovatenia je koncentrácia, kedy vzorka po zmiešaní s vodou a po vytvorení gélovej štruktúry vplyvom záhrevu s následným ochladením z obrátenej skúmavky neskĺzne [13]. Pre vzorku z ryžovej múky bola stanovená hodnota mazovatenia 6 %, v prípade kukuričnej múke sa hodnota pohybovala medzi 12 % až 14 %. Pri vzorke ryžového proteínu nebolo mazovatenie pozorované v rozsahu koncentrácií od 2 % až do 20 %. Dôvodom je, že hlavnou frakciou ryžového proteínu sú glutelíny, ktoré tvoria až 80 % z celkového množstva ryžového proteínu. Tieto glutelíny sú zosietené pomocou disulfidových väzieb, ktoré ich robia nerozpustnými okrem zriedených zásad [14].

Záver

Funkčné vlastnosti surovín majú v potravinárskom priemysle veľký význam, lebo určujú kvalitu, bezpečnosť a použiteľnosť daných surovín v potravinárskom priemysle. Na základe získaných hodnôt funkčných vlastností sa dospelo k tomu, že ryžový proteín má dobré funkčné vlastnosti, čo ho robí vhodnou surovinou na využívanie v potravinárstve. Taktiež vhodné funkčné vlastnosti vykazovali aj skúmané bezlepkové múky a to ryžová a kukuričná múka.

Literatúra

[1] Melini, V.; Melini, F. Nutrients. **2019**, 11(1), 170
[2] Roy, T.; Singh, A.; Sari, T. P.; Homroy, S. J. Food Compos. Anal. **2023**, 123, 105581
[3] Culetu, A.; Susman, I. E.; Duta, D. E.; Belc, N. Appl. Sci. **2021**, 11(14), 6283.
[4] Zheng, L.; San, Y.; Xing, Y.; Regenstein, J. K. Int. J. Biol. Macromol. **2024**, 268, 131705.
[5] Kaur, M.; Singh, N. Food Chem. **2005**, 91(3), 403-411
[6] Sowbhagya, H. B.; Suma, P. F.; Mahadevammas S.; Tharanathan, R. N. Food Chem. **2007**, 104(3), 1220-1225.
[7] Amagliani, L.; O´Regan, J.; Kelly, A.; O´Mahony, J. A. Trends Food Sci. Technol. **2017**, 64, 1-12.
[8] Kraithong, S.; Lee, S.; Rawdkuen, S. J. Cereal Sci. **2018**, 79, 259-266.
[9] Al – Doury, M. K. W.; Hettiarachchy, N. S.; Horax, R. J. Am. Chem. Soc. **2018**. 95(8), 943-956.
[10] Oladapo, A. S.; Adepeju, A. B.; Akinyele, A. A.; Adepeju, D. M. Int. J. Sci. Eng. Sci. **2017**, 1(2), 23-26.
[11] Chandi, G. K.; Sogi, D. S. J. Food Eng. **2007**, 79(2), 592-597.
[12] Meza, S. L. R.; Canizares, L.; Dannenberg, B.; Peres, B. B.; Rodriguez, L. A.; Maradade, C.; Leon, M. A.; Gaioso, C. A.; Egea, I.; Oliveira, A M. Trends Food Sci. Technol. **2024**, 145, 104355.
[13] Chandra, S.; Samsher. Afr. J. Agric. **2013**, 8(38), 4849-4852.
[14] Zhao, H.; Shen, CH.; Wu, Z.; Zhang, Z.; Xu, CH. J. Food Biochem. **2020**, 44(4), e13157.

Riadenie procesov podporené informačnými technológiami

Programming a Mobile Application for Interaction with the Smart GreenHouse VESNA

Belušková Michaela

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU

Radlinského 9, 37 Staré Mesto

xbeluskova@stuba.sk

The primary objective of this thesis is an Android application intended to enhance greenhouse cultivation by integrating with VESNA, a Versatile Simulator for Near-Zero Emissions Agriculture. Harnessing the power of API communication, our application facilitates efficient interaction and manipulation to establish and maintain chosen conditions for plant growth.

Engaging user experience, the application offers two distinct interfaces customized to accommodate various user roles. For read-only users, an intuitive interface provides insightful data visualization. Meanwhile, admins are provided with advanced functionalities through a dynamic interface, enabling precise manipulation of control system aspects.

This application has been developed to provide greenhouse cultivators with a comprehensive suite of practical tools. Its primary aim is to offer a range of accessible features tailored specifically to the needs of cultivators.

CONTROL OF A MEMBRANE FILTRATION SYSTEM

Bc. Jakub Gaborčík

Faculty of Chemical and Food Technology STU in Bratislava

xgaborcik@stuba.sk

Membrane processes, which are based on the different permeability of various fluids through a semi-permeable wall, propose effective ways of chemical separation due to their low energy consumption and no need of high temperatures that can cause degradation of purified substances [1]. Therefore, there is still growing need to study, model and control these systems.

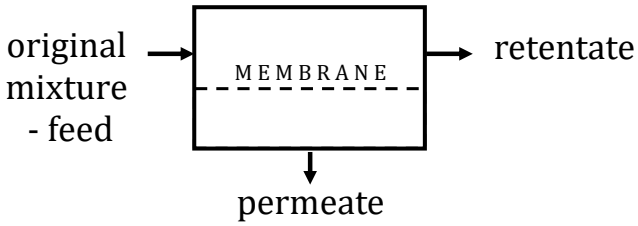


Image 1.: Principle of membrane separation

Two of the most important physical quantities that change the effectivity of the whole process are temperature and pressure. For process quality description, we might find interesting transmembrane pressure TMP (pressure in membrane itself). This quantity along with the mentioned temperature can be controlled by specific valves at the studied laboratory membrane plant.
One of the ways to describe system behaviour is to observe step responses of TMP and temperature (controlled variables) to the different valve openings (manipulated variables) [2]. We mark how the valve is opened in percentage and measure desired quantity with Simulink software. Then, with assumption like limited operation points and desire to maintain simplicity of the model, we identify the system as first order linear dynamic system and proceed with the regression (with useful software tool like Solver in Microsoft Office Excel) to find its parameters.

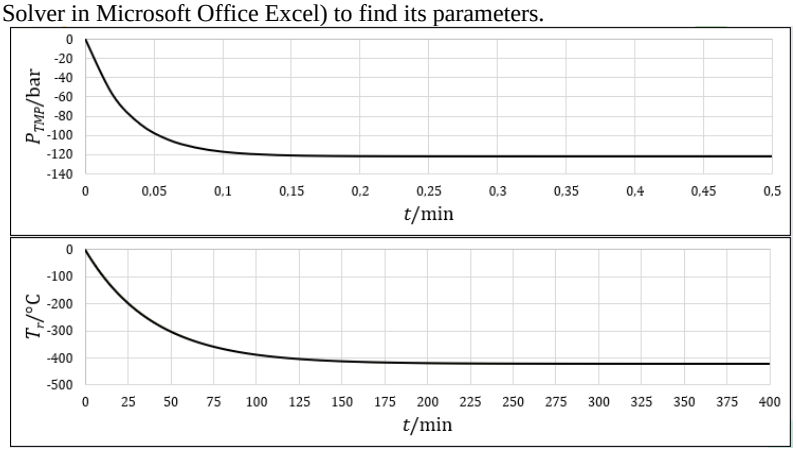


Image 2.: General step responses of TMP and retentate temperature

After modelling the membrane process, we can start its automation by implementing quantities controllers. Proportional-Integrative controllers (PI) are most used, mostly because of their relatively simple math. The goal is to design and try different PI controllers of our system, in simulation (Simulink) and in real-life, compare them, and to decide which has best performance.

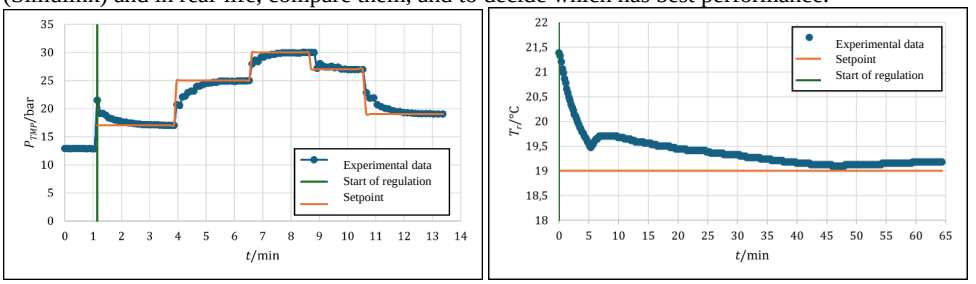


Image 3.: Control of TMP and retentate temperature by implemented controllers

In conclusion, we were successful in modelling the process, as we obtained step responses for controlled variables, and also in implementing PI controllers, because we were able to get desired variables controlled precisely, quickly and without offset. This knowledge can be practically used for industrial membrane processes or for next more-detailed research.

Literature

[1] Doleček, P.; Jiránková, H.; Kinčl, J.; a kol.: Tlakové membránové procesy. Praha, Česká republika: Vysoká škola chemicko-technologická, 2013, ISBN 978-80-7080- 862-7.
[2] Bakošová, M.; Fikar, M.: Riadenie procesov. Bratislava, Slovenská republika: STU, 2008, ISBN 978-80-227-2841-6

Stanovenie bodu ekvivalencie pri titrácii s využitím strojového videnia

Ema Pavlíková[1], Marek Habara[1], Barbora Jankovičová[2]

[1]Ústav automatizácie, informatizácie a merania, Strojnícka fakulta, Slovenská technická univerzita v Bratislave

[2]Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave

xpavlikovae1@stuba.sk

Úvod

Projekt vznikol v spolupráci Strojníckej fakulty, Fakulty chemickej a potravinárskej technológie a gymnázia s cieľom vyvinúť funkčný prototyp zariadenia na titráciu s využitím kamerového videnia. Zariadenie automatizuje stanovenie bodu ekvivalencie a slúži ako didaktická pomôcka vo výučbe chémie na gymnáziách. Tento interdisciplinárny prístup spája strojárske, elektrotechnické, chemické a programátorské aspekty, čím poskytuje žiakom konkrétny príklad praktického využitia technického vzdelania. Takýto prístup rozširuje obzory žiakov a podnecuje ich k ďalšiemu štúdiu v oblastiach kľúčových pre súčasný technologický pokrok.

Implementácia

V rámci realizácie projektu bolo koncipované komplexné zariadenie, ktoré sa skladá z kamerového modulu OpenMV H7 s podporou strojového videnia, presného dávkovacieho systému, miešacieho mechanizmu a integrovaných bezpečnostných prvkov. Kamerový modul detekuje farebné zmeny titračného indikátora, čo umožňuje presnú identifikáciu bodu ekvivalencie bez nutnosti zásahu operátora [1]. Implementované riešenie zabezpečuje automatizované dávkovanie činidla a kontrolované premiešavanie titračnej banky, čím sa výrazne zvyšuje efektivita a reprodukovateľnosť experimentov. Testovanie zariadenia sa zameriavalo na jeho presnosť a spoľahlivosť v porovnaní s tradičnou manuálnou titráciou, pričom boli systematicky analyzované výkonové parametre a účinnosť automatizovaného procesu.

Výsledky a diskusia

Testovanie vyvinutého zariadenia potvrdilo jeho schopnosť presne určiť bod ekvivalencie titrácie, pričom dosahuje vysokú presnosť a opakovateľnosť hodnotenia objemu dávkovaného činidla v mililitroch. Na rozdiel od manuálnej titrácie, náchylnej na subjektívne chyby pri interpretácii farebných zmien indikátorov, zariadenie poskytuje objektívne a konzistentné výsledky, čím eliminuje variabilitu, ktorá ovplyvňuje presnosť merania. Zavedenie automatizácie do titračného procesu signifikantne znížilo čas potrebný na realizáciu experimentov a zvýšilo bezpečnosť. Tieto výsledky ukazujú, že navrhnuté zariadenie je efektívnym a spoľahlivým nástrojom v chemických analýzach, ponúkajúcim významné výhody oproti tradičným metódam.

Obr. 1 Porovnanie návrhu a reálneho zariadenia

Záver

Navrhnuté zariadenie na automatizovanú titráciu s kamerovým videním ponúka inovatívny prístup k optimalizácii chemických analýz. Interdisciplinárny prístup zaručuje technickú funkčnosť a didaktický potenciál pre vzdelávanie na gymnáziách. Vysoká presnosť a opakovateľnosť výsledkov, ako aj eliminácia subjektívnych chýb, potvrdzujú jeho vhodnosť ako alternatívy k tradičným metódam. Toto cenovo dostupné riešenie, v porovnaní s komerčnými prístrojmi, sprístupňuje moderné technológie aj menším vzdelávacím inštitúciám. Projekt motivuje študentov k záujmu o technické smery a podporuje praktické zručnosti. Výsledky testovania preukázali, že zariadenie je efektívne, bezpečné a spoľahlivé, čím otvára možnosti pre širšie uplatnenie v laboratórnej praxi a vzdelávaní.

Poďakovanie
Projekt vznikol s podporou agentúry KEGA, konkrétne vďaka projektu číslo 024STU-4/2023.

Literatúra
[1] Fu, Y. Journal of Physics: Conference Series. **2021**, 2083, 042036.

Root-locus MATLAB tool for time-delay systems

and examples of its use

Michael Kahánek

Department of Control Engineering
Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University in Prague

November 3, 2024

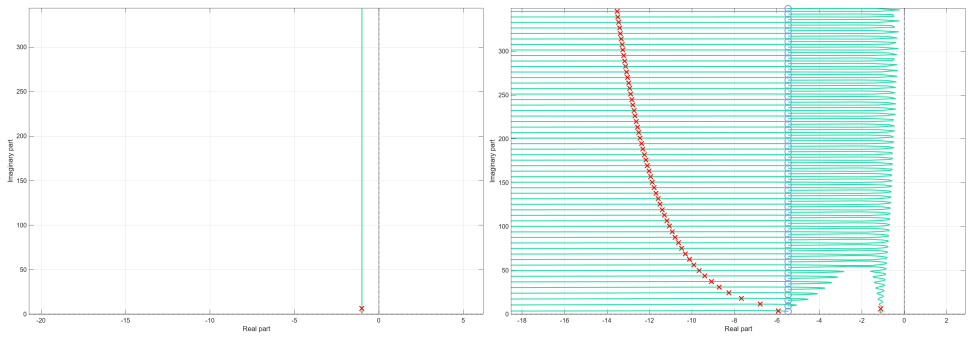
Abstract

Root locus is a graphical analytical method in control theory that examines changes in the poles of a system in a feedback loop with respect to changes in parameters, typically the controller gain. This method is used for the design of feedback systems, where it excels not only in its clarity but also in its simplicity.

Systems without time delay have been thoroughly studied and offer a variety of approaches useful in design. On the other hand, we often encounter systems that include time delays in various ways. These systems lead to models with an infinite number of zeros and poles, complicating the use of classic design methods. Possible approaches include robust designs that treat systems as delay-free or approximations (e.g., Padé approximation) that simulate the behavior of time-delayed systems using delay-free systems. However, there are cases where these methods are insufficient and fail to capture the precise behavior of these systems.

This work focuses on plotting the root locus of simple time-delayed systems without any modification or approximation using QPmR algorithm of prof. Ing. Tomáš Vyhlídal, Ph.D. [3]. This allows users to analyze this type of system, verify the functionality of the design, or even use this tool for control design. The work also includes a guide on how to use this tool, with specific examples (specifically, a CSTR with recycle stream [1] [2]) that demonstrate its advantages.

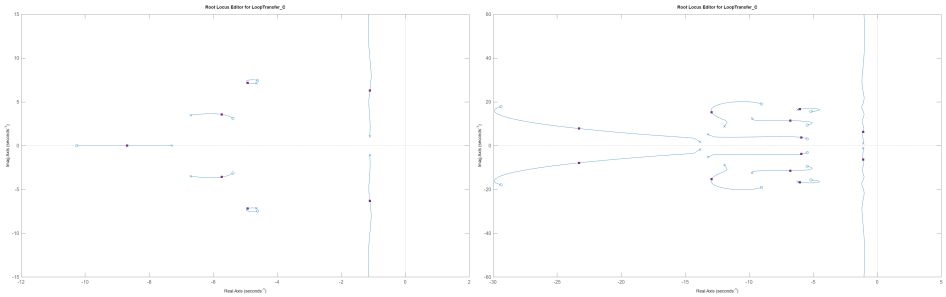
A specific example for a continuous stirred tank reactor with recycle stream with 1 second delay, where a change in the concentration of reactant affects the temperature of the product:



(a) Root locus of a system without delay (b) Root locus of a system with delay

Figure 1: Root locus using time-delay MATLAB tool

And comparison to previously mentioned Padé approximation using well know Matlab tool *rltool*.



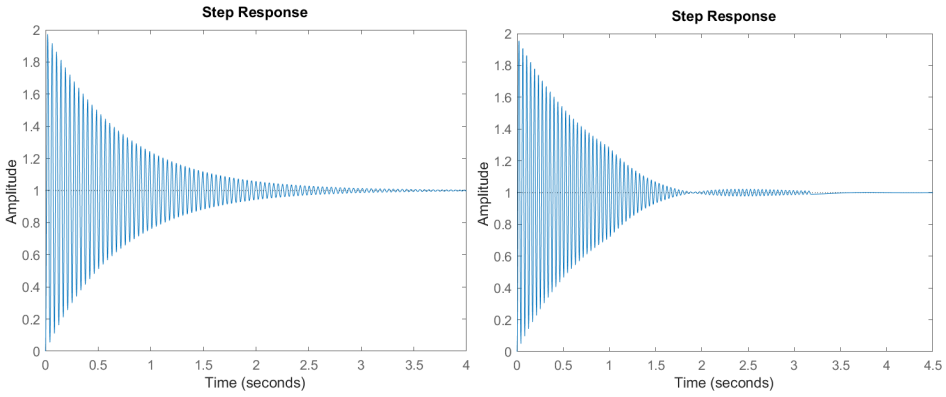
(a) Root locus of a system using 5th order Padé approximation

(b) Root locus of a system using 10th order Padé approximation

Figure 2: Root locus using rltool

Here, indications of infinite poles and their influence on the nature of the system's pole pair are evident. These features are fully visible in the non-approximated root locus (see Figure 1b), thus supporting its validity.

This tool can be useful in situations where the system misbehaves and does not respond as expected to a non-delayed or even approximated model. Here, you can observe a clear difference between the step responses of the system in a closed loop with a simple regulator represented by a gain of 586.9. One of these systems is approximated by a 10th-order Padé approximation (see Figure 3a), while the other includes a 1-second delay without any modification (see Figure 3b).



(a) Step response of system with Padé approximation

(b) Step response of time-delayed system

Figure 3: Step responses of closed loop system

The nature of this phenomenon can be easily explained using a time-delay root locus (see Figure 5) by examining the pair of poles closest to the imaginary axis. Approaches like the Padé approximation do not capture this effect, as shown in Figure 4, where only one pole appears close to the imaginary axis.

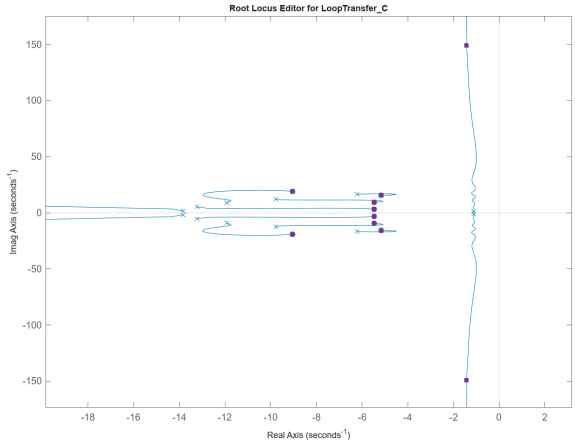


Figure 4: Root locus of approximated closed-loop system

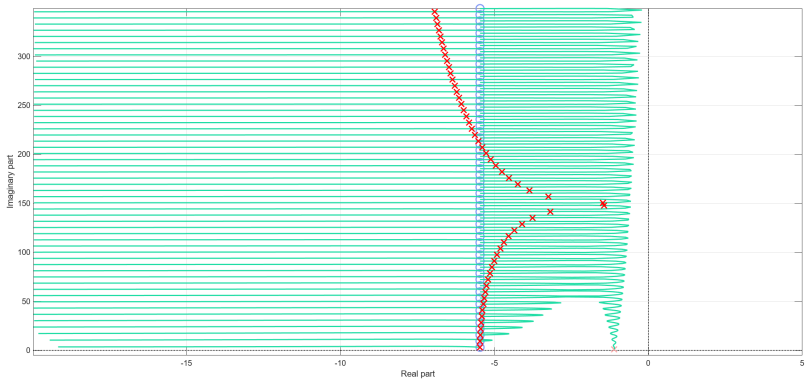


Figure 5: Root locus of delayed closed-loop system

In this case, the effect of the time delay results in slight oscillations. For larger gains in different systems, however, these effects of infinite poles can become much more noticeable or even lead to instability.

References

[1] T. M. Inc. Cstr model, 2024.

[2] D. Kastsian and M. Mönnigmann. Impact of delay on robust stable optimization of a cstr with recycle stream*. *IFAC Proceedings Volumes*, 46(32):433–438, 2013. 10th IFAC International Symposium on Dynamics and Control of Process Systems.

[3] T. Vyhlidal. Qpmr- quasipolynomial mapping based rootfinder. *URL http://www. cak. fs. cvut. cz/algorithms/qpmr*, 2013.

Univerzálna robotická platforma pre stolové hry s figúrkami

Tomáš Tóth[1], Marek Habara[1]

[1]Ústav automatizácie, informatizácie a merania, Strojnícka fakulta, Slovenská technická univerzita v Bratislave

xtotht@stuba.sk

Úvod

Robotické platformy pre stolové hry sa postupne rozvíjajú ako atraktívne inovatívne technológie, ktoré prepájajú tradičnú zábavu s modernými možnosťami automatizácie. Aj keď existuje niekoľko typov herných robotov, väčšina z nich je limitovaná na opakujúce sa predprogramované úlohy a postráda dynamickú interakciu s herným prostredím. Cieľom tohto projektu je prekonať tieto obmedzenia zavedením pokročilého strojového videnia v kombinácii s vlastným mechanizmom robotickej platformy, navrhnutej špeciálne pre stolovú hru Človeče, nehnevaj sa!. Tento prístup umožňuje robotu samostatne identifikovať, analyzovať a ovládať pohyb herných figúrok na základe vizuálneho vnímania hernej plochy, čím prináša nový štandard pre interaktívne automatizované hry.

Unikátnosť navrhovaného riešenia spočíva v aplikácii strojového videnia[1], ktoré je v tejto oblasti implementované len zriedkavo. Tento prvok nielenže zvyšuje presnosť pri identifikácii a lokalizácii objektov, ale zároveň zlepšuje samotný herný zážitok, pretože robot môže pružne reagovať na meniace sa pozície figúrok a herných prvkov bez nutnosti ľudského zásahu. Inovácia strojového videnia v spojení s vlastným mechanizmom umožňuje platforme poskytovať pútavé herné zážitky, ktoré sú ideálne pre promo akcie a technické konferencie, kde má potenciál osloviť technicky orientovanú mládež, študentov a verejnosť.

Projekt je navrhnutý ako vysoko prístupný a intuitívny, čím umožňuje jednoduché ovládanie pre bežného užívateľa. Toto riešenie teda nielenže poukazuje na technologickú vyspelosť automatizácie v herných aplikáciách, ale súčasne slúži ako prostriedok pre zvýšenie záujmu o robotiku a informačné technológie v širšej spoločnosti. Prístupnosť a hravosť tejto platformy môže byť dôležitým nástrojom na zlepšenie vnímania technických odborov a ich prínosu v bežnom živote, pričom každý účastník má možnosť aktívne sa zapojiť a interagovať s pokročilou technológiou.

Tento projekt prináša do oblasti herných robotov nielen vysokú technickú presnosť, ale aj edukatívny aspekt, ktorý má potenciál zaujať široké publikum na odborných i verejných podujatiach.

Experimentálna časť

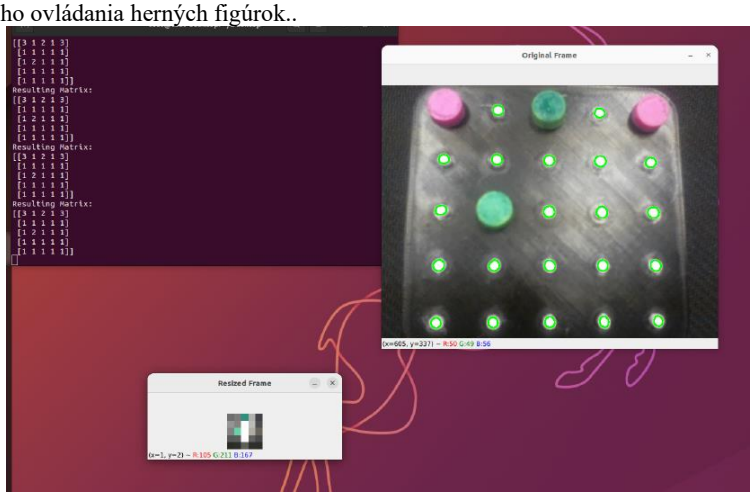
V experimentálnej časti projektu sa uskutočnilo porovnanie viacerých typov kamier s cieľom nájsť optimálne riešenie pre strojové videnie v hernej platforme. V rámci testovania sa posudzovali výkonnostné charakteristiky kamier, ako aj ich schopnosť efektívne detegovať a lokalizovať objekty na hracej ploche.

1. **Testovanie kamery Open MV**: Open MV kamera, ktorá integruje kamerový senzor s mikrokontrolérom pre spracovanie obrazu, bola prvou možnosťou na experimentálne použitie. Úvodné testy ukázali niekoľko technických výziev. Prvotný systém rozpoznávania bol nastavený na odtiene čiernej a bielej, čo spôsobilo problémy s detekciou vďaka tieňom a zmene svetelných podmienok, čo negatívne ovplyvňovalo stabilitu výsledkov. Pre vylepšenie detekcie bol neskôr aplikovaný farebný model RGB. Avšak tento model nepriniesol dostatočnú presnosť, pretože senzory Open MV kamery vykazovali problém s reprodukciou farieb v reálnom čase. Pre zvýšenie presnosti sa preto pristúpilo k modelu HSV (Hue,

Saturation, Value), ktorý umožňuje lepšie oddeliť farby od svetlosti. Pri konverzii na obrazovú maticu však Open MV narazila na kapacitné obmedzenia, čo viedlo k pádom programu.

2. **Testovanie kamery s Raspberry Pi**[2]: Na základe zistených limitácií Open MV kamery sa pre ďalšie testovanie zvolila konfigurácia s webkamerou a mikropočítačom Raspberry Pi, ktorý disponuje vyššou výpočtovou kapacitou a pamäťovými zdrojmi. Raspberry Pi dokázalo efektívne spracovať obraz a konvertovať ho na obrazovú maticu s rozlíšením 5x5, čo umožnilo presnejšiu lokalizáciu herných prvkov. Navyše, táto konfigurácia odstránila potrebu ďalších externých komponentov, ako je Arduino, na prenos a spracovanie údajov, čo zjednodušilo a optimalizovalo celý systém. Kľúčovým krokom bolo následné nastavenie správnej výšky kamery a doladenie všetkých systémových parametrov, čo zabezpečilo stabilné a presné snímanie počas rôznych svetelných podmienok.

Testovanie týchto dvoch systémov poskytlo dôležité poznatky a podklady pre optimalizáciu celého systému strojového videnia, ktorý je pre účely hernej platformy základom efektívnej detekcie a autonómneho ovládania herných figúrok..



Obr. 1 Výsledná funkčnosť snímania

Záver

Táto práca priniesla vývoj robotickej platformy pre hru Človeče, nehnevaj sa!, ktorá efektívne využíva strojové videnie na autonómnu identifikáciu a lokalizáciu herných figúrok. Kombinácia kamery s Raspberry Pi umožňuje systému presné sledovanie hernej plochy a riadenie pohybu figúrok bez ľudského zásahu. Projekt demonštruje, že strojové videnie v herných aplikáciách môže priniesť vysokú mieru automatizácie a interaktivity, čím je vhodný pre technické konferencie aj promo akcie na popularizáciu robotiky.

Literatúra

1. [1] **EMVA.** (n.d.). *Machine Vision Fundamentals*. Retrieved November 3, 2024, from https://www.emva.org/education/machine-vision-fundamentals/

[2] **Circuit Basics.** (n.d.). *Introduction to Computer Vision Using OpenCV and Raspberry Pi*. Retrieved November 3, 2024, from https://www.circuitbasics.com/introduction-to-computer-vision-using-opencv-and-raspberry-pi/

Využitie umelej inteligencie na inteligentné vyhľadávanie v učebniciach

Bibiana Dobrová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xdobrova@stuba.sk

V tejto práci vyvíjame systém, ktorý využíva jazykové modely na báze retrieval-augmented generation (RAG) na kontextovo relevantné vyhľadávanie odpovedí na otázky od študentov z oblasti riadenia procesov. Navrhovaný systém operuje nad digitálnou knižnicou učebníc a umožňuje študentom získať odpovede prostredníctvom presne identifikovaných a prezentovaných úsekov textov priamo súvisiacich s ich otázkami.

Aplikácia je navrhnutá tak, aby podporovala študentov pri navigácii komplexného technického obsahu, čím zefektívňuje vzdelávací proces. Prostredníctvom umelej inteligencie poskytuje kontextovo orientované odporúčania na úrovni konkrétnych častí učebníc, ktoré reflektujú zadané otázky. Tento projekt demonštruje praktický potenciál jazykových modelov pri podpore personalizovaného prístupu v technickom vzdelávaní a zároveň prispieva k efektívnemu využitiu digitálnych vzdelávacích zdrojov pre oblasť riadenia procesov.

Navigácia bezpilotného lietajúceho prostriedku v prostredí bez využitia GPS signálu

Radoslav Babej[1], Marek Habara[1]

[1]Ústav automatizácie, informatizácie a merania, Strojnícka fakulta, Slovenská technická univerzita v Bratislave

xbabej@stuba.sk

Úvod

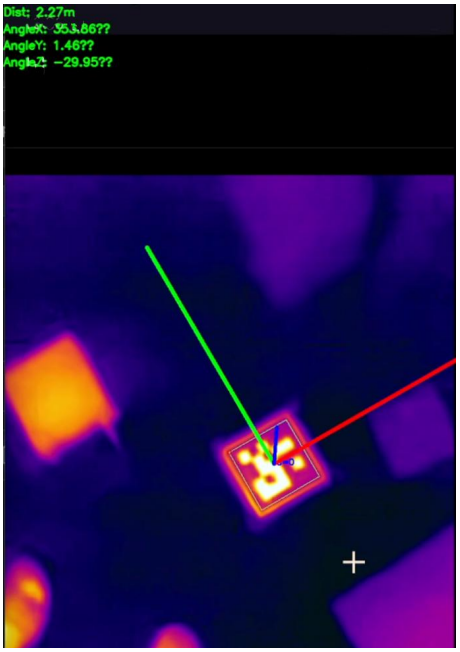
Projekt navigácie pre bezpilotný lietajúci prostriedok (UAV) v prostredí bez GPS signálu bol vyvinutý s cieľom rozšíriť možnosti autonómnych navigačných systémov v prostrediach, kde tradičné GPS technológie nemusia byť spoľahlivé alebo dostupné. Táto práca predstavuje významný krok v oblasti autonómnej navigácie UAV, využívajúc technológie umožňujúce efektívnu a presnú lokalizáciu. Kombinácia inovatívnych prístupov poskytuje robustné riešenie, schopné splniť požiadavky na presnosť a spoľahlivosť v náročných podmienkach. Projekt prispieva k rozšíreniu aplikácií UAV v oblastiach, ako sú bezpečnosť a výskum, s využitím alternatívnych senzorových technológií [1].

Implementácia

Vyvinutý systém využíva termálne kamery a ArUco značky pre presnú detekciu a lokalizáciu UAV bez externých signálov, čím sa zvyšuje jeho autonómia. Kombinácia týchto technológií zabezpečuje stabilnú kontrolu polohy UAV a umožňuje jeho bezpečné fungovanie v rôznych podmienkach. Pri návrhu systému bola zohľadnená efektívnosť dostupných zdrojov, čím vzniklo riešenie s vysokou flexibilitou pre široké spektrum úloh.

Výsledky a diskusia

Počas testovania sa ukázalo, že systém dosahuje vysokú presnosť a konzistenciu v rôznych scenároch. Schopnosť systému udržať stabilnú polohu a navigáciu aj bez tradičných GPS signálov umožňuje jeho využitie v oblastiach, kde je nezávislosť od externých systémov dôležitým faktorom. Výsledky testovania potvrdili, že systém spĺňa očakávania z hľadiska spoľahlivosti, čím sa stáva atraktívnym riešením pre aplikácie, ktoré vyžadujú flexibilitu a autonómiu v náročných prostrediach. Tento projekt zároveň priniesol dôležité poznatky pre vývoj autonómnych navigačných systémov, ktoré môžu byť prínosné aj pre budúce technologické inovácie.



Obr. 1 Výsledok aplikácie na určenie polohy.

Záver

Projekt navigačného systému pre UAV bez GPS signálu potvrdil, že moderné technológie v oblasti detekcie a lokalizácie môžu byť efektívne integrované do autonómnych riešení, ktoré spĺňajú náročné požiadavky na presnosť a spoľahlivosť. Vyvinutý systém poskytuje praktickú ukážku toho, ako možno autonómnu navigáciu efektívne zabezpečiť aj v podmienkach s obmedzenou dostupnosťou tradičných navigačných systémov. Tento prístup prináša nové možnosti pre budúci rozvoj UAV technológií v špecifických oblastiach aplikácií, kde je potrebná nezávislosť od štandardných navigačných signálov. Výsledky tohto projektu tak podčiarkujú význam autonómnych technológií v modernej navigácii a ich potenciál pre široké využitie.

Literatúra

[1] RAU, Andreas, HARTL, Christopher, WIESMANN, Maximilian, VÖGEL, Hannes a Andreas ZELL. *Marker Based Thermal-Inertial Localization for Aerial Robots in Obscurant Filled Environments*. In: *IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS)*. 2018, s. 6858-6864.
Dostupné z: https://doi.org/10.1109/IROS.2018.8593708

Syntetická organická chémia

Let´s shine a light on the synthetic chameleon

Lea Ratajová, Michaela Marčeková, Pavol Jakubec

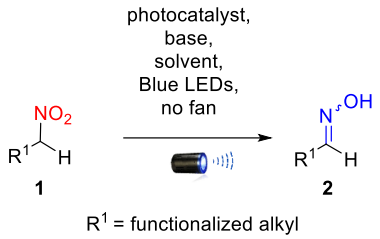
Slovak Technical University in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Department of Organic Chemistry

learatajova@gmail.com

Modern photochemistry employing visible light as an initiator has features of green chemistry and, therefore, is more environmentally friendly to our planet. In green chemistry, heavy transition metals are not used as catalysts, but we try to replace them with other safer, more ecologically acceptable, and readily available compounds. We focus on reducing the amount of waste produced. We also reduce the production and use of dangerous substances by replacing them with more benign compounds.

In this project, we have been specifically dealing with nitro compounds, which have been extensively utilized in pharmaceutical and other industries. We focused on the synthesis of model nitroalkanes **1** and their transformations, which were promoted by visible-light. In our case, the source of visible light was blue light. We investigated a new, unprecedented photochemical transition-metal-free method for preparing oximes **2** from nitroalkanes (Scheme 1).

We have mastered the synthesis of three new oximes **2** from the three different substrates **1**. The applicability of the method was successful because we managed to prepare our target oximes **2** in acceptable yields. We extensively optimized the reaction conditions by systematically changing all reaction parameters.[1]



Scheme 1. Photochemical transformation of nitroalkanes to oximes

Acknowledgment
This contribution was created with the support of projects: grant VEGA 1/0411/22, APVV-20-0298.

Literature

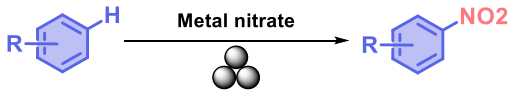
[1] Marčeková, M.; Caletková, O.; Kalníková, R.; Litecká, M.; Moncol', J.; Jakubec, P. Synthetic Chameleon Turns into Oximes, Nitrones, and Hydroxylamines When Exposed to Blue Light. *ACS Omega*, **2024**, *9*, 14262–14268.

Mechanochemical radical nitrations of aromatic compounds with metal nitrates

Peter Dudáš, Samuel Andrejčák, Michal Májek

Faculty of natural sciences Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4

dudas36@uniba.sk



Scaffolds containing nitro groups play a vital role as precursors and intermediates in organic synthesis.[1] However, their natural occurrence is relatively rare, prompting the development of innovative synthetic methods for their production. Since the discovery of nitration process, significant progress has been made, since early methods were often non-selective and involved harsh reagents and conditions. As a result, current research aims to uncover more efficient strategies for synthesizing these compounds, with a focus on factors such as time efficiency, atom economy, safety, and minimizing waste.[2] Recent advances have underscored the potential of radical nitration as a promising method.

The search for new sources of nitro radicals has turned its attention to inorganic metal nitrates, which possess distinctive properties, including the ability to decompose into radicals upon heating. Mechanochemistry, a rapidly advancing field, offers a novel way to conduct chemical reactions with greater efficiency and reduced waste.[3]

This work aimed to synthesize nitro derivatives of aromatic compounds, specifically targeting either the main aromatic ring or the side unsaturated chains. To achieve this safely, efficiently, and sustainably, mechanochemistry was employed as a promising method. Various transition metal nitrates were used as sources of nitro radicals. We were pleased to find that several metal nitrates were successful under this protocol, allowing us to develop a range of new radical nitration processes using mechanochemical conditions.

Literature

[1] Assis, L. C.; de Castro, A. A.; de Jesus, J. P. A.; Nepovimova, E.; Kuca, K.; Ranalho, T. C.; La Porta, F. A. Sci. Rep. **2021**,11, 6397

[2] Gao, M.; Xu, B. Org. Lett. **2016**,18, 4746-4749

[3] Patra, S.; Mosiagin, I.; Giri, R.; Nauser, T.; Katayev, D. Angew. Chem. Int. Ed. **2023**, 62, e202300533

Acknowledgement

Funded by the European Union (ERC, CAPELE, 101078608). Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or the European Research Council. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

SIDEROMYCÍNY AKO POTENCIÁLNA STRATÉGIA V BOJI PROTI MIKROBIÁLNEJ REZISTENCII

Nina Jurišová, Petra Pažitná, Pavol Jakubec

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 82137 Bratislava

nina.jurisova@atlas.sk

Sideroféry predstavujú pre bakteriálne mikroorganizmy kľúčové molekuly pri mechanizme získavania trojmocného železa z okolitého prostredia. Tieto železo-chelátujúce štruktúry sú bunkou rozoznávané a prepúšťané cez bunkové membrány za účelom uvoľnenia Fe^{III} pre následný rast a proliferáciu bakteriálnej bunky[1,2,3]. Mimikovaním takýchto molekúl a ich následnou konjugáciou s antibiotikami za vzniku takzvaných sideromycínov je možné obísť potenciálny problém rozpoznania a následnej inaktivácie antibiotika, skôr ako dôjde do kontaktu s bunkou[2]. Za týmto účelom sme sa rozhodli uskutočniť syntézu jednotlivých siderofórov odvodených od katecholu a ich následnú konjugáciu s už známym makrocyklickým analógom antibiotika berkeleylaktónu A.

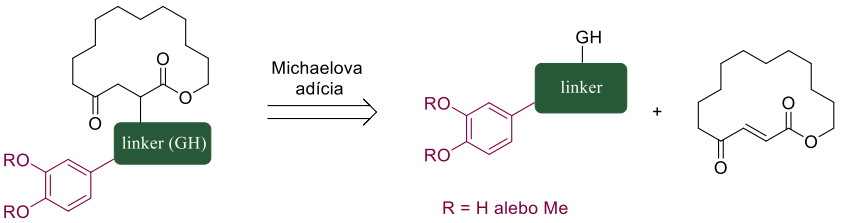


Schéma č.1 Retrosyntetická analýza potenciálne biologicky potentného sideromycínu

Naša syntetická stratégia je založená na analógu berkeleylaktónu A, ktorý možno pripraviť sekvenciou 6 syntetických krokov. Jednotlivé kroky syntézy zahŕňajú reakcie ako protekcia komerčne dostupného halogenovaného alkoholu, alkylácia furánu a následná deprotekcia -OH skupiny, Achmatoviczowa reakcia, následne Pinnickova oxidácia a Yamaguchiho esterifikácia. Takto pripravený makrocyklický laktón podlieha Michaelovej adícii s rôznymi variáciami derivátov katecholu za vzniku konjugátov ako potenciálne biologicky aktívnych sideromycínov.

Poďakovanie
Táto práca vznikla s podporou grantových agentúr VEGA 1/0411/22, APVV-20-0298 a Slovenskou Technickou Univerzitou v Bratislave v rámci Programu podpory mladých výskumníkov (názov: Sideromycíny – novodobý Trójsky kôň v boji proti najnebezpečnejším patogénom) č. 1335, 2024.

Literatúra

[1] Liu, R.; Miller, P.A.; Vakulenko, S. B.; Stewart, N. K.; Boggess, W. C.; Miller, M. J. *J. Med. Chem.* **2018**, 61, 3845-3854.

[2] Mislin, G. L. A.; Schalk, I. J. *Metallomics* **2014**, 6, 408.

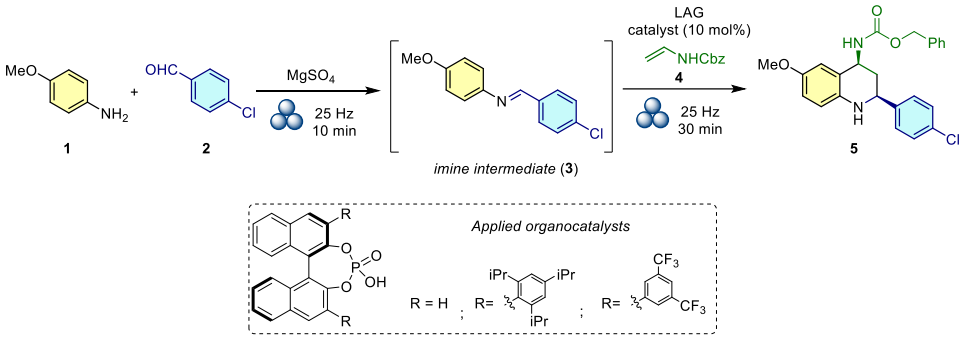
[3] Rayner, B.; Verderosa, A.D.; Ferro, V.; Blaskovich, M.A.T. *RSC Med. Chem.* **2023**, 14, 800-822.

ASYMMETRIC POVAROV REACTION CATALYZED BY CHIRAL ORGANOCATALYSTS IN BALL-MILL

Terézia Doblejová, Péter Kisszékelyi, Radovan Šebesta

Department of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4

doblejova1@uniba.sk



The Povarov reaction is a well-known synthetic method for producing valuable N-heterocycles, compounds that often exhibit interesting biological activity.[1] It is an inverse-electron-demand aza-Diels–Alder-type reaction between an in-situ formed imine and an electron rich alkene.[2] It was traditionally catalyzed by metal-complexes or Lewis acids. Recently, the interest has shifted toward the use of chiral organocatalysts, particularly chiral phosphoric acids, which can provide high regio- and stereoselectivity by activating imines through the formation of iminium salts.[3] Although the Povarov reaction has been widely studied under conventional conditions, its application under mechanochemical conditions has seldom been explored.[4,5] Mechanochemical activation (*e.g.*, ball milling) is a process that uses mechanical force to initiate chemical reactions.[6]

We started our investigation with the formation of imine **3** from *p*-anisidine (**1**) and 4-chlorobenzaldehyde (**2**). As an additive, we tested $MgSO_4$ to facilitate the condensation reaction, however, we observed that the presence of $MgSO_4$ is not substantial for the reaction as only 5 min of milling (25 Hz) provided almost complete conversion with or without the additive. For our work, we chose 10 min and 25 Hz for the formation of **3** with $MgSO_4$ as an additive. Then, we continued our work with the second part of the reaction where benzyl *N*-vinylcarbamate (**4**) and the organocatalyst (10 mol%) were added to the pre-formed imine (**3**) and the mixture was milled further. As organocatalysts, several BINOL-based Bronsted acids were tested with varied steric hindrance around the active site. Without a liquid assisted grinding agent (LAG), we observed only medium enantioselectivities of up to 66% enantiomeric excess (ee). The addition of LAG (toluene) proved to be beneficial for the cycloaddition reaction, as we isolated the product (**5**) with 84% yield and 72% ee after milling for 30 min at 30 Hz. By lowering the milling frequency, we saw increasing selectivity (up to 92% ee), but the yield dropped significantly even with extended reaction time. Finally, we tested several solvents as LAG and, as expected, the stereoselectivity of the reaction changes

dramatically depending on the solvent used. Thus far, the best combination (2-MeTHF, 25 Hz, 30 min) resulted in 69% yield and 90% ee.

The aim of this study was to determine whether the stereoselective Povarov reaction can take place under mechanochemical conditions. Our findings confirmed that the reaction does indeed proceed in the ball mill with good yield and stereoselectivity. Our plans include further study of the reaction conditions and then to apply our methodology on a broad scope of substrates.

References:

[1] Clerigué, J.; Ramos, M. T.; Menéndez, J. C. Org. Biomol. Chem. **2022**, 20, 1550-1581.
[2] Ferreira de Paiva, W.; de Freitas Rego, Y.; de Fátima, Â.; Fernandes, S. A. Synthesis **2022**, 54, 3162-3179.
[3] Lemos, B. C.; Filho, E. V.; Fiorot, R. G.; Medici, F.; Greco, S. J.; Benaglia, M. Eur. J. Org. Chem. **2022**, e202101171.
[4] Kouznetsov, V. V.; Merchán-Arenas, D. R.; Martínez-Bonilla, C. A.; Macías, M. A.; Rousseld, P.; Gauthier, G. H. J. Braz. Chem. Soc. **2016**, 27, 2246-2255.
[5] Clerigué, J.; Ramos, M. T.; Menéndez, J. C. Molecules **2021**, 26, 1330.
[6] Do, J.-L.; Friščić, T. ACS Cent. Sci. **2017**, 3, 13-19.

Acknowledgements:

Funded by the EU NextGenerationEU through the Recovery and Resilience Plan for Slovakia under the project No. 09I03-03-V04-00030.

Vývoj metód pre predikciu redoxných potenciálov organických zlúčenín s využitím kvantovej chémie

Martin Puffler, Michal Májek

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra organickej chémie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika; puffler2@uniba.sk

puffler2@uniba.sk

Úvod

Redoxné potenciály sú významnou charakteristikou, umožňujúcou racionálny návrh reakcií v modernej organickej chémii. Ich znalosť je nutná najmä pri mechanistických štúdiách redoxných, elektrochemických a fotoredoxných reakcií. Tieto potenciály možno získať exprimentálne s využitím cyklickej voltametrie. V prípade nestálych zlúčenín, prípadne tranzientných intermediátov je však ich experimentálne stanovenie nemožné. Iná možnosť ich stanovenia spočíva vo využití kvantovochemických výpočtov na ich predikciu. Tieto predikcie sú však často zaťažené veľkou chybou vyplývajúcou z nedostatočného a nesprávneho popisu solvatácie. Existujú 2 základné prístupy k modelovaniu solvatácie: explicitný a implicitný. Pri explicitnných modeloch sa berie do úvahy každá molekula rozpúšťadla osobitne, čo výrazne zvyšuje náročnosť výpočtu. Implicitný model predpokladá, že rozpúšťadlo sa správa ako spojité kontinuum, s ktorým molekula modelovanej látky interaguje.[1]

Práca je zameraná na testovanie kvality rôznych implicitných solvatačných modelov pri výpočte redoxného potenciálu 33 organických molekúl obsahujúcich predovšetkým halogény voči experimentálne nameraným hodnotám redoxných potenciálov získaných z cyklickej voltametrie.

Experimentálna časť

Všetky merané látky boli komerčne dostupné (TCI, Sigma Aldrich, Acros, Fluka. Alfa Aesar). Ich čistota bola skontrolovaná pomocou NMR prístroja Bruker Avance NEO 400 (400 MHz pre ^{1}H).

Cyklická voltametria bola meraná na prístroji PalmSens4. Ako pracovná elektróda bol použitý sklený grafit, pomocná elektróda bol platinový drôtik a referenčná elektróda bola ANE2. Merania boli vykonané v bezvodom acetonitrile od spoločnosti Acros Organics. Vyhodnotenie redoxných potenciálov bolo uskutočnené pomocou programov PSTrace 5.8, gnuplot a nami naprogramovanému skriptu v jazyku FORTRAN.

Kvantovochemické výpočty boli urobené v programe Gaussian16, korekcie nízkych frekvencií programom Goodvibes a výsledky vizualizované v programe GaussView6.

Výsledky a diskusia

Vykonali sme merania 33 organických halogénovaných zlúčenín, z toho 27 komerčne dostupných a 6 synteticky pripravených. Pripravené zlúčeniny boli jodidy a bromidy karboxylových kyselín. Redoxné potenciály boli stanovené v inflexnom bode polarizačnej krivky.[2] Získané potenciály voči referenčnej elektróde ANE2 boli prepočítané na SCE pričítaním 298 mV.[3]

Kvantovochemické výpočty sme vykonali nasledovne: optimalizáciu geometrie oxidovanej aj redukovanej formy sme uskutočnili metódou B3LYP/6-31+G(d,p) s použitím solvatačného modelu CPCM. Nájdenie minima na PES bolo overené výpočtom vibračného spektra. Gibbsove energie pre modely SMD, IEFPCM, CPCM a COSMO boli vypočítané vychádzajúc z tejto optimálnej geometrie pomocou metódy B3LYP/6-31+G(d,p). Pre molekuly obsahujúce atóm jódu sme pre tento atóm zvolili bázu LANL2DZ.

Jednotlivé redoxné potenciály sme vypočítali na základe rozdielu Gibbsových energií a korigovaním výsledného absolútneho redoxného potenciálu.[4]

$$E = -\frac{G°(red) - G°(ox)}{F} - E°\,(SHE)_{abs} + E°(SHE/SCE)$$

Výsledkom štúdie sú korelačné diagramy závislosti vypočítaného a nameraného redoxného potenciálu. Po odstránení odľahlých bodov vzniknutých v dôsledku špecifických interakcií študovaných látok s rozpúšťadlom alebo v dôsledku reakcie s rozpúšťadlom sme získali korelačné diagramy, z ktorých vyplynulo, že najlepším implicitným solvatačným modelom je model SMD. V tomto modeli je solvatovaná molekula popísaná pomocou svojej elektrónovej hustoty a nie pomocou parciálnych nábojov ako je to v ostatných metódach. Interakcie s rozpúšťadlom sú modelované v SMD pomocou parametrických funkcií a nie z vopred stanovených špecifických solvatačných parametrov.

Záver

Boli zmerané a vypočítané redoxné potenciály pre 33 organických halogénovaných zlúčenín. Výpočty boli vykonané použitím implicitných solvatačných modelov SMD, IEFPCM, CPCM a COSMO. Najlepšie výsledky dosahuje metóda SMD.

Poďakovanie

Financované Európskou Úniou (ERC, CAPELE, 101078608). Názory tu zverejnené prislúchajú autorom a nemusia reflektovať názory Európskej Únie a Európskej Rady pre Výskum a tieto organizácie za ne nenesú zodpovednosť.

Literatúra

[1] Marenich, A. V.; Ho, J.; Coote, M. L.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15068−15106.

[2] Espinoza, E. M.; Clark, J. A.; Soliman, J.; Derr, J. B.; Morales, M.; Vullev, V. I. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, H3175−H3187.

[3] Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97−102.

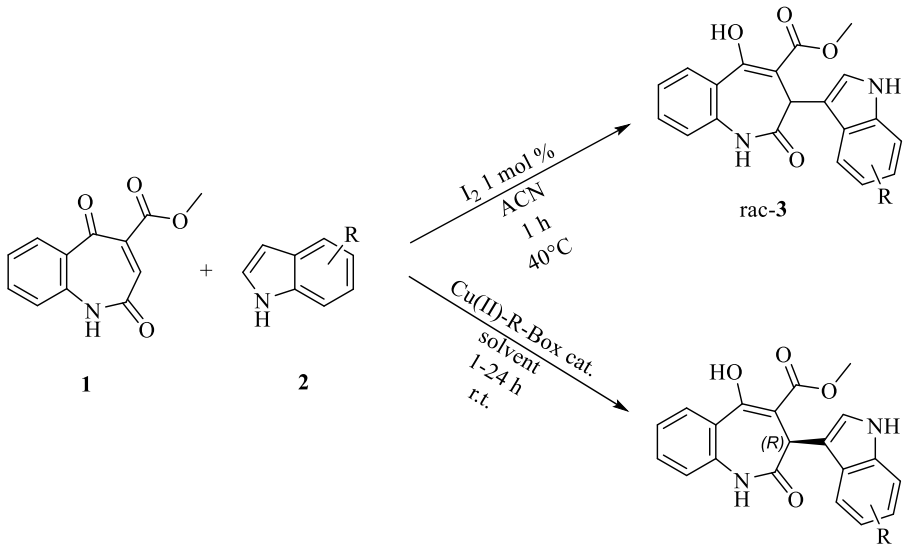
[4] Roth, G. H.; Romero, A. N.; Nicewicz, A. D. *Synlett* **2016**, *27*, 714–723.

Enantioselective synthesis of indolyl substituted 1-benzazepin-2-ones

Bc. Ema Freudová, doc. Ing. Dušan Berkeš, CSc.

Department of Organic Chemistry
Faculty of Chemical and Food Technology
Slovak University of Technology
Radlinského 9, 812 37, Bratislava
ema.freud@gmail.com

This study furthers our research into the enantioselective synthesis of indolyl substituted benzazepinones, building on earlier work in which a racemic mixture was initially prepared using iodine catalysis. Calculations provided by Dr. Májeková from Slovak Academy of Sciences enabled us to refine our approach toward the synthesis of optically pure R-derivatives. To achieve enantioselectivity, we used $Cu(OTf)_2$ in combination with bisoxazoline (Box/pyBox) ligands, chosen for their C_2 symmetry and effectiveness in asymmetric catalysis. The catalytic asymmetric Friedel–Crafts alkylation of indole with electron-deficient benzazepinedione (**1**) formed the basis of our synthetic strategy. Optimization efforts included varying ligands, solvents, and concentrations of both ligands and $Cu(OTf)_2$, as well as adjusting reaction times. These modifications facilitated high enantiomeric excess in the synthesized benzazepinones. Detailed optimization parameters and synthesis outcomes will be presented, highlighting the role of Box/pyBox ligand frameworks in achieving enantioselectivity. [1] [2] [3] [4]



Acknowledgements:
This research was supported by the Slovak Research and Development Agency under contract No. APVV-20-0298 and by Scientific Grant Agency of the Slovak Republic under contract No. VEGA 1/0411/22.

Literature:

[1] J. Huang, Q. Shi, N. Choudhry, H. Li, C. Yang, J. Kalashova, Z. Yan, J. Li, M. C. Reddy, S. G. Gopala, S. Zhang, J. Zhang, N. Nimishetti, D. Yang, *ACS Med. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 1091-1098. DOI: 10.1021/acsmedchemlett.2c00098

[2] M. Islam, A. Alammari, A. Barakat, S. Alshahrani, M. Haukka, A. Alamary, *Molecules* **2021**, *6*, 7408. DOI: 10.3390/molecules26237408

[3] S. Yamazaki, Y. Iwata, *The J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 739-743. DOI: 10.1021/jo052041p

[4] O. Caletkova, L. Pinčeková, J. Nováčiková, R. Gyepes, P. Olejníková, P. Pôbiš, H. Kanďárová, D. Berkes, *Org. Biomol. Chem.* **2024**. DOI: 10.1039/D4OB01501K.

Syntéza nových inhibitorů mykobakteriální ATP synthasy

Simona Belošová, Jan Chasák, Lucie Brulíková

Katedra Organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, 17. listopadu 12, 779 00 Olomouc, Česká republika

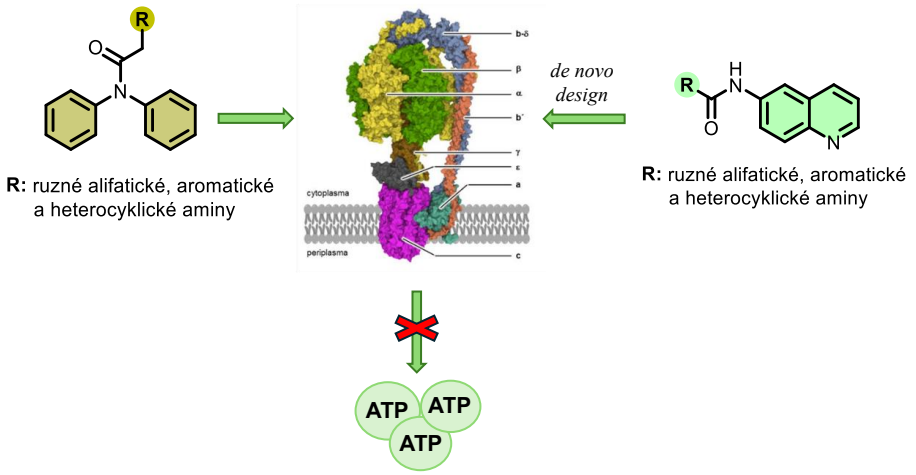
simona.belosova01@upol.cz, jan.chasak01@upol.cz

Tuberkulóza je závažné infekční onemocnění, které způsobuje bakterie *Mycobacterium tuberculosis*. Nejčastěji zasahuje plíce, ale jejím cílem mohou být i další orgány, jako jsou například ledviny a mozek. Šíří se kapénkově kontaktem s nakaženým. Přestože incidence tuberkulózy globálně klesá, je toto onemocnění stále aktuálním problémem. Dochází totiž ke statisícům úmrtí nakažených pacientů ročně.[1] Velkou překážkou v boji proti tuberkulóze se stává rezistence mykobakterie. Ta léčbu výrazně komplikuje, protože jejím vlivem běžná léčiva ztrácí svůj účinek. Dalším významným problémem je náročný, složitý a zdlouhavý proces celé léčby. Z těchto důvodů se v současné době klade velká pozornost na vývoj nových molekul, které by vykazovaly vysokou účinnost a působily by novými mechanismy účinku. V tomto ohledu se slibně jeví inhibitory mykobakteriální ATP synthasy.

Prvním schváleným inhibitorem tohoto klíčového mykobakteriálního enzymu byl Bedaquilin, který se používá k léčbě nákazy multi-drug rezistentními kmeny tuberkulózy (MDR-TB).[2] Obecně platí, že mykobakteriální ATP synthasa je velmi atraktivní molekulární cíl poslední doby v oblasti vývoje nových antituberkulotik. Jedná se totiž o naprosto klíčový enzym mykobakterie, který zajišťuje tvorbu adenosintrifosfátu (ATP). Jeho inhibicí mykobakterium přichází o svůj primární zdroj energie v důsledku čehož dochází k eliminaci patogenu. Zároveň se tento mykobakteriální enzym morfologicky i funkčně mírně odlišuje od eukaryotní ATP synthasy. Díky tomu jsme schopni vyvíjet takové inhibitory mykobakteriální ATP synthasy, jejichž účinek bude selektivní a nebude ovlivňovat přirozeně probíhající procesy v lidském organismu.

Předložená práce diskutuje vývoj dvou různých strukturních typů inhibitorů mykobakteriální ATP synthasy. Prvním z nich jsou analoga chlorpromazinu, látky v polovině 20. století schválené pro léčbu psychotických symptomů. Nedávné studie však u chlorpromazinu prokázaly i slibný antimykobakteriální účinek.[3] Z tohoto důvodu jsme se rozhodli připravit jeho strukturní analoga. Námi připravená série derivátu vhodně doplňuje doposud známé knihovny analog tohoto typu, a navíc přináší cenné výsledky v oblasti jejich biologické aktivity.

Druhá část práce uvádí přípravu *de novo* navržených inhibitorů mykobakteriální ATP synthasy. Tyto nové inhibitory byly navrženy na základě znalosti jednoho z vazebných míst na mykobakteriální ATP synthase, na které cílily v minulosti připravené molekuly v naší výzkumné skupině.[4] Navržené inhibitory by měly toto aktivní místo dokonale vyplňovat, a na základě molekulového dokování by měly vykazovat vysoké hodnoty biologické aktivity.



Literatura

[1] World Health Organization. *Global Tuberculosis report* **2023.**

[2] Mahajan, R. *Int. J. Appl. Basic Med. Res.* **2013**; *3*(1), 1-2.

[3] Sellamuthu, S. *et al*. *Current Drug Therapy* **2018**; *13*(1), 56-73.

[4] Chasák, J. *et al*. *Bioorg. Med. Chem.* **2023**; *95*, 117504.

VYUŽITIE ORGANOZINOČNATÝCH ZLÚČENÍN V MECHANOCHEMICKÝCH C-C KAPLINGOCH

Barbora Steinhüblová, Tomáš Čarný, Radovan Šebesta

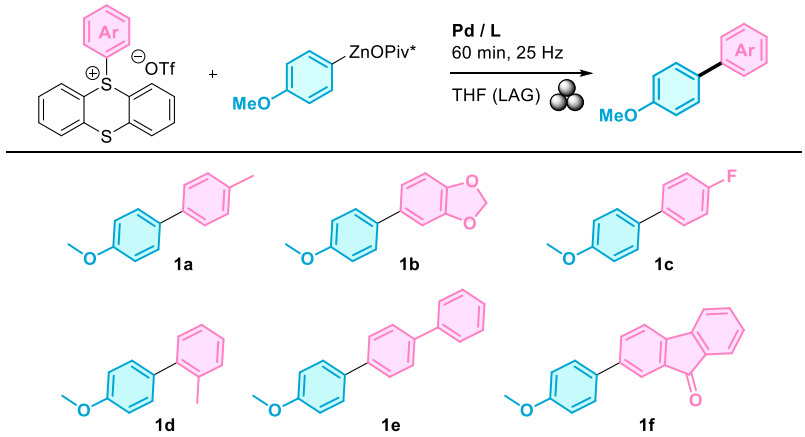
Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4

steinhublova1@uniba.sk

Vo všeobecnosti sú mechanochemické reakcie považované za veľmi užitočné, keďže umožňujú uskutočniť reakcie bez použitia rozpúšťadiel a na vzduchu, aj s látkami citlivými na vlhkosť. Častokrát sú ďalšími výhodami kratšie reakčné časy, vysoké výťažky, malé množstvá vedľajších produktov, lepšia selektivita a možná príprava respektíve aktivácia látok *in-situ*.[1]

Skrížené C-C kaplingy sú v dnešnej dobe bežnou súčasťou organickej syntézy. Okrem tradičných halogenidov a pseudohalogenidov sú v kaplingových reakciách používané aj iné elektrofilné činidlá ako napríklad sulfóniové soli, ktoré rozširujú syntetické využitie. Keďže ide o tuhé látky stabilné na vzduchu, sú ideálne pre využitie v mechanochémii.[4-6] Na druhej strane, organozinočnaté zlúčeniny sú často využívané ako výborné nukleofily v skrížených kaplingoch, avšak ich citlivosť na vlhkosť a kyslík sťažuje ich využitie. Práve z týchto dôvodov boli navrhnuté organozinočnaté pivaláty, s ktorými je možné pracovať na vzduchu bez použitia inertnej atmosféry, čo výrazne zjednodušuje ich využitie.[3] Navyše naša výskumná skupina nedávno demonštrovala aplikáciu týchto reagentov v mechanochemických podmienkach.[2]

Cieľom tohto projektu bolo optimalizovať reakčné podmienky mechanochemického kaplingu organozinočnatých pivalátov so sulfóniovými, konkrétne tiantrénovými, soľami a následne ich využiť na prípravu biarylových zlúčenín. Po príprave východiskových látok, zinočnatého pivalátu a tiantrénovej soli, bola uskutočnená optimalizácia reakčných podmienok, v rámci ktorej boli skúmané rôzne ligandy, katalyzátory a LAG aditíva. Ako najlepšia sa ukázala kombinácia ligandu cataCXium A s katalyzátorom $Pd(OAc)_2$ a s prídavkom THF ako LAG aditíva. Požadovaný produkt sme za týchto podmienok získali až v 100% NMR výťažku. S použitím optimalizovaných reakčných podmienok sme následne izolovali 6 rôznych derivátov (1a-f) vo výťažkoch 34 – 98 %. V blízkej budúcnosti máme v pláne využiť tiantrénové soli aj v mechanochemickom kaplingu s Reformatského enolátmi.



Poďakovanie

Táto práca vznikla s finančnou podporou EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00024.

Literatúra

[1] Kubota, K.; Ito, H. Trends Chem. **2020**, 2, 1066-1081.

[2] Čarný, T.; Peňaška, T.; Andrejčák, S.; Šebesta R. *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202202040.

[3] Bernhardt, S.; Manolikakes, G.; Kunz, T.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9205-9209.

[4] Berger, F.; Plutschack, M. B.; Riegger, J.; Yu, W.; Speicher, S.; Ho, M.; Frank. N.; Ritter, T. *Nature*, **2019**, 567, 223-228.

[5] Nie, X.; Huang, Y.; Wang, P. *Org. Lett.* **2020**, 22, 7716-7720.

[6] Meng, H.; Liu, M.; Shu, W. *Chem. Sci.* **2022**, 13, 13690.

Syntéza luminogénneho enzýmového substrátu pre dvojitú detekciu *Listeria monocytogenes.*

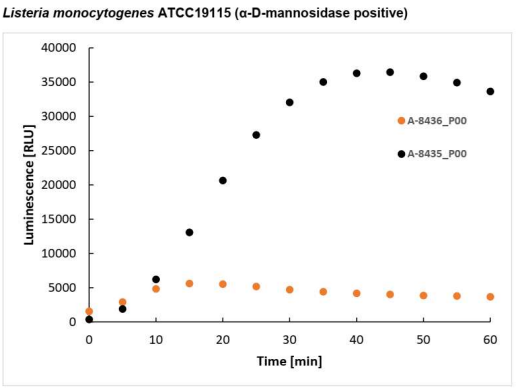
Patrícia Mrenková, Matej Babjak

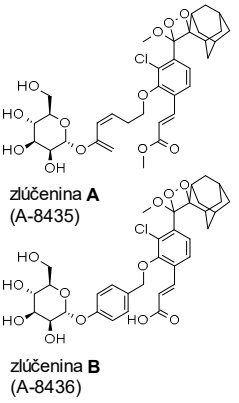
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie organickej chémie.

patriciamrenkova@gmail.com

Listeria monocytogenes predstavuje sústavný cieľ kontroly pracovných povrchov v potravinových prevádzkach. Firma Nemis Technologies vyvinula pre takúto kontrolu jednoduché a lacné riešenie, nahrádzajúce laboratórium a umožňujúce certifikovanú kontrolu bakteriálnej kontaminácie v priebehu 24h samotným prevádzkovateľom [1]. Kľúčovým elementom riešenia sú luminogénne enzýmové substráty, schopné detegovať fenotypovo špecifické exozýmy bakteriálnych patogénov. S využitím vlastného dizajnu [2] sme uskutočnili syntézu dvoch luminogénnych substrátov pre α-*D*-manozidázu, metylester A a voľnú kyselinu B.

Kým metylester A bol citlivejší, kyselina B preukázala inú, dôležitejšiu vlastnosť: reagovala s enzýmom veľmi rýchlo. To umožnilo použitie tejto zlúčeniny súčasne s inozitol-fosfátovým substrátom, ktorý deteguje *L. Monocytogenes* - špecifickú fosfolipázu C [2b]. Spoločná detekcia týchto enzýmov umožňuje v inkubáte rozlíšiť *L. monocytogenes* od *L. innoculata*, ktorá je PLC negatívna.





V orálnej prezentácii budeme diskutovať podmienky syntézy, čiastočnú optimalizáciu kľúčových krokov a ďalšie praktické zistenia.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou spoločností Biosynth, Nemis Technologies a slovenských grantov VEGA 1/0152/23, APVV-22-0383.

Literatúra

[1] https://www.nemistech.com/products/l-monocytogenes-test/

[2] a) Gnaim, S.; Green, O.; Shabat, D. *Chem. Commun.* **2018**, 54 (17), 2073-2085; b) Roth-Konforti, M.; Spitz, U.; Shabat, D. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10361-10367.

Studium chování 3-(3-chlorpropylamino)chinolonů v bazickém prostředí

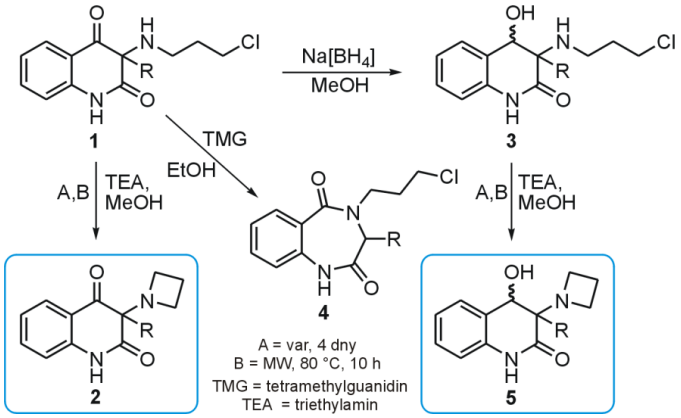
A. Šteiglová, R. Kimmel, P. Janovský, M. Rouchal, R. Vícha, S. Kafka

Ústav chemie, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Vavrečkova 5669, 760 01 Zlín, Česká republika

a_steiglova@utb.cz

Naše výzkumná skupina se dlouhodobě zaměřuje na studium reakcí heterocyklických sloučenin.[1] Na základě studia mechanismů a účinků bází byly optimalizovány postupy transformací chinolindionů **1** na odpovídající benzodiazepindiony **4** s výtěžky přesahujícími mnohdy 90 %. Během studie těchto reakcí však bylo pozorováno, že u redukovaných 4-hydroxychinolin-2-onů **3**, v bazickém prostředí nenastávají expanze heterocyklů, nýbrž dochází k cyklizacím jejich postranních řetězců za vzniku azetidinylchinolonů **5**. Jelikož je tento dusíkatý motiv velmi zajímavý nejen z pohledu organické syntézy, ale také medicinální chemie,[2] zaměřili jsme se na hledání vhodných podmínek (různé typy bází, konvenční vs. mikrovlnami asistovaný ohřev) poskytujících 3-azetidinové deriváty chinolonů. Překvapivě reagoval chinolindion **1**, který v závislosti na síle báze, jíž na něj bylo několik hodin působeno, selektivně poskytoval izomerní benzodiazepindion **4** nebo 3-azetidinylchinolin-2,4-dion **2**.

V blízké budoucnosti plánujeme prověřit selektivitu přeměny větší skupiny rozmanitě substituovaných chinolindionů **1** a stupeň jejich konverze závislý, mimo již presentovaných podmínek, i na účinku jiných bází, kterými mohou být například uhličitanový ion, tetramethylethylendiamin, 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan, 4-dimethylaminopyridin a podobně.



Literatura

[1] Milićević D.; Kimmel R.; Gazvoda M.; et al. *Molecules* **2018**, *23*, 2310.

[2] Genčić M. S.; Stojanović N. M.; et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2024**, *280*, 116910.

[3] Singh G. S.; *Adv. Heterocycl. Chem.* **2020**, *130*, 1–74.

Mechanistic Insights into Photoinduced Amidation and Imination Reaction

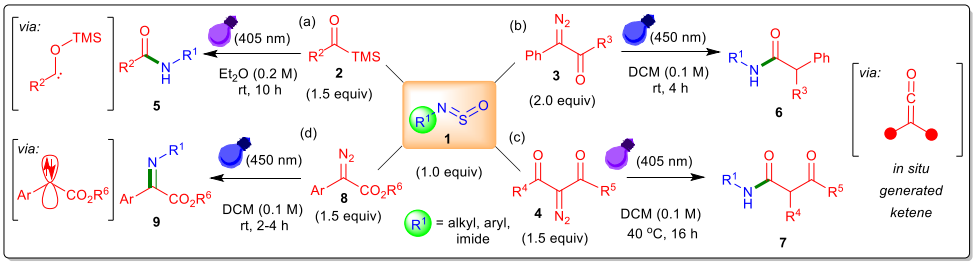
Apurba Biswas[1,2], Sourav Roy[2], Hrishikesh Paul[2], SK Ariyan[2], Michal Májek[1], Indranil Chatterjee[2]

[1]Department of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia
[2]Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Ropar, Rupnagar, Punjab-140001, India

biswas2@uniba.sk

Introduction

Since the 19th century, *N*-sulfinylamines have been a valuable reagent because of their diverse reactivity and simple single-step synthesis. They undergo various cycloaddition reactions to form a variety of six-, five-, or four-membered rings.[1] Recently, Willis group reported an addition of (hetero)aryl boroxines to *N*-sulfinyltritylamine (Tr-NSO) through redox-neutral Ni(II)-catalysis, to furnish aryl sulfinamides.[2] In the same line, Werz and co-workers exploited the [3+2] and [4+2] cycloaddition reactions with polarized cycloalkenes and N=S=O components, by using $GaCl_3$ as a Lewis-acid.[3] In addition, Li et al. have introduced photoredox chemistry in N=S=O systems to react *N*-sulfinylamines with *in situ* generated C(*sp*^{3})-centered alkyl radicals to synthesize the corresponding sulfinamides.[4] However, the above-discussed reports are limited to some activated systems like organometallic reagents or transition-metal catalysis. Therefore, to search for the new reactivity of *N*-sulfinylamines, we intend to explore the photoinduced carbene chemistry into the N=S=O functional group and gain an insight into the mechanisms of these reactions.



Experimental part

Initially, we performed the reactions between acylsilanes **2** and *N*-sulfinylanilines **1** as model substrates under visible light irradiation to form the amides **5**. Then, we decided to expand the substrate scope to diazo ketones **3** and another class of diazo compounds α-diazo-β-keto esters **4**, delivering amides **6** and **7** respectively in good yields. We next explored the reactivity of *N*-sulfinylamines **1** with another class of diazo compounds- α-aryldiazoacetate **8**, accessing α-iminoester **9** in a range of moderate to good yields. To acquire a better understanding of the mechanisms behind these reactions, several mechanistic studies were carried out. Ultraviolet-visible (UV/vis) spectra were initially recorded for each model substrate and a light-on/off experiment was conducted to further investigate the role of light during the reaction course. Moreover, the possibility of the radical

pathway was eliminated since we could not detect any TEMPO adduct and even, when using 2 equiv of TEMPO as a radical scavenger, there was no apparent interference in the reaction yield. Additionally, *trans*-stilbene was added to the reaction mixtures as a triplet carbene quencher to confirm the singlet/triplet state of the carbene intermediates and only a small amount of the olefin was converted into its *cis*-isomer, indicating their singlet (S_1) state. Furthermore, to exclude the possibility of *in situ* generation of amines from corresponding *N*-sulfinylamines as a sole intermediate, we have replaced *N*-sulfinylaniline with aniline and checked the reactivity of aniline by performing all our model reactions under the standard conditions. In line with these experiments, we have observed no product formation with acylsilanes **2**, but diazo compounds **3** and **4** delivered a trace amount of product whereas we obtained only N−H inserted product with the aryldiazoacetate **8**.

Results and discussion

These above-mentioned combined pieces of evidence and previous literature reports assisted us in validating the plausible mechanism of each reaction. We proposed that light irradiation readily converted acylsilane into its siloxycarbene intermediate *via* 1,2-Brook rearrangement and diazo compounds **3** or **4** into their corresponding *in situ* generated ketene intermediate *via* a Wolff rearrangement and diazo compounds **8** into their corresponding carbene intermediate. Next, *via* formal [2+1] cycloaddition reaction, siloxycarbene intermediate and carbene intermediate from diazo compounds **8** form their corresponding thiaziridine ring (detected in GC-MS) with *N*-sulfinylamine **1**. On the other hand, ketene intermediate from diazo compounds **3** or **4** form their corresponding thiazetidine ring (detected in HRMS) via a formal [2+2] cycloaddition reaction. In the next step, the facile release of SO and SO_2 gas from the thiaziridine and thiazetidine ring respectively facilitates the formation of the corresponding amides and α-iminoesters.

Conclusion

To conclude, this methodology discloses a rarely explored photoinduced diverse reactivity of *N*-sulfinylamines towards different kinds of nucleophilic and electrophilic carbene precursors to render versatile amide and α-iminoester derivatives respectively.[5] The collective data from mechanistic studies and other control experiments support the proposed mechanisms. This protocol is not only mechanistically attractive but also operationally simple, works under aerobic conditions, shows broad functional group tolerability, is mild and safe, and thus has greater potential than the existing methods.

Acknowledgment

This work was supported by the Council of Scientific and Industrial Research, India (CSIR, 02 (0437)/21/EMR-II), SERB, DST, India (CRG/2022/007790). Funded by the European Union (ERC, CAPELE, 101078608). Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or the European Research Council. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

References

[1] Davies T. Q., Willis M. C. Chem. Eur. J. **2021**, 27, 8918-8927.

[2] Lo P. K. T., Willis M. C. J. Am. Chem. Soc. **2021**, 38, 15576-15581.

[3] Oliver G. A., Loch M. N., Augustin A. U., Steinbach P., Sharique M., Tambar U. K., Jones P. G., Bannwarth C., Werz D. B. Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, 60, 25825-25831.

[4] Li L., Zhang S.-Q., Chen Y., Cui X., Zhao G., Tang Z., Li G.-X. ACS Catal. **2022,** 12, 15334-15340.

[5] Roy S., Biswas A., Paul H., Ariyan SK., Chatterjee I. Org. Lett. **2023,** 25, 8511-8515.

Posterová sekcia - stredoškolskí účastníci

Príprava bionafty z kávového odpadu

Matej Šuška[1], Ing. Miroslava Bérešová, PhD.[2]

[1]Gymnázium, Hlinská 29, 011 80 Žilina
[2]Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

matej.suska@gymza.sk

Úvod

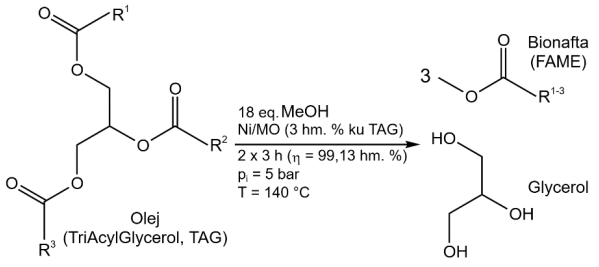
Súčasný trend spotreby ropy naznačuje, že otázka hľadania alternatívnych palív je namieste. V súčasnosti sa do palív pre vznetové motory pridáva bionafta, ktorá predstavuje biozložku, vzhľadom na to, že bionafta nie je ropným produktom, ale vyrába sa transesterifikáciou olejov [1].

Celosvetovo sa používa najmä palmový olej, slnečnicový olej či repkový olej. My sme použili olej získaný z kávového odpadu, ktorý predstavuje možnosť valorizácie odpadov každodenného života. Zároveň v prípade použitia takéhoto zdroja oleja pre výrobu bionafty, môže pôda, kde sú plantáže palmy olejnej, repky olejnej, resp. iných plodín, ktoré sú využívané primárne ako zdroj olejov pre výrobu bionafty, slúžiť pre pestovanie iných plodín [2].

Kávový olej, tak ako aj iné oleje je, z chemického hľadiska, tvorený triacylglycerolmi, teda rovnako ako napr. repkový alebo palmový olej, je možné takýto olej transesterifikovať s metanolom a pripraviť z neho bionaftu [3].

Experimentálna časť

Experimentálna časť sa skladala z niekoľkých krokov. Pripravili sme heterogénny katalyzátor na báze zmesných oxidov pripravených z hydrotalkitov kalcináciou. Následne vo vsádzkovom reaktore prebiehala dvojstupňová transesterifikácia kávového oleja s metanolom pri špecifických reakčných podmienkach. Po jednotlivých stupňoch transesterifikácie sme pomocou GC analýzy určovali obsah metylesterov mastných kyselín vo vzorke, vzhľadom na to, že bionafta je charakterizovaná určitým minimálnym množstvom FAME.



Reakčná schéma s parametrami reakcie (Šuška, M. 2024 – Nákres v programe KingDraw).

Výsledky a diskusia

V rámci experimentálnej časti práce sme sa venovali príprave heterogénneho katalyzátora na prípravu bionafty, samotnej dvojstupňovej transesterifikácii kávového oleja s metanolom a analýze produktov po jednotlivých stupňoch transesterifikácie.
Po prvom stupni transesterifikácie sme GC analýzou určili 77,31 hm. % FAME vo vzorke.
Po druhom stupni transesterifikácie sme GC analýzou určili 99,13 hm. % FAME vo vzorke.

Záver

Táto práca sa zamerala na prípravu bionafty z kávového odpadu, s využitím heterogénnej katalýzy. Možnosť využitia práve kávového odpadu pri syntéze bionafty zároveň predstavuje príklad využitia odpadových produktov každodenného života, ich valorizáciu a spoločnosť posúva ďalej v zmysle otázky ekológie a efektívneho využitia a nakladania s odpadmi. GC analýza dokázala vysoké zastúpenie FAME v analyzovaných vzorkách po jednotlivých stupňoch transesterifikácie. Po finálnom stupni bol obsah FAME 99,13 hm. %, teda príprava bionafty z kávového odpadu bola úspešná vzhľadom na to, že sme splnili normou stanovený minimálny obsah metylesterov mastných kyselín (min. 96,5 hm. %). Pre implementáciu bionafty z kávového odpadu do praxe bude však nutná jej charakterizácia (jódové číslo, cetánové číslo, bod zákalu, ...).

Poďakovanie

Chcel by som poďakovať Ing. Miroslave Bérešovej, PhD. z Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave za pomoc, odborný dohľad pri realizácii experimentov, ústretový prístup, cenné rady a za možnosť pracovať na tejto téme práve u nej.

Literatúra

[1] Kamil, M.; Ramadan, K. M.; Awad, O. I.; Ibrahim, T. K.; Inayat, A.; Ma, X. Science of The Total Environment. **2019**, 675, 13-30.
[2] Tarigan, J.; Ginting, M.; Mubarokah, S. N.; Sebayang, F.; Karo-karo, J.; Nguyen, T. T.; Ginting, J.; Sitepu, E. K. RSC Adv. **2019**, 9, 35109-35116.
[3] Zahradník, P.; Mečiarová, M.; Magdolen, P. *Organická chémia*. 2. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo UK, **2019**. ISBN 978-80-223-4589-7, 283-295.

Odstraňovanie cholesterolu z mliečnych výrobkov za pomoci β-cyklodextrínu

Tomáš Olejár[1], Lukáš Kolarič[2], Miroslava Lisková[1]

[1]Gymnázium, L. Sáru 1, 841 04 Bratislava
[2]Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

tomo.olejar@gmail.com

Cholesterol je jednou zo základných zložiek biologických membrán nachádzajúcich sa vo všetkých tkanivách, najmä v mozgu a mieche. V tele dokáže pôsobiť pozitívne, ale aj negatívne. Vysoký príjem cholesterolu zo stravy je často považovaný za hlavnú príčinu kardiovaskulárnych ochorení, ktoré sú najvýznamnejšou príčinou úmrtí vo väčšine krajín, pričom Slovensko je jednou z nich. V práci sme sa sústredili len na odstraňovanie cholesterolu z mliečnych výrobkov, a to zo smotany a z nej vyrobeného masla. Cieľom tejto práce bolo dokázať, aké jednoduché je odstrániť značné množstvo cholesterolu z mliečnych výrobkov. Proces odstraňovania cholesterolu za pomoci β-cyklodextrínu by mohol byť veľmi jednoducho zakomponovaný do moderného mliekarenského priemyslu. Toto by vytvorilo alternatívu pre ľudí s vysokým obsahom cholesterolu v krvi, aby mohli naďalej konzumovať mliečne výrobky bez negatívnych dopadov. Cyklodextríny sú lacné, netoxické, neabsorbujú sa v hornom gastrointestinálnom trakte sú úplne metabolizované mikroflórou hrubého čreva [1]. Sú to cyklické oligosacharidy v tvare zrezaného kužeľa zložené z molekúl D-glukózy, navzájom viazaných chemickou (glykozidickou) väzbou [2]. V súčasnej dobe je využívaný predovšetkým natívny β-cyklodextrín, ktorý je schválený ako prídavná látka do potravín s kódom E 459 legislatívou Európskej únie (Nariadenie Komisie 1333/2008) a to z rôznych dôvodov (stabilizácia labilných zložiek potravín, postupné uvoľňovanie prchavých látok, eliminácia nežiadúcich organoleptických účinných látok, obohatenie o prebiotický substrát, eliminácia cholesterolu, či nežiaducich zlúčenín z mlieka) [2, 3, 4]. Znižovanie obsahu cholesterolu v smotane prebiehalo na základe vzniku inklúzneho komplexu s β-cyklodextrínom. Do smotanového základu sme navážili β-cyklodextrín, ktorý následne vytvoril inklúzne komplexy s molekulami cholesterolu. Následne sme β-cyklodextrín odstránili zo smotany pomocou sedimentácie a následného preliatia smotany už s nižším obsahom cholesterolu. V pôvodnom procese sa β-cyklodextrín odstránil za pomoci odstredivej sily v centrifúge. Smotana sa opracovala s pomocou elektrického mixéru dokým sme mohli pozorovať tvoriace sa maslové granuly. Stanovenie a porovnanie obsahu cholesterolu vo vzorkách sa uskutočnilo pomocou vysokoúčinnej chromatografie (HPLC). Obsah cholesterolu v klasickom masle vyšiel priemerne na 2212,59 mg/kg. Obsah cholesterolu v upravenom masle pomocou β-cyklodextrínu vyšiel priemerne na 837,83 mg/kg. Úspešne sa nám teda podarilo odstrániť v priemere 62,13 % cholesterolu.

Môžeme usúdiť, že odstránenie viac ako 50 % cholesterolu z masla pomocou našej metódy je pomerný úspech. Napriek tomu iné postupy s komplikovanejšími procedúrami, ako napríklad použitie odstredivej sily na oddelenie nerozpustného β-cyklodextrínu, dokážu dovŕšiť výsledky odstráneného cholesterolu okolo 90 % aj viac. Nikdy sa nám nepodarí odstrániť všetok cholesterol z našej stravy, ale tento výskum poukázal na jednoduchosť jeho zníženia v mliečnych výrobkoch. I keď nie je jediným dôvodom narastajúceho počtu kardiovaskulárnych ochorení, to neznamená, že s tým nemôžeme nič robiť.

Cieľom tejto práce bolo porovnanie výsledkov dvoch metód a následné vyhodnotenie efektivity postupov. Tento výskum dokázal, že zakomponovanie postupu so sedimentáciou β-cyklodextrínu by bolo pomerne jednoduché v menších prevádzkach. Zakomponovanie postupu s odstredivou silou na oddelenie β-cyklodextrínu vo veľkých prevádzkach by bolo veľmi efektívne na odstránenie cholesterolu a umožnilo by občanom trpiacim kardiovaskulárnymi chorobami kúpu a konzumáciu mliečnych výrobkov bez obáv.

Poďakovanie
Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-22-0102.

Literatúra
[1] Dias, H.; Bebicz, F.; Pedrochi, F.; Baesso, M. L.; Matioli, G. Food Res. Int. **2010**, 87, 1104-1110.
[2] Crini, G. Chem. Rev. **2014**, 114(21), 10940-10975.
[3] Matencio, A.; Navarro-Orcajada, S.; García-Garmona, F.; López-Nicolás, J. M. Trends Food Sci. Technol. **2020**, 104, 132-143.
[4] Kolarič, L.; Šimko, P. Trends Food Sci. Technol. **2022**, 119, 13-22.

Potenciál mangoldu na fytoremediáciu zinku z kontaminovanej pôdy

Karolína Kulichová, Daniela Hrabovská

Piaristická spojená škola F. Hanáka, A. Hlinku 44, 971 01 Prievidza

kulichova.karolina1@gmail.com

Úvod

Pôda vplyvom rôznych dejov, napr. hnojenia, emisií, banskej a sopečnej činnosti, obsahuje veľké množstvo ťažkých kovov, vrátane zinku. Na území SR sa v pôdach nachádza zvýšený obsah zinku práve v historických banských oblastiach a obvodoch (Hron, Štiavnica, Hornád) a v oblastiach spracovania polymetalických rúd [1]. Zinok a iné ťažké kovy môžu, ak sa v pôde nachádzajú vo veľkom množstve, pôsobiť toxicky na organizmy, a preto sa ich snažíme z pôdy odstrániť. Jedným z týchto spôsobov je aj fytoremediácia [2]. Fytoremediácia zinku z pôdy prebieha nasledovne: najskôr zinok rastlina absorbuje z pôdy pomocou koreňov a neskôr ho transportuje pomocou cievnych zväzkov do nadzemnej časti rastliny, najčastejšie listov, kde sa zinok uloží. Jej hlavnou výhodou je, že nevyžaduje žiadne drahé vybavenie a ani žiaden vysoko špecializovaný personál [2]. Hlavným cieľom nášho experimentu bolo zistiť, či mangold dokáže z pôdy akumulovať zinok podobne ako jemu príbuzná cvikla, ktorá sa spomína v [3], s ktorou oba patria do druhu *Beta vulgaris*. Ďalšími cieľmi bolo vypestovať a pozorovať rast mangoldu v rôznych podmienkach – v normálnej pôde zalievanej dažďovou vodou a v kontaminovanej pôde polievanej zriedeným roztokom $ZnCl_2$ – overiť, či má mangold halofytické vlastnosti, porovnať bioakumulačné vlastnosti mangoldu s hyperakumulátormi a zistiť, či by mohol byť mangold použitý na fytoremediáciu zinku z pôdy.

Experimentálna časť

Výskum bol realizovaný v dvoch rôznych etapách a jeho princípom bolo vypestovať dve skupiny rastlín mangoldu, z ktorých jedna bola pestovaná v normálnych podmienkach a druhú sme pravidelne zalievali roztokom chloridu zinočnatého, aby sme zistili, ako sa mangold vyvíja v rôznych štádiách vývinu a ako rastie v pôde so stúpajúcim obsahom zinku.

Pri realizácii výskumu sme použili roztok $ZnCl_2$ s konc. 0,5 mol/l, ktorý bol pred polievaním riedený v pomere 1:99. Prvá etapa bola realizovaná D. Hrabovskou, ktorá začala s polievaním polovice rastlín hneď v deň výsevu a pestovanie trvalo 1,5 mesiaca. Druhú etapu realizovala K. Kulichová, kde došlo k miernej zmene a druhá polovica rastlín začala byť polievaná zriedeným roztokom $ZnCl_2$, až keď mal mangold okrem 2 klíčnych aspoň 2 asimilačné listy. Celková doba pestovania mangoldu bola 3,5 mesiaca. Následne sme vzorky zozbierali, vysušili a všetky vzorky boli mineralizované v žíhacom tégliku nad plameňom plynového kahana v digestore v školskom laboratóriu. V laboratóriu FCHPT STU sme vykonali ešte jednu metódu mineralizácie na vzorkách nespopolnených pôd z oboch etáp. Odvážili sme približne 0,3 g každej pôdnej vzorky, ku ktorým sme pridali HNO_3 a HCl a vykonali sme aj slepý pokus. Takto zarobené vzorky sme dali do prístroja Microwave digestion system Multiwave Go, v ktorom prebehla mineralizácia prostredníctvom zahrievanej kyseliny pri teplote 185 °C. Následne sme stanovili množstvo zinku pomocou prístroja na atómovú absorpčnú spektrometriu v laboratóriu STU. Obsah zinku sme stanovovali v piatich vzorkách: v listoch mangoldu polievanom $ZnCl_2$ a mangoldu polievanom dažďovou vodou, v pôde

s rastlinou zalievanou dažďovou vodou (normálne podmienky) v pôde bez rastliny zalievanej $ZnCl_2$ a v pôde s rastlinou zalievanou $ZnCl_2$ (len v druhej etape).

Výsledky a diskusia

D. Hrabovská zistila, že v začiatočných fázach rastu a vývinu mangoldu rástol rýchlejšie mangold polievaný zriedeným roztokom $ZnCl_2$ v porovnaní s mangoldom rastúcim v normálnych podmienkach. Vysvetľujeme si to tak, že spočiatku sa v pôde nachádzalo malé množstvo Zn, takže na mangold nepôsobilo toxicky; a tiež preto, že zinok ako esenciálny prvok zrýchlil rast mangoldu.

K. Kulichová po rozdelení rastlín do dvoch skupín zaznamenala u rastlín mangoldu polievaných zriedeným roztokom $ZnCl_2$ malé postupné spomaľovanie rýchlosti rastu a taktiež im dlhšie trvalo vytvoriť nové listy. Tento rozdiel v porovnaní s prvou etapou vznikol preto, lebo mangold bol pestovaný dlhšie, a preto máme údaje aj z času, keď bola pôda veľmi kontaminovaná zinkom; stúpajúce množstvo $ZnCl_2$ v pôde zapríčinilo toto spomalenie rastu a dlhší čas na vznik nových listov.

Z nameraných hodnôt sme zistili, že v oboch etapách bolo množstvo zinku v pôde polievanej iba dažďovou vodou bez rastliny v súlade s normálnymi hodnotami zinku v pôde (v rozmedzí 1-10 mg / 100 g pôdy) [4]. Rovnako sme overili, že prilievaním $ZnCl_2$ sa zvyšovala aj hmotnosť Zn v pôde.

Nakoniec takto zalievaná pôda obsahovala relatívne veľké množstvo zinku, priemer množstva Zn v pôdach bol 73,38 mg / 100 g pôdy. Takisto aj mangold, ktorý sme pestovali v normálnych podmienkach v oboch etapách, mal obsah zinku vo svojich listoch v surovom stave v súlade s normálnymi hodnotami obsahu zinku v listoch mangoldu (± 0,3 mg / 100 g listov).

V literatúre [5] sme sa dočítali, že hyperakumulátorom zinku je taká rastlina, ktorá po bioakumulácii v 100 g svojej sušiny obsahuje viac ako 300 mg zinku. Tento fakt môžeme porovnať iba s výsledkami z 2. etapy, pretože v 1. etape sme nezaznamenali hmotnosť sušiny mangoldu. V mangolde, ktorý bol polievaný zriedeným roztokom $ZnCl_2$, sa nachádzalo 134,41mg Zn / 100g sušiny. A teda mangold nie je hyperakumulátorom. Mangold však stále môže byť použitý na fytoremediáciu, lebo dokáže z pôdy zinok vyakumulovať, je halofytom a pre úspešnú fytoremediáciu je tiež dôležité, aby mala rastlina rýchly prírastok biomasy tak ako mangold, čomu väčšina hyperakumulátorov nezodpovedá, a ako uvádza Lábusová [6]: „je preto snaha o prenos hyperakumulujúcich vlastností na iné poľnohospodársky využívané rastliny."

Záver

Tento experiment overil, že mangold skutočne je halofytom a z nameraných hodnôt sme zistili, že mangold dokáže z pôdy akumulovať zinok, mohol by teda byť použitý pri čistení pôdy od vysokej koncentrácie zinku pomocou fytoremediácie. Počas výskumu sme si položili otázku: Čo by sa po vyčistení pôdy od vysokej koncentrácie zinku pomocou mangoldu dialo s listami mangoldu? Bol by takýto mangold škodlivý pre živý organizmus alebo by pôsobil na organizmus priaznivo? Táto otázka by sa mohla stať predmetom budúcich výskumov.

Poďakovanie
Ďakujeme Mgr. Marekovi Šimurkovi za pomoc a usmernenia pri realizácii pokusu a za konzultáciu tvorby práce. Taktiež ďakujeme doc. Ing. Františkovi Čachovi, PhD., z Ústavu analytickej chémie na FCHPT STU v Bratislave za možnosť stanoviť obsah Zn vo vzorkách.

Literatúra

[1] Čurlík J.; Šefčík, P. Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť V: Pôdy. *ŠGÚDŠ Bratislava,* 2012. https://app.geology.sk/rastre/AtlasPody/2/173.pdf (accessed 8. 10. 2024).

[2] Cigáňová, S. Sila fytoremediácie, resp. využitie rastlín na očisťovanie životného prostredia. *Veda na dosah.* CVTI SR, 2018. https://vedanadosah.cvtisr.sk/priroda/sila-fytoremediacie-resp-vyuzitie-rastlin-na-ocitovanie-zivotneho-prostredia/ (accessed 3.2.2024).
[3] Sekara, A.; Poniedzialek, M.; Ciura, J.; Jedrszczyk, E. Zinc and Copper Accumulation and Distribution in the Tissues of Nine Crops: Implications for Phytoremediation. *Pol. J. Environ. Stud.* 2005. 14 (6), 829-835.
[4] Noulas, C.; Tziouvalekas, M.; Karyotis, T. Zinc in Soils, Water and Food Crops. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2018**, *49*, 252–260. https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009.
[5] Reeves, R. D.; Baker, A. J. M.; Jaffré, T.; Erskine, P. D.; Echevarria, G.; van der Ent, A. A Global Database for Plants That Hyperaccumulate Metal and Metalloid Trace Elements. *New Phytol.* **2017**, *218* (2), 407–411. https://doi.org/10.1111/nph.14907.
[6] Lábusová, J. Fytoremediace: biochemické charakteristiky rostlin hyperakumulujících těžké kovy. Bakalárska práca, Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Praha. 2010. https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/29970 (accessed 3. 2. 2024)

Výskyt Mn v usadených horninách hutiansko-zubereckého súvrstvia pri Jalovci a Ráztočne (Hornonitrianska kotlina)

Ján Jozef Liener

Piaristická spojená škola F. Hanáka, A. Hlinku 44, 971 01 Prievidza

janjozef.liener@piaristi-pd.sk

Úvod

V našej práci sme sa venovali geochemickému výskumu hutiansko-zubereckého súvrstvia, ktorého horniny vznikli v morskom prostredí v období vrchnej kriedy až starších treťohôr [1], v Hornonitrianskej kotline presnejšie v priabóne až oligocéne [2]. Zahrňujú pieskovce, vápnité ílovce a zlepence a patria k paleogénu Vnútorných Karpát a Budínskemu paleogénu. Hutiansko-zuberecké súvrstvie sa v tejto kotline delí na hutianske a zuberecké. Hutianske súvrstvie tvoria vrstvy vápnitých ílovcov, pieskovcov, zlepencov a siltovcov, pričom ílovce prevládajú. Zuberecké súvrstvie má flyšový charakter s lavicami pieskovcov, drobnozrnných zlepencov a ílovcov [1]. Podľa zdrojov [1 a 3] ílovce obsahujú vrstvičky s vyšším obsahom Mn.

Ciele práce

Cieľmi tejto práce bolo preskúmanie vlastností hornín v katastroch obcí Jalovec a Ráztočno, overenie prítomnosti a stanovenie množstva mangánu v skúmanom súvrství, vytvorenie mapy lokalít s nálezmi mangánu a prispenie k poznaniu tejto geologickej oblasti.
Naša pozornosť sa sústredila najmä na zistenie prítomnosti a množstva mangánu v týchto horninách, pretože mangán je významný pre priemysel, najmä v oceliarstve.

Experimentálna časť

Realizácia výskumu pozostávala z výberu lokalít na základe štúdia literatúry a máp [1-3], troch terénnych výskumov s odberom vzoriek a dokumentáciou lokalít (29. 7., 5. a 7. 10. 2022). Pokusy s chelatometrickou titráciou v školskom laboratóriu nepriniesli uspokojivé výsledky. Prezentované výsledky sme získali rozdrvením vzoriek hornín, chemickou mineralizáciu prachu a atómovou absorpčnou spektrometriou na pracovisku Ústavu analytickej chémie FCHPT STU v Bratislave.

Výsledky

V priebehu výskumu sme analyzovali osem vzoriek, ktoré sme identifikovali prevažne ako pieskovce rôznych vlastností, iné ako ílovce. Hodnoty nameraného obsahu mangánu sa pohybovali od 14,8 µg/g horniny do 711,3 µg/g. Medzi analyzovanými vzorkami sa najvýraznejšie odlišoval pieskovec označený ako R-4 s koncentráciou mangánu 711,3 µg/g. Z ílovcov mala vzorka R-8 najvyšší obsah mangánu, dosahujúci 470 µg/g. Podrobnosti o nájdených vzorkách uvádzame v tabuľke č. 1.

Diskusia

Získané výsledky sme porovnávali s literatúrou, najmä s údajmi Viziho, Timčáka a Blišťana (2003) [4] pre oblasť Kišovce-Švábovce, kde sa obsah mangánu v pieskovcoch a ílovcoch pohybuje medzi 8,2 % až 19,27 %, čo je výrazne vyššie ako namerané hodnoty v našich vzorkách. Obsah mangánu v pieskovci R-4 (711,3 µg/g) je približne 115-krát menší v porovnaní s hodnotami uvedenými v literatúre pre sedimenty tejto oblasti.
Ďalšie výskumy, napríklad Manyardove analýzy hornín v okolí Čierneho mora, ukazujú, že obsah mangánu v pieskovcoch podobného veku môže dosahovať percentuálne hodnoty [5]. Naše namerané hodnoty sa však pohybujú od $1{,}47588\times10^{-5}$ g do $7{,}11255\times10^{-4}$ g na gram horniny, čo je v porovnaní s publikovanými hodnotami 1000-krát menej. Tento rozdiel naznačuje, že nami skúmaná oblasť pravdepodobne nie je perspektívna pre ťažbu mangánu na priemyselné účely.

Záver

Podarilo sa nám overiť prítomnosť mangánu v daných horninách, preskúmať ich vlastnosti a vytvoriť mapu lokalít s nálezmi mangánu. Prispeli sme k poznaniu geochemického zloženia hornín v tejto oblasti a to ukázalo, že nami skúmaná oblasť zrejme nie je perspektívna z pohľadu jeho komerčnej ťažby. Potvrdenie tohto zistenia môže byť predmetom ďalších výskumov, takisto aj vysvetlenie rozdielov medzi nami získanými výsledkami a výsledkami z iných, podobných lokalít.

Poďakovanie
Ďakujem doc. Ing. Františkovi Čachovi, PhD., za jeho odborné rady, ochotu a pomoc s laboratórnou analýzou. Za sprostredkovanie tohto kontaktu a sprievod do Bratislavy ďakujem Mgr. Ladislavovi Blaškovi. Za odborné a metodické vedenie ďakujem Mgr. Marekovi Šimurkovi.

Literatúra

[1] Bizubová, M. *Základy geológie pre geografov*, 3rd ed.; Vydavateľstvo UK: Bratislava, 2008.
[2] Biely, A.; Bezák, V.; Elečko, M. et al.; *Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenska 1:500 000*; Biely, A., Ed.; Vyd. Dionýza Štúra: Bratislava, 1996.
[3] Šimon, L.; Elečko, M.; Lexa, J.; et al. V. *Vysvetlivky ku geologickej mape Vtáčnika a Hornonitrianskej kotliny 1:50 000*; Šimon, L., Ed.; Vyd. Dionýza Štúra: Bratislava, 1997.
[4] Timvčák, G.; Blišťan, V.; Vizi, L. *GIS for Geological Survey Data and Geostatistical Model of the Kisovce-Svabovce Mn Deposit.* In10-th International Conference - GIS Ostrava, 2003; https://www.researchgate.net/publication/235989025_GIS_for_geological_survey_data_and_geostatistical_model_of_the_Kisovce-Svabovce_Mn_deposit (accessed 2024-01-18).
[5] Manyard, A. *Mn Deposits Around the Black Sea*. https://sedimentaryores.net/Manganese/Black%20Sea%20index.html (accessed 2024-01-18).

Využitie ekologických extrakčných rozpúšťadiel a postupov spracovania vzorky pre izoláciu herniarínu z kôry limetky

Katarína Matúšová[1], Katarína Hroboňová[1]

[1]Gymnázium, Jablonská 301/5, 907 01 Myjava
[2]Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

katarinamatus231@gmail.com

Úvod

Na extrakciu látok z prírodných materiálov sa v súčasnej dobe vo veľkej miere používajú rozličné extrakčné techniky. Bežne sa však pri extrakcii používajú klasické organické rozpúšťadlá, ktoré sú často toxické, prípadne inak nebezpečné pre životné prostredie a zdravie ľudí. Preto je potrebný vývoj takých inovatívnych metód extrakcie a izolácie látok, ktoré by okrem zlepšenia účinnosti a selektivity extrakcie zároveň znížili spotrebu organických rozpúšťadiel a využívali ekologicky prístupnejšie rozpúšťadlá [1, 2].

Kôra citrusov obsahuje veľké množstvo bioaktívnych látok, no napriek tomu je často považovaná za odpad. Preto je dôležité poukázať na jej využiteľnosť a nájsť čo najefektívnejšie postupy extrakcie/izolácie vybraných bioaktívnych látok, aby sa dosiahlo jej využitie v rôznych odvetviach priemyslu, napr. v kozmetickom priemysle. Nakoľko sú plody citrónovníka limetového (*Citrus aurantifolia*) z čeľade Rutaceae známe svojím vysokým obsahom kumarínov, v práci sme sa venovali práve kôre týchto plodov [3, 4, 5].

Cieľom práce je porovnať účinnosť konvenčných rozpúšťadiel a hlboko eutektických zmesí zložených z cholín chloridu a L-kyseliny mliečnej v rôznych pomeroch. Zámerom práce je taktiež vyhodnotiť vplyv spracovania vzorky na množstvo extrahovanej biologicky významnej látky zo skupiny kumarínov, a tiež vyhodnotiť ekologickosť postupov.

Experimentálna časť

Pre účely tejto práce bola použitá kôra plodov citrónovníka limetového (*Citrus aurantifolia*), ktorej vzorky sa líšili spracovaním a pôvodom. Vzorky plodov pochádzali z Brazílie a Španielska a boli zaobstarané z obchodnej siete supermarketov. Časť čerstvej kôry bola zamrazená, zvyšok bol sušený pri izbovej teplote (približne 23 °C) alebo sušený v sušičke na ovocie pri teplote 45°C.

Pre extrakciu podporenú ultrazvukom (UAE) boli zvolené nasledujúce rozpúšťadlá: deionizovaná voda, metanol, cholín chlorid: L-kyselina mliečna v pomere 1:3, 1:4 a 1:5 (mol/mol). Na prípravu extraktov sa navážilo približne 0,5 g kôry limetky (čerstvá alebo sušená kôra) ku ktorej sa pridali 2ml rozpúšťadla. Extrakcia metódou UAE prebiehala v ultrazvukovej vaničke pri teplote 40 °C po dobu 10 minút. Tieto extrakty sa analyzovali vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou so spektrofotometrickou a fluorescenčnou detekciou s cieľom stanoviť herniarín (realizované na Ústave analytickej chémie Fakulty chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave).

Výsledky a diskusia

Hlboko eutektické rozpúšťadlá (DES, deep eutectic solvents) sú považované za takzvané „zelené“ rozpúšťadlá a preto boli zvolené pre extrakciu. Z testovanách zmesí sa ukázala ako efektívne rozpúšťadlo pri extrakcii herniarínu zmes cholín chloridu a L-kyseliny mliečnej v pomere 1:5 (mol/mol). V porovnaní s tradičným extrakčným rozpúšťadlom, metanolom, sa však vyextrahovalo nižšie množstvo bioaktívnej látky. Avšak v porovnaní s vodou ako extrakčným rozpúšťadlom sa extrahovalo vyššie množstvo bioaktívnej látky. Predpokladáme, že nižšia účinnosť extrakcie látky v eutektickej zmesi mohla súvisieť aj s jej vysokou viskozitou. Tá má za následok pomalší a menej efektívnejší priebeh extrakcie z dôvodu problematickejšieho prenikania rozpúšťadla do tkanív rastlinného materiálu. Preto by sme pri ďalšom kroku výskumu navrhli pridanie ďalšej zložky do zmesi. Ako uvádza literatúra, pri extrakcii účinných látok do eutektických zmesí je možné pridať vodu, ktorá by obsahovala 20-40% podielu zmesi, nie však viac ako 50%. Pridaním vody do hlboko eutektickej zmesi cholín chloridu a L-kyseliny mliečnej by nastalo zníženie viskozity zmesi, čo by mohlo viesť k zvýšeniu účinnosti metódy.

Ako najvhodnejší postup spracovania kôry na základe izolovaného množstva herniarínu bolo vyhodnotené použitie zamrazenej čerstvej kôry limetky. Vhodnosť tohto spôsobu spracovania kôry sa potvrdila pri limetkách oboch pôvodov.

Snahou vyvíjaných chemických postupov je, aby boli prijateľné aj z ekologického hľadiska. V navrhnutých postupoch UAE pre citrusovú kôru boli použité ekologické rozpúšťadlá – DES, prístrojové zariadenia pre extrakciu s nízkou spotrebou energie, spotreba malého množstva vzorky a produkcia malého objemu odpadu. V práci sa vyhodnotila ekologickosť postupov pomocou softvéru AGREEprep [6]. Z výsledkov vyplynulo, že extrakcia s použitím DES rozpúšťadiel je ekologickejšia (vyššia hodnota skóre; 0,56) ako postup extrakcie s metanolom (nižšia hodnota skóre; 0,48).

Záver

Z výsledkov vyplýva, že najväčšie množstvo zvolenej látky zo skupiny kumarínov sa vyextrahovalo zo vzoriek kôry, ktoré boli pred analýzou zamrazené. Naopak pre kôru sušenú pri izbovej teplote bol zistený najmenší obsah vybranej látky v extrakte spomedzi vybraných postupov spracovania vzorky. Ako najúčinnejšie rozpúšťadlo pre izolovanie heriarínu z kôry limetky bol vyhodnotený metanol, za ktorým nasledovali hlboko eutektické zmesi cholín chloridu a L-kyseliny mliečnej a deionizovaná voda. Pre extrakčný postup s metanolom sa však dosiahlo nižšie skóre pri vyhodnocovaní ekologickosti postupu pomocou softvéru AGREEprep. Preto sme ako nasledujúci krok výskumu navrhli pridanie ďalšej zložky do tejto eutektickej zmesi, čím by sa mohla zvýšiť účinnosť extrakcie biologicky aktívnych látok zo vzorky. Metódy a postupy extrakcie látok z citrusovej kôry môžu byť naďalej skúmané a modifikované. Získané rastlinné extrakty, prípadne izolované čisté látky následne môžu nájsť svoje využitie v praxi, napr. pri výrobe čistiacich prostriedkov, v kozmetickom priemysle, ako prídavné zložky.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠVVaM SR a SAV pre projekt č. 1/0332/24.

Literatúra

[1] Šojdor, J.; Wegiel, J. Laboratorní cvičení z organické chémie. SNTL, **1969**., str. 23.
[2] Hagarová, I. Chem. Listy **2015,** 109, 269-275.
[3] Poumale, H.M.P.; Hamm, R., Zang, Y.; Shiono, Y., Kuete, V. Coumarins and Related Compounds from the Medicinal Plants of Africa, Editor(s): Kuete V., in Medicinal Plant Research in Africa, Elsevier **2013**, p. 261-300,

[4] Olry, A.; Hehn, A.; Costantino, G.; Ollitrault, P.; Froelicher, Y.; Bourgaud, F. PLoS ONE **2015,** 10/11, e0142757.
[5] Abobatta, W. F. Am. J. Biomed. Sci. Res. **2019**, 3(4), 303-306.
[6] Pereira-Pena, F; Tobiszewski, M.; Wojnowski, W.; Psillakis, E. Adv. Sample Prep. **2022**, 3, 100025.

Výskum prítomnosti pesticídov na telách včiel

Kristína Kralovičová[1], Ján Hrouzek[2], Radoslava Karpeľová[1], Svetlana Hrouzková[2]

[1]Gymnázium, Bilíkova 24, 844 19 Bratislava
[2]Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

kikus.kralovicova@gmail.com

Úvod

Pesticídy sú látky vyvinuté za účelom ovplyvňovať základné procesy v živých organizmoch, najmä takých, ktoré sú pre človeka nežiaduce. Hojne sa používajú v poľnohospodárstve za účelom ochránenia poľnohospodárskych plodín a odstránenie škodcov. Pesticídy majú však negatívny vplyv na životné prostredie [1]. Podľa cieľových organizmov pesticídy delíme napríklad na fungicídy, insekticídy, akaricídy, herbicídy a podobne [2]. Používanie pesticídov má však vplyv aj na necieľové živočíchy a môže spôsobovať úhyn voľne žijúcich rastlín alebo spôsobovať bioamplifikáciu pesticídov v potravinovom reťazci. Bioamplifikácia pesticídov má dosah aj na človeka, nakoľko sme konzumentami včelích produktov, ako napríklad medu, ale stále častejšie aj peľu, propolisu a podobne [3]. Preto je nutné kontamináciu včiel a včelích produktov monitorovať.

Experimentálna časť

Vzorky včiel pochádzali z Radošiny, Bratislavy a Plaveckého Štvrtka. Vzorky včiel sa zhomogenizovali pomocou kuchynského mixéra a 1 g vzorky sa navážil do 50 mL polypropylénovej centrifugačnej skúmavky. Ku vzorkám sa pridalo 5 mL acetonitrilu, 1 g NaCl a 4 g $MgSO_4$. Zmes sa pomocou vortexu premiešala po dobu 1 min a odstredila pomocou centrifúgy na 2 min pri 4000 rpm. Získaný extrakt sa pipetoval do 2 mL autosamplerovej vialky a následne sa analyzoval inštrumentálnou metódou – plynovou chromatografiou spojenou s hmotnostnou spektrometriou (GC-MS).

Plynový chromatograf, model 6890N od Agilent Technologies, bol vybavený dávkovačom s programovanou teplotou vyparovania (PTV). Počiatočná teplota dávkovača bola 40°C po dobu 0,2 minúty, následne počas analýzy zvyšovaná rýchlosťou 400°C za minútu na 300°C, kde bola udržiavaná po dobu dve minúty a nakoniec bola teplota zvyšovaná gradientom 400°C/min na teplotu 350°C a pri tejto teplote bola teplota udržiavaná 5 minút. Kolóna bola typu CP Sil 8 CB Low Bleed/MS a mala dĺžku 15 m, vnútorný priemer 0,15 mm a hrúbka vrstvy stacionárnej fázy mala 0,15 µm. Pred kolónu bola predradená deaktivovaná kremenná kapilárna predkolóna s dĺžkou 1 m a vnútorným priemerom 0,32 mm. Teplotný program pece počas analýzy bol nasledovný: Počiatočná teplota bola 40°C. Po uplynutí 1,75 minúty sa teplota začala zvyšovať rýchlosťou 60°C/min na 150°C a potom rýchlosťou 23,8°C/min na teplotu 300°C a táto teplota zostala v peci do konca analýzy. Detekcia bola vykonávaná hmotnostným spektrometrom Agilent 5975. Teplota prevodníka do hmotnostného spektrometra bola nastavená na 280°C, teplota iónového zdroja pracujúceho v móde elektrónovej ionizácie bola 230°C a teplota kvadrupólu bola 150°C. Kvadrupól pracoval v móde scan, kedy boli sledované ióny s *m/z* od 50 do 550 a v móde SIM, kedy boli sledované iba vybrané ióny.

Výsledky a diskusia

Vo vzorkách včiel, ktoré sa upravili postupom QuEChERS a následne sa analyzovali pomocou GC-MS, boli detegované pesticídy uvedené v Tab. 1.

Tab. 1.: Výsledky analýzy jednotlivých vzoriek

	Alachlór	Imazalil	Pyrimetanil	Malatión	Pyriproxyfén
Bratislava			✓	✓	
Radošina	✓	✓	✓		✓
Plavecký Štvrtok					

V Plaveckom Štvrtku včely operujú mimo poľnohospodárskych oblastí, v lese. Je teda očakávané, že vo vzorke včiel budú pesticídy pod medzou detekcie. Včely vzorkované z lokalísk z Bratislavy však naopak lietajú do záhrad. Každá záhrada je ošetrovaná individuálne majiteľom a mnohokrát je aplikácia pesticídov nesprávna, čo môže mať za následok nadmernú kontamináciu pesticídmi. V Radošine včely opeľujú poľnohospodárske plodiny a tieto sú ošetrované rôznymi pesticídnymi prípravkami. Teda je očakávané, že včely môžu byť kontaminované pesticídmi. Koncentračné úrovne pesticídov sme porovnali s MRL (maximálnymi reziduálnymi limitmi) pesticídov v mede, ktorý sme zvolili ako najbližšiu apikulturálnu vzorku. Nami zistené koncentrácie boli niekoľkonásobne nižšie, ako hladiny MRL a teda usudzujeme, že včely nie sú významne kontaminované pesticídmi.

Záver

Práca sa venovala extrakcii pesticídov zo včiel z rôznych lokalít na západnom Slovensku. Pomocou techniky úpravy vzorky QuEChERS a analytických techník GC-MS sa podarilo identifikovať pesticídy v dvoch vzorkách. Pesticídy boli nízko pod hodnotami MRL. Výskum sa bude rozširovať monitorovaním výskytu pesticídov vo vzorkách včiel z ďalších lokalít a detegovaním kontaminácie rezíduami pesticídov v iných apikulturálnych vzorkách.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. SK-SRB-23-0020, Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV na základe projektu VEGA 1/0332/24 a Programom na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov (Greener).

Literatúra

[1] Mahmood, I.; Imadi, S.R.; Shazadi, K.; Gul, A.; Hakeem, K.R. Plant, Soil and Microbes. **2016,** 253-269.
[2] Rusnáková, M.; Hrouzek, J.; Hrouzková, S. J. Apic. Res. **2022,** 62, 76-96.
[3] Little, A. R.; Webb, S. L. The Wildlife Techniques Manual-Management (Volume 2, 7th edition). J. Wildl. Manage.. **2012,** 77, 1077-1078.

Zabudnutá strukovina našich predkov (bôb záhradný)

Patrícia Halinárová

Stredná odborná škola gastronómie a hotelových služieb, Farského 9, 851 01 Bratislava

patricia.halinarova@gmail.com

Úvod

Strukoviny sú dôležitou zložkou výživy, sú výborným zdrojom bielkovín, obsahujú veľmi málo tukov a neobsahujú žiaden cholesterol. Jednou z najstarších pestovaných strukovín na našom území je bôb záhradný. V minulosti bol súčasťou stravy. Používali sa suché semená rozomleté na múku, neskôr ako zelenina a ako surovina na prípravu rôznych pokrmov. V súčasnosti je bôb záhradný pre nás takmer neznáma strukovina. V dnešnej dobe, keď sa zaujímame o zloženie svojej stravy a jej vplyv na naše zdravie, prichádza bôb záhradný, vďaka svojmu zloženiu, ako prospešná surovina. V našej práci sa venujeme bôbu záhradnému z hľadiska možnosti pestovania s následným upotrebením v dnešnom stravovaním s ohľadom na jeho výživové benefity. Cieľom bolo inšpirovať bežných konzumentov praktickými príkladmi tradičných aj netradičných receptov s využitím bôbu ako hlavnej suroviny a vyzdvihnúť jeho potenciál pri výrobe funkčných potravín.

Experimentálna časť

Bôb záhradný je významná poľnohospodárska plodina mierneho pásma z čeľade bôbovitej. Pochádza zo severnej Afriky a juhozápadnej Ázie. Okolo roku 6000 pred n. l. bol súčasťou bežnej stravy v stredozemí. V strednej Európe sa objavil o niekoľko storočí neskôr. V porovnaní s klasickou fazuľou je mrazuvzdornejší, otužilejší, uprednostňuje vlhkejšiu klímu, ale v celku je prispôsobivý. Sami sme si bôb vypestovali a tak sme overili, že v našich klimatických podmienkach sa mu dobre darí.

Bôb je dobrým zdrojom rastlinných bielkovín, ktorých obsah je 28 – 33 %. Okrem toho má vysoký obsah vitamínu C a kyseliny listovej. Z minerálnych látok sú to železo, draslík, vápnik, zinok, fosfor a horčík. 100 g jedlej časti obsahuje 25 g vlákniny. Zo zloženia bôbu vyplývajú tieto zdravotné benefity: podpora peristaltiky čriev, pomoc pri liečbe osteoporózy, podpora liečby pri anémii, podpora redukcii hmotnosti a preukázala sa aj ako surovina vhodná pri prevencii pred kardiovaskulárnymi ochoreniami.

V ďalšej časti sme sa snažili zmapovať povedomie ľudí v našom okolí o bôbe siatom. Oslovili sme kuchárov mnohých reštaurácii, spolužiakov, príbuzným a známych zo svojho okolia. Zaujímali nás nielen znalosti o bôbe, ale aj prípadne recepty resp. možnosti úpravy, ak s ním pracujú.

Záverečnú časť našej práce tvoria návrhy chutných receptov, kde hlavnou surovinou je bôb. Snažili sme sa navrhnúť kompletné menu, teda nielen polievku a hlavné jedlo, ale aj dezert či malú maškrtu.

Výsledky a diskusia

Zistili sme, že povedomie ľudí o bôbe a jeho využití je veľmi nízke. V reštauráciách bola príprava jedál s využitím bôbu takmer nulová. Poznali ho skôr ľudia, ktorí sa stravujú vegetariánsky až vegánsky, prípadne ho niektorí oslovení poznali pražený ako „oriešky“, alebo počuli od starých

rodičov, že sa z toho v minulosti varil prívarok, či kaša. V poslednej časti práce sme vytvorili a aj vyskúšali svoje recepty a pripravili propagačný materiál o bôbe záhradnom. V materiáli sme predstavili možnosti jeho pestovania doma v záhrade, poukázali na jeho zdravotné benefity a ponúkli foto recepty prípravy navrhovaných jedál na vyskúšanie. Konkrétne sú to: bôbová polievka, bôbový mousse, bôbový falafel, bôbové pesto a pečený bôb ako pochutina.

Obr. 1 Ukážka jedál z bôbu: bôbová polievka, bôbový mousse, bôbový falafel a bôbové pesto.

Záver

Bôb záhradný bol tradičnou slovenskou pestovanou plodinou. Táto strukovina je však v súčasnosti skôr netradičnou potravinou na našom území. Na jej benefity sme akosi pozabudli. Pre jeho priaznivé zloženie ho možno použiť ako prírodne aditívum na zvýšenie obsahu funkčných zložiek v pokrmoch. Prácou sme chceli poukázať na jeho úžasný potenciál. V prvom kroku sme chceli poukázať na jeho zdravotné benefity a následne praktickou časťou sme dali inšpiráciu, ako včleniť túto strukovinu do nášho jedálnička. Cieľom našej práce bolo spropagovať túto plodinu a poukázať na jej potenciál pri príprave skutočne chutných a zdravých pokrmov. Dúfame, že naša práca vzbudí záujem o konzumáciu bôbu záhradného, čím nepriamo prispejeme k návratu bôbu na naše polia vo väčšom meradle.

Poďakovanie
Touto cestou vyslovujeme poďakovanie Ing. Gabriele Sládečkovej za pomoc, odborné vedenie, cenné rady a pripomienky pri vypracovaní našej práce a Ing. Alene Brandšteterovej, že nás inšpirovala k účasti na tejto študentskej vedeckej konferencii. Rovnako chceme poďakovať aj vedeniu našej školy, ktoré nám vytvorilo podmienky na realizáciu našej práce.

Literatúra

[1] Pížl, J. Všetko o bôbe a jeho priaznivých účinkoch na naše zdravie [online]. Záhrada, 2018 [cit. 2023-1-4]. Dostupné na: https://www.zahrada.sk/magazine/vsetko-o-bobe-jeho-priaznivych-ucinkoch-na-nase-zdravie/.
[2] Záhradkár. Na bôb sa takmer zabudlo! Čochvíľa je čas na zber obľúbenej strukoviny našich predkov! [online]. Záhradkár, 2021 [cit. 2023-1-4]. Dostupné na: https://zahradkar.pluska.sk/uzitkova-zahrada/bob-je-nenarocny-plny-zdravia-vieme-ako-pestovat-oblubenu-strukovinu-nasich predkov.
[3] Gondová, M.: článok v Roľníckych novinách, 22. 10. 2019.
[4] Hauptvogel, P.: Zázraky zo slovenských záhrad, polí a lúk - strukoviny, Veda na dosah, 16. júla 2016.
[5] Uvírova, V.: Pestovateľské technológie a ich význam pre prax, roľnícke noviny 20. 01. 2017.
[6] Hornákova, O.; Bojnánska, K.: Strukoviny, Národné poľnohospodárske a potravinárske centrum, VÚRV, Piešťany 2016.

Káva, tajný liek organizmu

Simona Barošová

Stredná odborná škola Nováky, Rastislavova 332, 972 71 Nováky

simonaelizabeth.barosova@gmail.com

Úvod

V mojej práci prezentujem ekologické využitie kávového odpadu na hnojenie rajčín a paprík v domácej záhrade. „Paradajky najčastejšie sadíme z predpestovaných priesad. Skúsenejší záhradkári si priesady môžu dopestovať z vlastných semien, vďaka čomu môžeme mať paradajky rôznych odrôd, ktoré máme už odskúšané alebo obľúbené. Paradajky sú náročné na vápnik, fosfor a draslík. Môžete použiť aj vlastnoručne vyrobené prírodné hnojivá (Ferex 2024).“ „V záhradách bežne nájdeme hlavne papriku siatu (Capsicum annuum). Ide o jednoročnú rastlinu a hospodársky veľmi významnú plodinu. Druh zahŕňa širokú škálu farieb a chutí. Paprika sa obvykle pestujú v záhonoch, nič však nebráni túto zeleninu vysádzať aj do nádob. Zemina musí byť neustále mierne vlhká (Rastlinky 2023).“

Experimentálna časť

V mojej práci pozorujem, ako vplýva hnojenie kávovým odpadom na pestované rajčiny a papriky. Hnojenie je rozdelené na papriky a rajčiny hnojené kávou a na papriky a rajčiny nehnojené ničím. Preukázala sa zmena tvaru v plodoch rajčín pri hnojení a bez hnojenia. Zmena nastala aj pri pestovaní paprík.
Pri experimente som vytvorila kávový prírodný peeling na pleť. Dve polievkové lyžice kávového odpadu som zmiešala v 100 ml čistej vazelíny. Pridala som jednu čajovú lyžičku medu a cukru. Priliala som polievkovú lyžicu kokosového bio oleja a 5 kvapiek argánového oleja. „O tom, že peelingy obsahujúce plastové mikročastice spôsobujú znečisťovanie životného prostredia iste už mnohí viete. Tieto mikročastice totiž čističky vôd nevedia zachytiť a odfiltrovať, tak putujú do riek, morí a oceánov, kde na seba viažu toxíny a dostávajú sa do tiel rýb, ktoré ich požívajú v domnení, že je to potrava. A kolobeh sa vracia opäť ku nám, kedy tieto kontaminované ryby konzumujeme (Sashe 2018).“

Výsledky a diskusia

Experiment priniesol bohaté výsledky. Naša hypotéza bola polovične vyvrátená. Plodiny rajčín boli rozdelené na rajčiny s kávovým odpadom a rajčiny bez kávového odpadu. Rajčiny hnojené kávovým odpadom mali plody len čisto guľaté. Všetky plody mali guľatý tvar a mali podobnú veľkosť. Chuť bola na rozdiel od nehnojených rajčín šťavnatejšia. Nehnojené rajčiny mali rôzne tvary plodín. Niektoré boli guľaté, iné dlhé a menšie. U paprík sa hypotéza zamietla. Plodiny rástli dlhšie a na oboch plodinách, aj hnojené kávou a nehnojené kávou, boli plody rovnaké. Mali väčšinou malé rozmery, dlhší tvar a sfarbovali sa do červena. Jedna paprika bola zakrpatená a mala guľatý tvar. Bola výzorom veľmi špecifická.

Záver

Celá moja práca je zameraná na pôsobenie kávy na organizmus. Keď sa povie káva, všetci si hneď predstavíme kofeín, ale káva skrýva aj rôzne iné krásne tajomstvá, ktoré si človek nedokáže ani predstaviť. Práve túto krásu skúmam vo svojej práci.

Literatúra

[1] Brešťanská, M., 2023, Rastlinky.sk – Pestovanie paprík (cit. 2024-09-27) Dostupné na: https://www.rastlinky.sk/blog/pestovanie-papriky.html?srsltid=AfmBOop_-Gb4oyQJn2Tqi_vd0WBAoDrWQYZvMNwaRzlpW2N0wXZYX_Vv
[2] Ferex.sk, 2024, ako-pestovať-paradajky (cit. 2024-09-27) Dostupné na: https://www.ferex.sk/magazin/ako-pestovat-paradajky
[3] Liptáková, M., 2018, sashe.sk – Ako si vyrobiť kávový peeling dom (cit. 2024-09-27) Dostupné na: https://www.sashe.sk/NaturStyle/journal/ako-si-vyrobit-kavovy-peeling-doma

Kolagénové nosiče s bioaktívnymi látkami pre zástavu krvácania a podporu hojenia rán

Patrícia Serafinová

Gymnázium J. M. Hurbana, 17. novembra 1296, 022 01 Čadca

patkaserafinova@gmail.com

Otvorené krvácajúce rany spôsobené vonkajšími poraneniami sú na každodennom poriadku nielen nemocníc, ale zostávajú vážnou výzvou pre celú spoločnosť. Prostriedky na hojenie rán s antibakteriálnymi schopnosťami a silnou regeneračnou schopnosťou sú klinicky čoraz viac potrebné.

Biomateriál je definovaný ako látka, ktorá sa používa na implantáciu alebo na začlenenie do živých systémov. Nahrádza poškodené tkanivá a dopĺňa funkcie živých tkanív a orgánov. Kolagén, ako jeden z mnohých, taktiež spadá pod túto kategóriu. Patrí medzi najrozšírenejšie bielkoviny v ľudskom tele. Pre jeho biokompatibilné a netoxické vlastnosti sa používa na mnohé klinické aplikácie v oblasti biomedicíny, biotechnológií a bioinžiniertva. Veľmi obľúbený je aj v regeneratívnej medicíne, kde sa používa ako materiál na náhradu kože, pri výrobe prostriedkov na krytie rán, na zástavu krvácania a následnú regeneráciu kože či poškodených tkanív. Schopnosť rozložiť sa na mieste poranenia a absorbovať sa do tela je jedna z mnohých výhod, vďaka ktorej pacientovi po zahojení zranenia nezostane jazva.

Hlavným cieľom našej práce bolo pozorovať a zistiť, ako hrúbka kolagénových nosičov ovplyvňuje rýchlosť a množstvo uvoľnenej bioaktívnej látky DMOG-u. DMOG je bioaktívna látka podporujúca tvorbu ciev, vďaka ktorým je rana dostatočne prekrvovaná a prispieva k vlhkému hojeniu. Kolagénové peny boli okrem DMOG-u obohatené aj chitosanom – antibakteriálnou látkou chrániacou ranu pred infekciou a zápalom. Do všetkých vzoriek rôznych hrúbok bolo pridaných 20 μg DMOG-u. Uvoľňované koncentrácie DMOG-u rástli s hrúbkou vzoriek a najvyššia dosiahnutá koncentrácia patrila najhrubšej vzorke. Bola nameraná po 3 dňoch a jej veľkosť bola 4715 μg/ml, čo považujeme za primerané množstvo. Najtenšia vzorka mala približne 2,22 mm a hrúbky ostatných vzoriek sa postupne zväčšovali. Najväčšia dosiahla hrúbku 9,57 mm. Bolo zistené, že vo vzorkách všetkých hrúbok dochádza ku kontinuálnemu uvoľňovaniu.

Ďalej sme študovali pórovitosť rôznych vzoriek (nesieťovaných a sieťovaných) pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM). Výsledky sme vyhodnotili pomocou softvéru ImageJ. Zistili sme, že rozsah veľkostí pórov je medzi týmito dvoma typmi vzoriek veľmi podobný. Zosieťované dosahujú väčšie veľkosti pórov (priemerne 142,344 μm) ako nesieťované (priemerne 126,553 μm). Vzorka s DMOG-om vykazovala najmenšiu priemernú veľkosť pórov (priemerne 75,746 μm), čo považujeme za prospešné. Toto sa stalo vďaka DMOG-u, ktorý vyplnil póry nosiča. Veľkosti pórov považujeme za vhodné a optimálne na kultiváciu epitelových buniek.

Nakoniec sme gravimetrickou metódou vyhodnotili bobtnanie a obsah vody v pripravených vzorkách. Všetky vzorky dosiahli vysoký pomer bobtnania a podobne vysokú absorpciu vody. Namerané údaje boli ustálené po 40-tich minútach a zostali stabilné až do konca experimentu. Považujeme to za prospešné, pretože naše vzorky podporujú vlhké hojenie.

Výsledky výskumu ukázali, že uvoľnené koncentrácie DMOG-u rástli s hrúbkou vzoriek pričom dochádza ku kontinuálnemu (postupnému) uvoľňovaniu vo všetkých vzorkách. Na základe týchto výsledkov sme dospeli k záveru, že táto liečebná stratégia môže poskytnúť sľubnú alternatívu na

urýchlenie hojenia krvácajúcich rán prostredníctvom účinnej antibakteriálnej aktivity a zlepšenej angiogenézy (novotvorby ciev).

Literatúra

1. EBNESAJJAD, Sina: *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*. Waltham, MA: Elsevier/William Andrew, 2013. PDL handbook series. ISBN 978-1-4557-2834-3
2. GRUMEZESCU, Alexandru Mihai: *Nanobiomaterials in soft tissue engineering: applications of nanobiomaterials.* Amsterdam: William Andrew, 2016. Applications of nanobiomaterials, v. 5. ISBN 978-0-323-42865-1.
3. HUDCOVIČ, Michal: *Antioxidanty a antibakteriálne látky porovnanie* [online] 2024. Dostupné na internete: <https://www.stryko.sk/antioxidanty-a-antibakterialne-latky-porovnanie/>
4. KAJAN, Marek: *Očami farmácie: 50 otázok, na ktoré určite chcete poznať odpoveď.* prvé vydanie. 2022, 135-138 Bratislava. ISBN 978-80-559-0770-3, s. 135-138
5. LUBECK, Brittany: *Chitosan: Everything You Need to Know* [online] 2023. Dostupné na internete:<https://www.verywellhealth.com/chitosan-everything-you-need-to-know-7866985>
6. O'BRIEN, Fergal J: *Biomaterials & scaffolds for tissue engineering. Materials Today.* 2011, 14(3), 88-95. DOI: 10.1016/S1369-7021(11)70058-X. ISSN 13697021.
7. PIRMORADIAN, Maryam: *Remineralization and antibacterial capabilities of resin-based dental nanocomposites* [online] 2024. Dostupné na internete: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/antibacterial-agent>
8. REINKE, Gustavo: *Biomaterial: Concepts and Basics Properties* [online] 2020. Dostupné na internete: <https://www.researchgate.net/publication/339795792_Bioma terial_Concepts_and_Basics_Properties>
9. SINHA, Rajeshwar, HADER, Donat: *Natural Bioactive Compounds:Technological Advancements*, 2020, the Academic Press, ISBN: 978-0-12-820655-3, s.337-362
10. WILLIAMS, D.F.: *On the mechanisms of biocompatibility. Biomaterials*, 2008, Vol. 29, 2941-53. s. 2941-2953. Dostupné aj na internete: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142961208002676?via%3Dihub>

Termoterapia

Kristián Pajger

Stredná zdravotnícka škola, Záhradnícka 44, 821 08 Bratislava

kristianpajger@gmail.com

Úvod

Termoterapia je liečebná metóda, ktorá využíva fyzikálne vlastnosti, ako je teplo a chlad. Teplé a chladné podnety pôsobia na termoreceptory, ktoré sa nachádzajú v koži a vyvolávajú celkovú alebo lokálnu odozvu organizmu. V prírode sa nachádzajú látky, ktoré majú účinok na termoreceptory. Táto práca je zameraná na výrobu vhodného polotuhého dermálneho lieku, ktorý dráždi receptory pre teplo. Cieľ je dokázať, že aj v laboratórnych podmienkach sa dá pripraviť účinný hrejivý dermálny liek. Zistiť či je vhodnejšie účinné látky zapracovať do gélu alebo do masti a porovnať ich účinnosť. Látky, ktoré sa zapracujú do gélov a mastí sú: kosodrevinová silica, rozmarínová silica a alkaloid kapsaicín. Jednotlivé prípravky sa budú skúšať na respondentoch s rôznymi problémami pohybového aparátu.

Experimentálna časť

Rastlinné výťažky z Rozmarínu a Čili papričky, sa získali perkoláciou v 60% liehu. Následne boli tinktúry a Kosodrevinová silica, každá zvlášť, zapracované do gélového a do masťového základu. Vyskúšaná bola aj kombinácia všetkých troch výťažkov v jednej masti. Všetky prípravky boli skúšané na respondentoch s rôznymi problémami pohybového aparátu, rôznej vekovej kategórie a pohlavia.

Výsledky a diskusia

Testovaním na respondentoch sa zistilo, že najúčinnejšia látka z použitých je alkaloid kapsaicín získaný z Čili papričky. Masť aj gél majú hrejivý účinok. Ako jediný vyvolával aj lokálne pálenie a mierne prekrvenie kože. Druhá, účinnejšia látka bola Rozmarínová silica. V masti vyvolávala mierne hriatie avšak v gély bol tento účinok menej pociťovaný až žiadny. Neúčinná alebo skoro neúčinná bola Kosodrevinová silica, ktorá v masti skoro nemala žiadny hrejivý efekt a gél bol skôr chladivý ako hrejivý. Vo všeobecnosti mali masti väčší hrejivý účinok ako gély. Výhoda hrejivého gélu je, že začína zohrievať skôr ako masť, ale má kratší účinok. Nevýhodou gélu je, že po vyschnutí zanecháva film na koži.

Záver

Dokázalo sa - v laboratórnych podmienkach sa dá pripraviť hrejivý dermálny liek. Najviac prehrievajúci účinok mal kapsaicín, nakoľko patrí medzi alkaloidy, ktoré sú veľmi účinné obsahové látky rastlín. V masti sa hrejivý účinok predĺžil a bol silnejší ako v gély. Masť zostáva dlhšie na koži a aj preto je tento účinok dlhší, avšak nástup účinku je neskorší ako u gélov. Gély účinkujú po pár sekundách až minútach, ale ich účinok je kratší lebo sa vyparujú, a slabší lebo vyparovanie vody pôsobí chladivo. Každý z respondentov pociťoval intenzitu hriatia či pálenia

inak, ako aj nástup a dĺžku účinku. Každý respondent je inak citlivý na teplo, to závisí od veku, pohlavia, genetiky a samozrejme aj od množstva naneseného dermálneho lieku.

Literatúra

[1] htpps://portal.jfmed.uniba.sk (dostupné 28. 05. 2024)
[2] Schönfelder, Ingrid a Peter: Liečivé rastliny (Ottov sprievodca prírodou), Praha, Europrint a.s., **2019** , ISBN 978-80-7360-589-6
[3] Šatnik V., Ondrejová M., Mika K, Čunderlík R.: Farmakognózia, Martin, Vydavateľstvo Osveta, **2006**, ISBN 80-8063-205-7
[4] Ondrejová M.: Príprava liekov, Martin, Vydavateľstvo Osveta, **2018**, ISBN 978-80-8063-472-8
[5] www.adc.sk (dostupné 02. 06. 2024)

Kváskovanie – návrat k tradíciám

Veronika Sokach

Stredná odborná škola gastronómie a hotelových služieb, Farského 9, 851 01 Bratislava

nikasmozhanik470@gmail.com

Úvod

Kváskový chlieb je jedným z najchutnejších druhov domáceho chleba, ktorý sa v poslednej dobe stáva čoraz obľúbenejším. Ide o chlieb bez droždia, ktorého základ tvorí vykysnutá múka s vodou. Takýto chlieb výborne chutí, má množstvo benefitov pre naše zdravie. Na jeho výrobu sa používa prírodný kvások, ktorý pozostáva z mikroorganizmov, ako sú baktérie a kvasinky. Kvások dáva chlebu jeho jedinečné chuťové vlastnosti a robí ho užitočnejším pre naše telo.

Experimentálna časť

V dnešnej dobe sa ľudia čoraz viac zaoberajú zdravým životným štýlom. Súčasťou zdravého životného štýlu je aj zdravé stravovanie**.** Počas posledných rokov sa u nás rozmohol trend kváskovania. Ľudia začali preferovať kváskový chlieb a pečivo kvôli jeho blahodarnému pôsobeniu na ľudský organizmus. Možno povedať, že konzumáciou domáceho kváskového chleba jednoznačne podporujeme zdravý životný štýl seba a svojej rodiny. V našej práci sme sa zamerali na význam a benefity kváskovania, vyzdvihnutie jeho významu pre zdravú výživu a prípravu nových pekárskych výrobkov z kvásku . Zároveň sme v rámci experimentálnej časti porovnávali kváskové cesto vs cesto kysnuté pomocou pekárenského droždia, resp. sme porovnávali výrobky z nich. Výrobky sme si sami pripravovali. Okrem toho sme sledovali správanie sa kvásku v rôznych podmienkach kvasenia po pridaní obohacujúcich surovín do cesta. Zaujímali nás nutné zmeny času a teploty kvasenia, ako aj spôsob vypracovania cesta.

Výsledky práce a diskusia

Cieľmi našej práce bolo charakterizovať kvások a vyzdvihnúť jeho význam a benefity pri použití v procese prípravy chleba a pečiva. Porovnali sme pôsobenie kvásku vs droždia v ceste i na ľudský organizmus. Opísali sme druhy kvásku, múk aj možnosti fortifikácie kváskových chlebov funkčnými potravinami. V praktickej časti sme vytvorili jednoduchý návod, ktorý opisuje kroky založenia, starostlivosti i ozdravovania kvásku a vytvorili sme niekoľko nových receptúr na prípravu pekárskych výrobkov. Orientovali sme sa na ročné obdobia, resp. časti roka ako sú Vianoce, Veľká noc, jesenné obdobie a pod. Takto sa nám podarilo pripraviť recept na tekvicový chlieb, veľkonočný mazanec a vianočku.

Obr. 1 Vlastnoručné upečený tekvicový chlebík, veľkonočný mazanec a vianočka.

Záver práce

Kváskovanie bolo v minulosti súčasťou života našich predkov. Neskôr, vplyvom uponáhľanosti a zmien životného štýlu sa postupne vytratilo z našich kuchýň. V poslednej dobe si však opäť získava svojich priaznivcov, ktorí si začínajú uvedomovať význam a opodstatnenosť zdravej výživy. Touto prácou sme chceli upriamiť pozornosť na výhody prípravy a konzumácie domáceho kváskového chleba a pečiva, pritiahnuť ku kváskovaniu viac konzumentov.

Poďakovanie

Touto cestou vyslovujem poďakovanie Ing. Andrei Marešovej za pomoc, odborné vedenie, cenné rady a pripomienky pri vypracovaní mojej stredoškolskej odbornej práce. Rovnako chcem poďakovať aj vedeniu školy, ktoré mi vytvorilo výborné podmienky na realizáciu mojej práce.

Literatúra

[1] Cuketka.cz (dostupné 25. 10. 2023).
[2] https://www.youtube.com/watch?v=QesK_XwDdxU (dostupné 12. 09. 2023).
[3] Rau D. Kvások a kváskové pečenie, 1. časť (online), https://www.danielarau.sk/kvasok-a-kvaskove-pecenie-cast-1/ (dostupné 05. 09. 2023).
[4] Aristova S. Istoria hleba na zakvaske (online), https://sshleb.info/istoriya-hleba-na-zakvaske/ [dostupné 22. 11. 2023].

Optimalizace koimunoprecipitace kapsidového proteinu viru klíšťové encefalitidy pro následnou identifikaci interakčních partnerů v jednotlivých buněčných frakcích

Anna Vavreková[1,2], Kateřina Jaklová[2,3], Filip Dyčka[2], Ján Štěrba[3]

[1]Biskupské gymnázium J. N. Neumanna, Jirsíkova 420/5, 370 01 České Budějovice, Česká republika
[2]Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Jihočeská univerzita, Branišovská 1760, 370 05 České Budějovice, Česká republika
[3]Parazitologický ústav, Biologické centrum, Akademie věd České republiky, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice, Česká republika

annavav06@gmail.com

Úvod

Orthoflavivirus encephalitidis, dříve známý jako virus klíšťové encefalitidy (z angl. tick-borne encephalitis virus, TBEV) je arbovirus přenášený klíšťaty (především *Ixodes ricinus* a *I. persulcatus*). TBEV napadá centrální nervový systém a způsobuje klíšťovou encefalitidu, onemocnění s rostoucí mírou výskytu v Evropě. Česká republika se řadí mezi země s vyšším výskytem a vzhledem k tomu, že není k dispozici žádná specifická léčba, jsou snahy o identifikaci potenciálních kandidátů pro vývoj léčiv. Jedním ze slibných cílů je kapsidový protein TBEV (TBEV C), který je zodpovědný za tvorbu nukleokapsidy a vyznačuje se neobjasněnou jadernou lokalizací, jak bylo zdokumentováno naší laboratoří (Laboratoř aplikované biochemie, Přírodovědecká fakulta, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích) [1]. V rámci navazující studie byli identifikováni interakční partneři TBEV C se ziskem cytoplazmatického, membránového a jaderného interaktomu [2]. Bylo zjištěno, že během infekce TBEV C interaguje s histony (H2A a H2B) a s jaderně specifickými glykolytickými enzymy (glyceraldehyd-3-fosfát dehydrogenáza, laktátdehydrogenáza, transketoláza). Jelikož data z hmotnostní spektrometrie nebyla dostatečně průkazná pro komplexní zhodnocení, je zapotřebí dalšího výzkumu k ověření těchto zjištění. Cílem této práce je proto optimalizace podmínek koimunoprecipitace s následným ověřením pomocí hmotnostní spektrometrie a western blotu.

Experimentální část

Proteinové lyzáty byly připraveny z buněčné linie DAOY HTB-186. Následně byla změřena koncentrace. Koimunoprecipitace probíhala podle dvou různých protokolů. Procedury se lišily v inkubacích – v prvním případě byla nejprve inkubována protilátka (polyklonální anti-TBEV C) s magnetickými kuličkami (Dynabeads Protein A) a po hodinové inkubaci byl přidán buněčný lyzát. V druhém případě byl nejprve inkubován tento lyzát s anti-TBEV C protilátkou a poté až byly přidány magnetické kuličky. Po odběru všech frakcí proběhla SDS-PAGE elektroforéza a western blot. TBEV C navázaný na kuličky byl detekován na membráně pomocí stejné protilátky. Zároveň probíhala také optimalizace detekce TBEV C pomocí hmotnostní spektrometrie.

Výsledky a diskuze

Výsledkem této práce je optimalizovaný protokol koimunoprecipitace TBEV C a jeho interakčních partnerů pomocí magnetických kuliček (zoptimalizován byl výběr lyzačního pufru, koncentrace anti-TBEV C protilátky, výběr blokovacího roztoku). TBEV C navázaný na kuličkách byl nadále úspěšně detekován pomocí western blotu a zároveň byl optimalizován i protokol pro identifikaci TBEV C pomocí hmotnostní spektrometrie. Výrazným problémem této práce byla čistota polyklonální anti-TBEV C protilátky, proto je nutné do budoucna purifikovat toto polyklonální sérum či vytvořit přímo monoklonální protilátku, což by mohlo zvýšit její účinnost.

Závěr

Výsledky této práce pomohou při přesnější identifikaci interakčních partnerů TBEV C především v rámci cytoplazmatické a jaderné frakce, což může napomoci poodhalení možných důležitých aspektů virové replikace a funkce TBEV C v jádře.

Poděkování
Tento příspěvek byl podpořen Grantovou agenturou ČR (projekt 22-25042S). Velké poděkování patří také prof. Dr. Ing. Michaele Rumlové a její laboratoři z VŠCHT Praha za poskytnutí purifikovaného TBEV C.

Literatura

[1] Selinger, M.; Novotný, R.; Sýs, J.; et al.; J. Biol. Chem. **2022**, 298(11), 102585.
[2] Jaklová, K.; Characterization of nuclear and cytoplasmic interactome of tick-borne encephalitis virus capsid protein; Master´s Thesis, University of South Bohemia in České Budějovice, Faculty of Science, **2023**.

Skúmanie možností zlepšenia biodegradovateľnosti plastových materiálov vhodných pre 3D tlač

Katarína Kovarčíková[1], Gabriel Onduš[1], Michal Ďurfina[2]

[1]Gymnázium Grösslingová 18, 811 09 Bratislava
[2]Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

katarinakovarcikova73@gmail.com, gabriel.ondus@gmail.com

Úvod

V súčasnej dobe narastá záujem o znižovanie environmentálneho dopadu plastov prostredníctvom implementácie biodegradovateľných materiálov. Hoci polyméry ako kyselina polymliečna (PLA) sú už etablované ako ekologickejšia alternatíva tradičných plastov, ich biologická odbúrateľnosť je obmedzená na špecifické podmienky, ktoré dosiahneme len v priemyselných kompostovacích zariadeniach. Jednou z podmienok pre biologický rozklad tohto polyméru je teplota minimálne 60 °C, čo spôsobuje, že nie je biodegradovateľná v prostredí ako sú skládky, pôda či domáci kompost [1].
3D tlač sa stala predmetom záujmu nielen na profesionálnej úrovni, ale aj medzi širokou verejnosťou, najmä preto že je vhodná na vytváranie tvarovo zložitých prototypov. Vďaka tomu sa 3D tlač začína uplatňovať v rôznych priemyselných odvetviach, ako je medicína, architektúra, strojný priemysel či robotika [2, 3]. Práve spomínaná kyselina polymliečna je jedným z najčastejšie využívaným materiálom pre FDM (Fused Deposition Modeling) metódu 3D tlače.

Experimentálna časť

Podľa predošlých zistení v oblasti skúmania biodegradovateľných materiálov z obnoviteľných zdrojov vhodných pre FDM metódu 3D tlače [3] sa navrhli dvojzložkové polymérne zmesi s nasledovným zložením:

A) 80% kryštalickej zložky + 20% amorfnej zložky
B) 60% kryštalickej zložky + 40% amorfnej zložky
C) 40% kryštalickej zložky + 60% amorfnej zložky
D) 20% kryštalickej zložky + 80% amorfnej zložky

Zo zmesí sa metódou vytlačovania vytvorí filament vhodný pre spracovanie pomocou FDM 3D tlače. Ako referenčný materiál sa použije komerčne dostupný filament z kyseliny polymliečnej. Pomocou FDM metódy 3D tlače sa vyrobia testovacie telieska na skúmanie biodegradovateľnosti materiálov v podmienkach domáceho kompostu. Skúmané materiály sa taktiež podrobia diferenčnej skenovacej kalorimetrickej (DSC) analýze za účelom určenia teploty sklovitého prechodu a obsahu kryštalickej fázy.

Záver

Na základe predošlých zistení z oblasti skúmania biodegradovateľnosti a kompostovateľnosti polymérov sa predpokladá, že vytvorené zmesi budú schopné rýchlejšej

biodegradácie ako kyselina polymliečna a zároveň budú schopné biodegradácie aj v podmienkach domáceho kompostu. Zároveň sa predpokladá, že zmesi budú mať vhodné fyzikálno-mechanické vlastnosti a dobrú spracovateľnosť, a teda by v budúcnosti mohli byť jedinečným materiálom pre využitie pri FDM metóde 3D tlače.

Poďakovanie
Ďakujeme Oddeleniu plastov, kaučuku a vlákien FCHPT STU, menovite Ing. Michalovi Ďurfinovi za cenné rady, pomoc a zázemie pri realizácii tejto práce.

Literatúra

[1] Kalita N. K.; Damare, N. A.; Hazarika D.; et al, Environ. Chall. **2021,** 3, 100067.
[2] Sun, Z. Quant. Imaging. Med. Surg. **2018**, 8, 1069-1077.
[3] Ďurfina, M. Vývoj nových typov biodegradovateľných polymérnych materiálov vhodných pre 3D tlač. Diplomová práca. **2024**. Slovenská technická univerzita v Bratislave.

Extrakcia rozmarínovej silice a jej účinky na akné

Laura Andorová

Stredná zdravotnícka škola, Záhradnícka 44, 821 08 Bratislava

laura.andorova@gmail.com

Úvod

Akné (latinsky *Acne vulgaris*) je zápal mazových žliaz a folikulov spojených so zadržiavaním mazu. Patrí medzi neinfekčné multifaktoriálne ochorenie. Postihuje oblasti kože najmä v tvári, ramien, chrbta a hornú polovicu trupu. Na liečbu akné má priaznivý vplyv široká škála prostriedkov a produktov, veľa z nich je rastlinného pôvodu. Naša práca sa zaoberala extrakciou silíc. Cieľom bolo extrahovať silicu z rastlinného materiálu, kvalitu originálnej a vyrobenej vyskúšať na respondentoch, a následne porovnať účinky vyrobenej a originálnej silice.

Experimentálna časť

Na prácu sa použila čerstvá droga z Rozmarínu lekárskeho, z ktorej sme extrahovali výťažok silice destiláciou. Vyrobenú silicu a originálnu zakúpenú silicu sme zapracovali každú osobitne do vodného roztoku podľa oficiálne danej receptúry vzťahujúcej sa k zakúpenej silici, a to v pomere troch kvapiek silice do 1dl čistej vody. Oba prípravky boli skúšané na respondentoch podobnej vekovej kategórie s podobnými typmi kožných vyrážok.
Postup pri destilácii silice

1. Listy sme zbavila stonky, na lekárenskú kartu sme navážila 5 g rozmarínovej drogy, následne nasypali do 1000 ml varnej banky a pridali 400 ml destilovanej vody.
2. Zostavili sme destilačnú aparatúru, banku pripevnila svorkami a postavili na varič.
3. Po dokončení destilácie sme zachytili silicu do liekovky a vypočítali percentá získanej silice.

Výsledky a diskusia

Testovaním oboch prípravkov na respondentoch bolo zistené, že viac účinnejšia bola silica vydrobená než originálna. Vydestilovaná silica v roztoku akné na pokožke zmiernila, kým kúpená silica ovplyvnila iba niektoré vyrážky, iné ostali bez zmeny. Roztok s vydestilovanou silicou mal menej výraznú arómu. Originálna silica mala u oboch respondentoch slabšie účinky, z hľadiska vône v roztoku má sviežu, bylinnobalzamickú vôňu s eukalyptovým nádychom, teda viac aromatickú ako silica vyrobená. Mastnota pleti bola ovplyvnená oboma prípravkami pomerne rovnako, oba o trochu mastnotu zredukovali. Tvorbu nových vyrážok ani jeden z prípravkov neovplyvnil.

Záver

Bolo dokázané že v laboratóriu vyextrahovaná silica účinkovala lepšie pri dvoch respondentoch. Predpokladáme že extrahovaná silica pôsobila lepšie, pretože bola čerstvá oproti originálnej, pri ktorej som nezistila kedy bola vyrobená, ale silica bola ešte v záruke, teda

účinná. Oba prípravky zmiernili mastnotu pleti respondentov, originálna silica sa prejavila slabším účinkom pri redukcii tvorby vyrážok.

Literatúra

[1] Šatnik V., Ondrejová M., Mika K., Čunderlík R.: Farmakognózia, Martin, Vydavateľstvo Osveta, 2006 ISBN 80-8063-205-7.
[2] Chalabala M. a kol.: Encyklopédia farmácie, Martin, Vydavateľstvo Osveta, 1991 ISBN 80-217-0260-5.
[3] Československý lékopis, vydání čtvrté, třetí svazek, 1987.

Decomposition of biodegradable plastics on the deep-sea floor by microbes

Nikoleta Konrádová, Lucia Kudelová, Simona Najdeková, Henrieta Truchlíková

Gymnázium J. M. Hurbana, 17. novembra 1296, 022 01 Čadca

konradova.n1@mail.com, kudelova76@gmail.com, najdekova.s21@gmail.com, henrietatruchlikova@gmail.com

Introduction

Microbial breakdown of biodegradable plastics can occur in any moderate environment, however, it is unknown whether the mentioned microbes can degrade these materials even in extreme conditions, for instance, those of the deep-sea floor. Researchers reported that specific types of biodegradable plastics can be broken down by microbes on the diverse deep-sea floor, at depths ranging approximately from 750 to 5500 meters. Representative biodegradable materials included polyhydroxyalkanoates (PHA), biodegradable polyesters, and polysaccharide esters.

Annually, 400 million tons of plastic products are produced. Plastics should be collected and recycled after use, however, it has been reported that approximately 8 million tons of plastic waste end up in the marine environment through rivers every year. Plastic waste, also known as plastic debris is then carried by waves and currents to the beach or sea surface and remains there for hundreds of years because of its durability. Over time, some of this plastic debris sinks to the bottom of the sea as it becomes heavier than seawater, mainly because of biofouling.

Nowadays, the deep-sea floor is considered a major sink for plastic debris, as it accommodates large amounts of plastic materials. Biodegradable plastics speak for one approach to reducing the proliferation of wasteful plastics on the deep-sea floor. Their biodegradability has been investigated using International Organization for Standardization testing methods in aerobic and anaerobic conditions in compost, soil, and river water[1,2]. Nevertheless, the ability of deep-sea bacterial communities, living in extreme environmental conditions, to decompose the most common forms of biodegradable plastic debris in terms of ecological timeframes is still an object of various studies.

Experimental part

The researchers addressed this deficit by creating short-term and long-term bio decomposition tests at 5 deep-sea floor locations in Pacific Ocean: Misaki Port (BMS, depth = 757 m) and Hatsushima Island (BHT, depth = 855 m), which are close to heavily populated cities with a high accumulation of observed plastic debris, Myojin Knoll (BMJ, depth = 1292 m) with unique communities of organisms that thrive near cold seeps and hot springs, Kuroshio Extension Observatory (AKR, depth = 5503 m) which is south of the Kuroshio Extension recirculation gyre with a high accumulation of plastic debris and Minamitorishima Island (AMN, depth = 5552 m) which is also deep-sea area, but it's far from populated regions. At the same time, a control experiment was conducted at Yokosuka Headquarters (PJM, depth = 2–6 m), a coastal area near the Port of JAMSTEC, serving as a reference site close to big cities and rivers.

The sample sets were deployed on the deep-sea floor. These plastic-degrading microorganisms have been isolated from compost, soil, rivers, and seawater. Researchers have isolated and purified

the degrading enzymes they produce and studied their properties, amino acid sequences, and 3D structures. Few microorganisms that break down PHAs have been found on the deep-sea floor, but none that can degrade other biodegradable plastics. This raises questions about how degradation happens in that environment.

In this study, the decomposition of biodegradable plastics in the deep-sea was investigated for biodegradable polyesters and polysaccharide ester derivatives in addition to PHA, which have been actively studied: they assessed reduction in material thickness, and surface morphological changes at the deep-sea floor, biofilm formation, microbial accumulation, and potential genes that help microbes break down plastics.

Results and discussion

The researchers explore the decomposition of representative biodegradable plastics in the above-described five deep-sea floor areas. Injection-molded samples and films were fitted into specially designed holders and placed on the deep-sea floor to avoid any physical defect. The soil right under the samples was also recovered using a custom-made core for microbiological purposes.

The aim was to generalize the results of this research to global oceans while considering potential regional differences. By surveying the global distribution of microorganisms represented in this study potentially involved in the decomposition of biodegradable plastics it was discovered that Colwellia, linked to the aerobic degradation of PHA, is found in marine sediments globally. Additionally, Agarilytica, also associated with PHA degradation, and Hyphomonas, known for degrading biodegradable polyesters, are widely distributed in various deep ocean regions that contain plastispheres. Given the presence of these microbial communities, it is likely that PHAs and other biodegradable polyesters studied may also degrade in other oceanic areas.

Conclusion

This study shows that biodegradable plastics are decomposed at the deep-sea bed which is the final destination of oceanic waste, at different depths. Another observation made was that specific microorganisms seem to have the capacity to decompose most biodegradable plastics (in particular PHA, biodegradable polyesters, and polysaccharide ester derivatives). The biodegradation rate of these plastics slows down with depth. However, PLLA and non-biodegradable common plastics did not degrade at all, regardless of depth.

Additionally, the deep-sea floor ecosystem contains a large variety of aerobic and anaerobic microorganisms that may have the ability to decompose biodegradable plastics using specific secreted decomposable enzymes, and these microorganisms are usually globally distributed. In the future, microbial biodegradable plastics, that decompose as fast as possible once they are released into the ocean, need to be developed. We should also focus on developing high-performance marine biodegradable plastics, that remain stable during use but activate a biodegradation process once they are released into the ocean, ensuring they break down effectively.

References

[1] Omura, T., Isobe, N., Miura, T., et al. Nature commun. **2024**, 15, 568.
[2] Funabashi, M., Ninomiya, F., Kunioka, M. Int. J. Mol. Sci. **2009**, 10, 3635–3654.
[3] Kasuya, K., Takagi, K., Ishiwatari, S., Yoshida, Y., Doi, Y. Polym. Degrad. Stab. **1998**, 59, 327–332 (1998).

Biodegradácia polystyrénu a jeho vplyv na larvy múčiara obyčajného

Viktória Vasenková

Gymnázium V. Paulinyho-Tótha, Malá hora 3, 036 01 Martin

vasenkovaviktoria@gmail.com

Úvod

V súčasnosti čelí svetová populácia akútnym environmentálnym problémom, medzi ktoré napríklad patrí klimatická zmena, degradácia pôdy a nadmerná produkcia plastového odpadu. Tieto faktory majú výrazný dopad na ekosystémy a vyžadujú si hľadanie efektívnych a udržateľných riešení. V snahe nájsť prírodné alternatívy k riešeniu problému plastového odpadu som sa rozhodla pozorovať múčiara obyčajného (*Tenebrio molitor*), ktorý vykazuje schopnosť rozkladať polystyrén. Múčiar obyčajný predstavuje sľubný model pre environmentálne výskumy zamerané na redukciu plastového odpadu. Tento druh hmyzu je nenáročný na chov, vyžaduje minimum priestoru a nákladov, a navyše sa rýchlo rozmnožuje. Predchádzajúce výskumy naznačujú, že larvy múčiara dokážu biodegradovať plastový odpad. Tento proces ale môže mať negatívny vplyv na ich rast a životné funkcie. Napriek tomu sú larvy múčiara zaujímavým objektom štúdie nielen pre potenciál odbúrať plasty, ale aj ako alternatívny zdroj bielkovín pre potravinársky a krmivársky priemysel.
Cieľom tejto práce je preskúmať vplyv rôzneho podielu polystyrénu v potrave lariev na ich rast, prežitie a schopnosť rozkladať plast.

Experimentálna časť

Prvý experiment je zameraný na pozorovanie vplyvu rôznych pomerov plastovej stravy na rast a prežitie lariev. Vytvorila som tri skupiny, ktoré boli kŕmené 0%, 50% a 100% pomere polystyrénu ku klasickej strave. Každá skupina obsahovala 30 lariev. Všetky pozorované skupiny boli umiestnene do rovnako veľkých plastových nádob. Na pokus som sa snažila vybrať larvy, ktoré boli vizuálne malého vzrastu, aby naše pozorovanie prebiehalo čo najdlhšie bez zakuklenia. Skupiny som pozorovala 42 dní (6 týždňov). Na začiatku a konci experimentu som zmerala ich dĺžku a hmotnosť. Pravidelne som zaznamenávala úmrtnosť. Larvy každé 3 dni dostavali 3 gramy mrkvy.
Prvá skupina bola umiestnená do nádoby, v ktorej bolo 20 gramov ovsených vločiek a 0 gramov polystyrénu. (0 % PS)
Druhá skupina mala 1 gram polystyrénu a 1 gram ovsených vločiek. (50 % PS)
Tretia skupina mala 1 gram polystyrénu. (100 % PS)

Druhý krátky experiment sa zameriava na určenie doby potrebnej na biodegradáciu larvami. Do nádoby som umiestnila 30 lariev a pridala 30 mg polystyrénu. Pravidelne som zaznamenávala úmrtnosť lariev. Každých pár dní som do nádoby pridala malý kúsok jablka ako zdroj vlhkosti.

Výsledky

V prípade prvého experimentu mali larvy kŕmene 0 % PS prírastok hmotnosti 0,10 g a dĺžka sa zväčšila o 2,25 cm. Úmrtnosť prvej skupiny bola 20 %. Larvy kŕmené 50 % PS mali prírastok hmotnosti 0,09 g a dĺžka sa zväčšila o 1,95 cm. Úmrtnosť druhej skupiny bola 43,33 %. Larvy

kŕmené 100 % PS mali prírastok hmotnosti 0,05 g a dĺžka sa zväčšila o 1 cm. Úmrtnosť tretej skupiny bola až 70%. Množstvo trusu, ktorý larvy vyprodukovali sa výrazne odlišovalo. Tento rozdiel bol spôsobený typom stravy, dĺžkou trávenia (polystyrén je náročnejší na trávenie pre larvy a trávia ho dlhšie) a počtom lariev (mortalita v skupinách 50 % PS a 100 % PS bola vyššia).

V druhom experimente bolo zistené, že na biodegradáciu 30 mg polystyrénu larvy potrebovali 10 dní. Počas experimentu bola zaznamenaná úmrtnosť 6 lariev, čo predstavuje 20 % z celkového počtu.

Záver

Vysoká mortalita a pomalší rast lariev pri 100% PS poukazujú na to, že polystyrén nie je optimálnou potravou pre larvy a hoci sú schopné ho tráviť, jeho výživová hodnota je nízka a tráviaci proces je pre larvy náročný. Pre efektívnu biodegradáciu polystyrénu larvami je preto potrebné zabezpečiť rôznorodú stravu. Zmes potravy obsahujúca 50% PS sa ukázala ako vhodnejšia možnosť, ktorá umožňuje larvám degradovať polystyrén s menším negatívnym dopadom na ich rast, vývoj a úmrtnosť.

Larvy múčiara obyčajného dokážu rozkladať malé množstvá polystyrénu, avšak tento proces je pomerne zdĺhavý a má negatívny vplyv na ich zdravie, čo z nich nerobí ideálnu alternatívu v boji proti plastovému odpadu. Výsledky predchádzajúcich pokusov ukázali vysokú úmrtnosť a spomalený rast lariev pri konzumácii polystyrénu. Avšak, najnovšie výskumy naznačujú, že je možné izolovať špecifické baktérie z čriev múčiarov, ktoré sú zodpovedné za rozklad plastov, a tieto baktérie následne využiť na degradáciu plastov mimo tela lariev. Tento prístup by mohol byť efektívnejšou a ekologickejšou metódou na riešenie problému plastového odpadu

Literatúra

[1] Ghaly, A. a Fahad, A. Am. J. Agricul. Biol. Sci. **2009**, 4, 321.
[2] Ji-won, P.; Minjun, K.; Seo-young, K.; Jihye, B.; Tae-Jong, K. Helion **2023**, 9, 3.
[3] Oonincx, D.; Imke, J. M. Plos One **2012**, 7, 3-4.
[4] Ušaková, K.; Kováč, V.; Matis, D. Biológia pre gymnáziá 4, Bratislava: SPN, **2002**. ISBN 80-08-03328-2

Vývoj zelených analytických metód na stanovenie pesticídov v oplachovej vode z technológie spracovania jahôd

Alexandra Moťovská[1], Ján Hrouzek[2], Simona Šebestová[2],Marián Radvanský[1], Agneša Szarka[2], Svetlana Hrouzková[2]

[1]Bilingválne gymnázium C. S. Lewisa, Haanova 28, 851 04 Bratislava
[2]Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

motovskaalexandra@gmail.com

Úvod

Aplikácia pesticídov na poľnohospodárske plodiny prináša množstvo benefitov, vrátane väčšej úrody, eliminácie škodcov a chorôb a vo výsledku možnosť poskytnúť potravu širšej populácii. Pesticídy sú však látky primárne určené na ničenie alebo odstraňovanie škodcov, avšak negatívne ovplyvňovať môžu aj necieľové organizmy, ako sú napríklad ľudia. Rezíduá pesticídov, ktoré zostávajú ako súčasť potravín, môžu mať krátkodobé alebo dlhodobé negatívne účinky na zdravie ľudí a predovšetkým detí, ktoré sú najzraniteľnejšie [1].

Extrakčný postup QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (Rýchla, Jednoduchá, Lacná, Účinná, Robustná a Bezpečná)) [2] bol pôvodne vyvinutý na analýzu veterinárnych liečiv, ale čoskoro sa začal používať aj na extrakciu pesticídov z ovocia a zeleniny. Tento postup sa skladá z dvoch krokov: extrakcia kvapalina-kvapalina a prečistenie extraktu disperznou extrakciou tuhou fázou. Výhody, ktoré vyplývajú aj z názvu, sú v súlade s princípmi zelenej analytickej chémie [3].

Práca sa bude venovať vývoju a testovaniu relevantných parametrov ovplyvňujúcich extrakciu boskalidu a pyraklostrobínu z oplachovej vody z technológie spracovania jahôd pri výrobe detskej výživy a následné čistenie extraktu za účelom dosiahnutia optimálnej výťažnosti procesu extrakcie.

Experimentálna časť

Vzorka jahôd bola získaná samozberom na poli v Rajke, Maďarsko. Po doručení vzorky do laboratória boli jahody zbavené zelených listov, opláchnuté vodou a uchovávané v mrazničke pri –20 °C až po analýzu, kedy boli rozmrazené ambientným vzduchom. Vzorka jahôd bola umytá v približne 40-50 ml deionizovanej vody. Do 50 ml centrifúgačnej skúmavky sa pipetovalo 9,9 ml oplachovej vody z jahody. Pridalo sa 0,1 ml zmesi pesticídov boskalidu a pyraklostrobínu tak, aby výsledná koncentrácia pesticídov bola 0,2 ng/µl. Následne sa k fortifikovanej oplachovej vode pridalo 10 ml acetonitrilu, privážilo sa 1 g NaCl a 4 g $MgSO_4$. Takáto zmes sa 1 minútu trepala pomocou vortexu a po dobu 2 min bola odstredená na centrifúge. Po odseparovaní vodnej a acetonitrilovej fázy sa pipetovali 4 mL acetonitrilového extraktu do 15 mL centrifugačnej skúmavky, kam sa pridalo 600 mg $MgSO_4$ a 100 mg PSA (primárny-sekundárny amín). Zmes sa po dobu 1 minúty pretrepala pomocou vortexu a po dobu 2 minút sa odstredila na centrifúge. Časť výsledného extraktu sa pipetovala do vialky na GC-MS analýzu. Paralelne sa vykonal aj slepý pokus bez kontaminácie oplachovej vody, z ktorého sa pripravil matricový štandard pridaním zmesi pesticídov tak, aby výsledný roztok mal koncentráciu pesticídov 0,2 ng/µl. Analyzovali sa aj extrakty po pridaní

ochranných látok D-sorbitol a γ-laktón kyseliny L-gulónovej v celkovom množstve 20 mg [4]. Tiež sa urobili rovnaké extrakcie, kde sa namiesto oplachovej vody použila deionizovaná voda.

Získané extrakty sa analyzovali GC-MS metódou. Plynový chromatograf 8890 bol vybavený multimódovým dávkovačom. Látky sa separovali v dvoch za sebou zaradených kolónach HP-5MS UI s rozmermi 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Medzi kolónami bola spojka Purged Ultimate Union, ktorá sa používala na prečistenie kolóny spätným tokom. Na detekciu sa využíval hmotnostný spektrometer 5977C, ktorý pracoval v móde SIM (záznam vybraných iónov).

Výsledky a diskusia

Práca sa zameriavala na preskúmanie možnosti extrakcie pesticídov z oplachovej vody po umytí jahôd počas technológie spracovania jahôd. Aplikoval sa postup QuEChERS. Porovnali sa extrakcie pesticídov z oplachovej vody a z deionizovanej vody. Hodnoty výťažností extrakcie boli v rozsahu od 61 do 142 %. Vyskúšalo sa použitie látok na ochranu analytov (protektantov). Pri použití takýchto látok boli hodnoty výťažností extrakcie okolo 108 % pre extrakciu z oplachovej vody a okolo 105 % pre extrakciu z deionizovanej vody. Zároveň vďaka použitiu protektantov sa zaznamenal signál pesticídov aj v štandarde boskalidu a pyraklostrobínu pripravenom v acetonitrile a vypočítali sa matricové faktory a zhodnotili sa matricové efekty prítomné pri extrakcii pesticídov z deionizovanej vody a z oplachovej vody. Pozoroval sa mierny matricový efekt pri extrakcii pesticídov z deionizovanej vody a pri extrakcii z oplachovej vody bol matricový efekt zanedbateľný.

Záver

Predložená práca sa venovala extrakcii pesticídov z oplachovej vody po umytí jahôd. Práca demonštruje rozdiel medzi analýzou extraktov obsahujúcich látky na ochranu analytov a extraktov, v ktorých tieto látky nie sú prítomné. Získali sa vyhovujúce výťažnosti extrakcie pesticídov z oplachovej vody a zhodnotili sa matricové efekty ovplyvňujúce extrakciu. Ďalší výskum sa bude zaoberať extrakciou pesticídov z rôznych produktov získaných počas technologického postupu spracovania jahôd.

Poďakovanie
Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. SK-SRB-23-0020 a Programom na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov (Greener).

Literatúra

[1] Isci, G.; Golde, O.; Kabak, B. J. Food Compos. Anal. **2025**, 137, 106870.

[2] Anastassiades, M.; Lehotay, S. J.; Stajnbaher, D.; Schenck, F. J. J. AOAC Int. **2003**, 86(2), 412-31.

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

[4] Kirchner, M.; Húšková, R.; Matisová, E.; Mocák, J. J. Chromatogr. A. **2008**, 1186(1-2), 271-280.

Stanovenie zložiek v zubných pastách

Valéria Kunková, Barbora Grznárová

Stredná odborná škola Nováky, Rastislavova 332, 972 71 Nováky

valeriakunkova@gmail.com, grznarova.barbora@gmail.com

Cieľom práce bolo stanovenie zložiek v zubných pastách. Čiastkový cieľ bol dôkaz inhibičného účinku zubnej pasty meraním inhibičnej zóny v blízkosti vzorky zubnej pasty. Bežne používané zubné pasty obsahujú prírodné látky, väčšinou sekundárne metabolity rastlín, s antibakteriálnymi, antifungicídnymi a hojivými účinkami. Na zisťovanie účinku inhibície sme odoberali vzorky baktérii ústnej dutiny zo zubného povlaku a inokulum sme naniesli sériou čiar na krvný agar v Petriho miskách. Tie sme kultivovali 48 hodín v termostate pri teplote 37 °C. Po vypestovaní izolovaných kolónii baktérií na krvnom agare so vzorkou zubnej pasty sme namerali a zdokumentovali inhibičnú zónu. Dokázali sme tak význam pravidelného používania zubnej pasty pri prevencii vzniku zubných kazov, zápalov ústnej dutiny a zabráneniu premnoženia baktérií.

V každej bežnej zubnej paste sa nachádza uhličitan vápenatý, ktorý ma abrazívnu funkciu. Abrazíva majú v zubných pastách pomáhať odstraňovať povrchové škvrny a nečistoty na našich zuboch. Mali by mať tvrdosť nižšiu, ako je zubná sklovina z dôvodu, aby sa nepoškodila. Uhličitan vápenatý sme stanovovali chelatometrickou metódou. Chelatometria je komplexotvorná metóda, pretože je založená na komplexotvorných reakciách. Stanovujú sa kovy a oxidačnými číslami II, III, IV, kovy s oxidačným číslom I, čo sú alkalické kovy nejde stanoviť. Odmerným roztokom pre chelatometriu je najčastejšie chelatón 3 (disodná soľ kyseliny etyléndiaminotetraoctovej), ako odmerný roztok sa používa $CaCO_3$. Niektoré zubné pasty mali podľa stanovenia väčší percentuálny obsah uhličitanu vápenatého, ako bolo uvedené v zložení od výrobcu.

Ďalšími metódami boli meranie pH zubných pást a dôkaz prítomnosti xantánovejgumy. Hodnota pH zubných pást sa merala pomocou pH papierikov a digitálneho pH metra. Reakciou zubnej pasty s etanolom sme zisťovali prítomnosť xantánovejgumy. Etanol náhle reagoval so zubnou pastou a odpudil ostatné zložky zubnej pasty a tým sa dokázala prítomnosť xantánovejgumy. Xantánováguma sa využíva ako zahusťovadlo, ale aj spojivo či stabilizátor.

Aby zubné pasty boli atraktívne pre spotrebiteľov po senzorickej stránke, pridávajú sa do nich aromatické látky. Úlohou aromatických látok je poskytnúť príjemnú chuť a svieži pocit v ústach, ktorý by mal byť relatívne dlhotrvajúci. Do zubných pást sa buď pridávajú umelé dochucovadlá alebo prírodné arómy. Mali by pôsobiť antibakteriálne. Ako prírodné arómy sa väčšinou využíva mäta pieporná, esenciálny olej z klinčeka, eukalyptus, mentol, škorica či výťažok z ovocia. Aromatické látky sme stanovovali zmyslovými orgánmi, a to chuťou a čuchom. Odobrali sme 0,25 g pasty na dve Petriho misky. Misku s číslom 1 sme vložili do tmavej miestnosti a misku číslo 2 na poličku, kde bolo svetlo. Pri pozorovaní každý týždeň sme zistili, že zubné pasty svoju vôňu a farbu nemenia. Jediná zmena bola v textúre, a to tým, že zubné pasty stvrdli.

Literatúra

[1] Ing. Silvia Loffayová. Biotechnológia 1 pre chemické študijné odbory, 2012.
[2] Jiři Zahradnický a kolektív, Mikrobiológia a epidemiológia II laboratórne cvičenia pre stredné zdravotnícke školy.

Charakteristika a význam aminokyselín pre biologické procesy a ich využitie

Eva Žilková

Gymnázium F. Švantnera, Bernolákova 9, 968 01 Nová Baňa

911zilkova@gmail.com

Úvod

V súčasnosti je redukcia telesnej hmotnosti a udržanie optimálneho zdravia prioritou v oblasti osobnej starostlivosti, no často chýba čas a priestor na ich dosiahnutie. Cieľom tejto štúdie je preskúmať účinky aminokyselín a sójového proteínu na fyziologické parametre u mužov a žien v súvislosti so znižovaním telesnej hmotnosti, a to bez zvýšenia fyzickej námahy alebo potreby kalorického deficitu. Hlavným cieľom je odhaliť priamu spojitosť medzi aminokyselinami a procesom chudnutia.

Experimentálna časť

Štúdia zahŕňala dvoch účastníkov: mužský subjekt (SMP), 44-ročný, s počiatočnou hmotnosťou 145 kg, a ženský subjekt (SŽP), 45-ročný, s počiatočnou hmotnosťou 65,2 kg. Subjekty užívali komerčný výživový produkt obsahujúci sójový proteín a pridané aminokyseliny (leucín, izoleucín) počas štyroch týždňov bez zmeny v strave alebo zvýšenia fyzickej aktivity, pričom kalorický príjem zostal rovnaký ako pred štúdiou. Telesná hmotnosť a obvody v kľúčových oblastiach tela (ruka, krk, hrudník, pás, brucho, boky, stehná a lýtka) boli merané raz týždenne pred konzumáciou jedla alebo tekutín.

Výsledky a diskusia

U SMP došlo k poklesu telesnej hmotnosti o 7 kg, pričom najvýraznejší úbytok nastal v prvom týždni užívania produktu (3,3 kg). BMI sa znížilo z 37,0 na 35,2, čo predstavuje prechod z druhého stupňa obezity na hranicu s prvým stupňom. Najvýraznejšie zníženie obvodov bolo zaznamenané v oblasti pása, brucha a hrudníka, čo naznačuje efektívnu redukciu tukového tkaniva bez zníženia svalovej hmoty, čo dokazuje absencia zmien v obvodoch rúk a krku.

U SŽP bol celkový úbytok telesnej hmotnosti 2,4 kg, pričom najväčší pokles bol zaznamenaný v druhom týždni (0,8 kg). BMI kleslo z 29,4 na 28,3, čo naznačuje pokles v kategórii nadváhy. Najväčšie zmeny v obvodoch boli v oblasti pása a bokov, pričom oblasti hrudníka a lýtok zostali bez výrazných zmien.

Počas štúdie boli merané ketónové telieska z moču pomocou ketoprúžkov, s nameranými hodnotami 1,5-3,0 mmol/l, ktoré zodpovedanú stavu ketózy. Hlbšia analýza ukázala, že tieto zmeny súvisia s procesom ketogenézy. Ketónové telieska, vznikajúce pri rozklade mastných kyselín a metabolizme ketogénnych a gluko-ketogénnych aminokyselín obsiahnutých v sójovom proteíne, poskytujú alternatívny zdroj energie pre bunky, najmä pre mozog a svaly. V stave ketózy, keď hladina ketónov v krvi stúpa, sa organizmus viac spolieha na tuky ako zdroj energie. Pri metabolizácii tukov vzniká acetyl-CoA, prekurzor ketónových teliesok, čo vytvára metabolický kruh vedúci k trvalému spaľovaniu tukov a podporuje proces chudnutia bez potreby fyzickej záťaže a kalorického deficitu.

Záver

Táto štúdia naznačuje, že aminokyseliny sú účinným prostriedkom na podporu chudnutia u mužov aj žien, pričom ich účinnosť môže byť ovplyvnená pohlavím, biologickými faktormi a počiatočnou telesnou hmotnosťou. Výsledky jednoznačne naznačujú, že pridané aminokyseliny a sójový proteín, metabolizujúci sa na jednotlivé aminokyseliny a ďalej na acetyl-CoA, sú hlavným dôvodom poklesu telesnej hmotnosti u sledovaných subjektov.

Literatúra

[1] Berg, J., et al. *Biochemistry*. 8. vyd. USA: W. H. Freeman and Company, 2015. 800-824s. ISBN 978-1-4641-2610-9.
[2] Ling, Z., et al. Amino acid metabolism in health and disease. In: *Signal Transduction* and Targeted Therapy [online]. 2023, roč. 8, č. 1, s. 1-32. [cit. 31. 03. 2024]. Dostupné na internete: https://doi.org/10.1038/s41392-023-01569-3
[3] Lipid Metabolism | Anatomy and Physiology II. In: *Lumenlearning.com* [online]. 2020. [cit. 31. 03. 2024]. Dostupné na internete: https://courses.lumenlearning.com/suny-ap2/chapter/lipid-metabolism.

Antibakteriálna a antibiofilmová aktivita šalvie lekárskej

Gabriel Onduš

Gymnázium, Grösslingová 18, 811 09 Bratislava

gabriel.ondus@gmail.com

Úvod

Bakteriálne infekcie sú veľkou hrozbou pre zdravie a je neustála potreba pre výskum nových antibakteriálnych látok. Bakteriálne kmene *Staphylococcus aureus* a *Streptococcus agalactiae* sú oportunistické patogény, z ktorých mnohé dokážu tvoriť biofilmy. Nakoľko sú biofilmy odolné voči obranným mechanizmom hostiteľa a aj antibiotickej liečbe, mnohé sú považované za jednu z príčin ťažko liečiteľných chronických rán a infekcií. V minulom výskume sme sa zamerali na stanovenie antibakteriálnej a antioxidačnej aktivity vybraných rastlinných extraktov, pričom etanolový extrakt šalvie lekárskej, ktorá je známa svojím širokým využitím v liečbe najrôznejších ochorení, vykazoval najlepšie výsledky. Práve preto sme sa v našom výskume rozhodli stanoviť antibakteriálnu a antibiofilmovú aktivitu 70 % a 96 % etanolových extraktov z čerstvých listov a esenciálneho oleja (EO) šalvie lekárskej (kód produktu EON077) [1, 3].

Experimentálna časť

Maceráciou, po dobu 12 dní sme pripravili dva rôzne extrakty z čerstvých listov š. lekárskej v 70 % a 96 % etanole. Antibakteriálnu aktivitu sme stanovili *in vitro* kvapkovým "drop" testom voči *S. aureus* CCM4223 a dvom kmeňom *S. agalactiae* CCM6187, KMB-534. Zároveň sme pomocou tenkovrstvovej chromatografie (TLC) analyzovali zložky použitých rastlinných extraktov a EO a pomocou biochromatografickej analýzy stanovili hodnotu retenčného faktora (Rf) biologicky aktívnych látok voči *S. aureus* CCM4223. Antibiofilmovú aktivitu sme stanovili *in vitro* v mikroplatničkách voči *S. aureus* [1, 2].

Výsledky a diskusia

Oba testované extrakty a EO vykazovali antibakteriálnu aktivitu voči všetkým testovaným bakteriálnym kmeňom, pričom 70 % etanolový extrakt dosahoval najvyššiu aktivitu. Identifikovali sme hodnoty Rf účinnej látky v každom z extraktov, ktorá sa pohybovala Rf: 0,90-0,97. Testované extrakty a EO inhibovali tvorbu biofilmu, až o 89 %, no u žiadnej analyzovanej rastlinnej zložky sa nám nepodarilo jednoznačne preukázať schopnosť narušiť biofilm a usmrtiť (eradikovať) testovaný kmeň tvoriaci biofilm.

Záver

Potenciál využitia obdobných extraktov, respektíve konkrétnych účinných látok je pomerne veľký, no extrakcia a účinná identifikácia si vyžadujú optimalizáciu v budúcom výskume.

Poďakovanie
Ďakujem ústavu molekulárnej biológie SAV, menovite RNDr. Lucii Bocánovej, PhD., za pomoc, cenné rady a zázemie na realizáciu projektu. Táto práca vznikla s podporou VEGA 2/0079/22.

Literatúra

[1] Alam, K.; Al Farraj, D. A.; Mah-e-Fatima, S.; et al., J. Infec. Public Health, **2020**, 13, 1734-1741.
[2] Bocanova, L.; Psenko, M.; Barák, I., J. Biotechnol. 2022, 359, 48-58 .
[3] Bitwell, C., Indra, S. S.; Luke, C., Kakoma, M. K.; Sci. African, 19, e01585.

Opotrebenie a degradácia gumárskych zmesí s aplikovanou biopolymérnou zložkou

Rastislav Kulich[1], Michaela Džuganová[2], Andrea Kvasničáková[2], Ján Kruželák[2]

[1]Piaristické gymnázium J. Braneckého, Palackého 4, 912 50 Trenčín
[2]Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

rastislav.kulich@petalmail.com

Odieranie pneumatík vozidiel počas jazdy spôsobuje ich opotrebovávanie. Oddeľujú sa z nich mikročastice, ktoré sa stanú súčasťou životného prostredia, kde sú vystavené rôznym fyzikálnym vplyvom (meniaca sa teplota, UV žiarenie, vlhkosť, atď). Vietor alebo dažďová voda ich môže presunúť nielen na okraj cesty, ale aj na miesta vzdialené vozovke, kde sa k degradačným procesom môžu pridať aj mikroorganizmy. Oddelené častice sa všeobecne označujú ako TWP (z ang. tyre wear particles). Majú veľkosť v priemere od 10-100 µm. Kvôli ich chemickému zloženiu sú priamym rastúcim ohrozením životného prostredia a nepriamo aj zdravia človeka, pričom vzhľadom na zvyšujúcu sa spotrebu pneumatík sa riziko ich negatívneho vplyvu zvyšuje [1,2].

Plášte pneumatík, ale aj iné gumárske výrobky sú komplikované kompozitné systémy, ktoré okrem samotných kaučukov obsahujú aj mnohé iné zložky, ako sú plnivá, antidegradanty, zložky vulkanizačných systémov, zmäkčovadlá, adhézne činidlá, spracovateľské aditíva a iné prísady, ktoré môžu byť v pôvodnej, alebo chemicky pozmenenej forme v kaučukovej matrici rozpustené, dispergované, fyzikálne, prípadne chemicky naviazané na reťazce kaučukov. Okrem toho sú súčasťou mnohých výrobkov aj výstužné materiály textilného, či kovového charakteru. Analýza opotrebovaných mikročastíc z pneumatík a gumárskych produktov je veľmi dôležitá, najmä vzhľadom k potenciálnemu riziku vplyvu jednotlivých zložiek na životné prostredie [3]. Dôležité je najmä uvoľňovanie, vplyv jednotlivých zložiek mikročastíc na ekosystém a ich následná degradácia.

Z dôvodu rôznorodosti zloženia gumárskych systémov využívaných pri výrobe gumárskych produktov, ich negatívnemu vplyvu na životné prostredie, či ťažkej odbúrateľnosti, je snaha implementovať do gumárskych zmesí zložky na báze biologicky odbúrateľných polymérov. [3] K takým zložkám patrí lignín a jeho deriváty. Cieľom aplikácie biopolymérov do gumárskych zmesí je príprava materiálov s vyššou pridanou hodnotou, vyššou ekologickou a ekonomickou hodnotou. Snahou je znížiť uhlíkovú stopu, negatívny dopad na životné prostredie a v konečnom dôsledku aj na ľudské zdravie.

V rámci práce budú pripravené vzorové gumárenské zmesi, v ktorých bude časť zmesi nahradená lignínom. Skúmané bude opotrebovávanie pripravených gumových produktov a ich vplyv na životné prostredie.

Poďakovanie
Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja Slovenskej republiky, číslo projektu APVV-22-0011 a výzvou pre doktorandov a mladých výskumných pracovníkov STU na naštartovanie výskumnej kariéry (Grant 23-04-12-A).

Literatúra

[1] Medalia A. I., Kraus G.: Reinforcement of elastomers by particulate fillers. in 'Science and technology of rub- ber' (eds.: Mark J. E., Erman B., Eirich F. R.) Academic Press, San Diego, 387–418 (1994).
[2] Wang M-J., Morris M.: Rubber reinforcement with particulate fillers. Hanser, Munich (2021).
[3] Džuganová M., Stoček R., Pöschl M., Kruželák J., Kvasničáková A., Hronkovič J., Preťo J. Express Polymer Letters, **18**, 1277-1290 (2024).

Štúdium fotoindukovaných procesov fotokatalyzátorov modifikovaných oxidom grafénu

Katarína Minarovská[1], Zuzana Dyrčíková[2], Dana Dvoranová[2]

[1]Gymnázium I. Kupca, Komenského 13, 920 01 Hlohovec
[2]Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

katarinaminarovska10@gmail.com

Výrok rumunského básnika Valeria Butulescu *„Technický pokrok nám zabezpečuje čoraz dokonalejšiu smrť.“* stojí určite za zamyslenie. Nezodpovedné využívanie technických vymožeností spôsobuje narastajúce globálne znečisťovanie. Jednou z kľúčových oblastí je znečisťovanie ovzdušia najmä oxidmi dusíka (NOx). Zdrojom týchto plynov sú nielen prírodné procesy ako sopečná činnosť či rozklad organických látok, ako aj činnosti vytvorené človekom, napríklad výfukové plyny, či spaľovanie fosílnych palív v elektrárňach. Podieľajú sa na poškodzovaní ozónovej vrstvy, tvorbe kyslých dažďov a smogu i globálnom otepľovaní. Okrem toho, pre ľudí tvoria výrazné riziko zhoršenia zdravotného stavu ako je ťažký zápal priedušiek alebo pľúc, rôzne dýchacie problémy či precitlivená odpoveď organizmu na alergény. Z týchto dôvodov sa v poslednom čase študujú a vyvíjajú metódy, ktoré by boli vhodné na odstraňovanie oxidov dusíka z atmosféry. Sľubnou metódou sa javí fotokatalytická oxidácia s využitím slnečného žiarenia, ktorá zároveň nezaťažuje životné prostredie. Problematické je však nájsť katalyzátor, ktorý by bol dostatočne aktívny v tejto oblasti žiarenia. V súčasnosti sa výskum orientuje na oxid titaničitý upravený grafénom alebo oxidom grafénu, ktorý by uvedené požiadavky mal spĺňať. V rámci nášho štúdia sme sa zamerali na štúdium fotokatalytickej aktivity kompozitných fotokatalyzátorov oxidu titaničitého modifikovaných oxidom grafénu pomocou elektrónovej paramagnetickej rezonančnej (EPR) spektroskopie využitím techniky spinových lapačov, oxidácie stéricky chránených amínov a fotoindukovanej redukcie [1-4].

Študované látky – oxid titaničitý vo forme nanorúrok modifikovaný oxidom grafénu s hmotnostným podielom 0,1 až 1,0 % – boli pripravené hydrotermálnou metódou v pracovnej skupine Dr. Christosa Trapalisa z Ústavu nanovied a nanotechnológií, NCSR Demokritos (Atény, Grécko). Pomocou techniky spinových lapačov využitím spinového lapača 5,5-dimetyl-1-pyrolín N-oxidu a oxidáciou stéricky chránených amínov vo vodných suspenziách UVA žiarením sme potvrdili oxidačné vlastnosti študovaných fotokatalyzátorov, dochádzalo k efektívnej tvorbe reaktívnych foriem kyslíka. Redukčné vlastnosti sme otestovali pomocou fotoindukovaného prenosu elektrónu – fotoindukovanej jednoelektrónovej redukcie. Jednou z metód, ktorá sa veľmi často využíva, spočíva v sledovaní zániku semi-stabilného radikálového katiónu 2,2'-azinobis-(3-etylbenzotiazolín-6-sulfonátu) amónneho na jeho diamagnetickú materskú molekulu, druhou metódou je redukcia diamagnetického metylviologénu na jeho radikálový katión. Oboma metódami sme potvrdili efektívny prenos fotoindukovaného elektrónu. Na základe doteraz získaných výsledkov môžeme poukázať, že prítomnosť oxidu grafénu ovplyvňuje fotokatalytické vlastnosti študovaných materiálov.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou grantu Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, výskumu, vývoja a mládeže Slovenskej republiky (VEGA 1/0422/24).

Literatúra

[1] Trapalis, A.; Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; et al, Appl. Catal. B Environ. **2016**, 180, 637-647.

[2] Dvoranová, D., Czikhardtová, K. 2022. EPR spektroskopia v 21. storočí. In Desať odtieňov chémie. Bratislava: STU, 2022, ISBN 978-80-8208-082-0, p. 123-140.

[3] Barbieriková, Z.; Dvoranová, D.; Brezová, V.; Materials Science in Photocatalysis 2021, Elsevier, (Eds. García-López, E. I., Palmisano, L.; p. 125-138, ISBN 9780128218594.ISBN: 978-0-12-821859-4

[4] Dyrčíková Z. Fotokatalyzátory modifikované oxidom grafénu. Bakalárska práca. 2020. Slovenská technická univerzita v Bratislave.

Sledovanie rozvoja bunkovej kultúry fibroblastov

Šimon Bezák[1], Zuzana Košútová[2], Ida Vašková[2]

[1]Spojená škola, Tilgnerova 14, 841 05 Bratislava
[2]Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

simonko.bezak@gmail.com

Bunkové kultúry slúžia na testovanie nových materiálov, aditív alebo liečiv potenciálne využiteľných pre medicínske aplikácie. Na základe hodnotenia vplyvu testovanej látky na bunkové kultúry, t. j. napríklad na morfológiu buniek, ich viabilitu a schopnosť proliferovať, sa rozhoduje o vhodnosti testovanej látky pre uplatnenie v medicínskej oblasti. Viabilita a proliferácia sú parametre kvantifikujúce bunkový rast. **Viabilitu (životaschopnosť) bunky** možno definovať ako čas trvania – existencie bunky. **Proliferácia (delenie) bunky** je proces, pri ktorom sa materská bunka rozdelí na dve dcérske bunky (pri delení somatických buniek) resp. na štyri (pri delení pohlavných buniek). Sledovanie bunkovej proliferácie patrí medzi základné parametre mnohých *in vitro* a *in vivo* experimentov, pri ktorých sa testuje napríklad aktivita rastových faktorov, potenciálnych liečiv, toxicita látok alebo cytostatický potenciál protinádorovej látky. [1]

V rámci projektu bol sledovaný rozvoj bunkovej kultúry ľudských gingiválnych fibroblastov v prítomnosti matrice na báze **kyseliny polymliečnej**. Bunky boli izolované z bukálnej sliznice dospelého jedinca.

Obr. 1 Ľudské gingiválne fibroblasty v inverznom biologickom mikroskope (10x zväčšenie).

Morfológia buniek bola skúmaná pomocou inverzného biologického mikroskopu *MBL 3200 od Krüss Optical s kamerovým systémom Video Eypiece VOPC 93,* pripojeného na počítač. Počty buniek boli stanovené pomocou Bürkerovej počítacej komôrky. Manipulácia s bunkovou kultúrou bola uskutočňovaná v sterilnom prostredí *laminárneho boxu* s vertikálnym prúdením vzduchu TR. 1, LN 120 a vhodné prostredie pre jej rozvoj zabezpečoval CO_2 *inkubátor* (37°C, 6% CO_2 atmosféra). Modelová matrica na báze **kyseliny polymliečnej** bola pripravená na spracovateľských zariadeniach pre polymérne materiály nachádzajúcich sa na Oddelení plastov, kaučuku a vlákien, FCHPT STU. Konkrétne bol použitý dvojzávitovkový extrúder od firmy *Labtech* a dolnotlakový hydraulický lis *FONTUNE*.

Kyselina polymliečna (PLA) je biodegradovateľný polyester. Najbežnejším spôsobom prípravy vysokomolekulovej PLA je polymerizácia laktidu (cyklický dimér kyseliny mliečnej) s otvorením kruhu za prítomnosti katalyzátora. Syntéza sa uskutočňuje v troch krokoch: polykondenzácia kyseliny mliečnej za vzniku nízkomolekulovej PLA, depolymerizácia PLA za vzniku laktidu, katalytická polymerizácia s otvorením laktidového kruhu za vzniku vysokomolekulového produktu. [2] PLA je semi-kryštalický alebo amorfný polymér, ktorý

podlieha biodegradácii cez viacstupňový mechanizmus, ktorý zahŕňa chemické a mikrobiálne procesy. Degradácia PLA prebieha najmä prostredníctvom alkalickej a enzymatickej hydrolýzy, ktorá spôsobuje štiepenie esterových väzieb [3, 4]. Esterové väzby v polymérnych reťazcoch PLA sa rozkladajú, čo vedie k tvorbe karboxylových kyselín a alkoholov ako produktov degradácie. Kratšie jednotky PLA sa následne stávajú substrátmi pre mikroorganizmy, ktoré ich ďalej degradujú pomocou extracelulárnych a vnútrobunkových enzýmov [5]. Proces degradácie PLA prebieha za aeróbnych aj anaeróbnych podmienok [6]. Pôdne mikroorganizmy, ako aktinomycéty, baktérie a huby, sú kľúčové pre efektívnu degradáciu PLA. Aj keď je PLA biodegradovateľný, jeho pomalá rýchlosť degradácie je spôsobená jeho tuhým hlavným reťazcom a prítomnosťou metylových skupín na bočných reťazcoch [7]. Degradáciu ovplyvňujú napríklad teplota a vlhkosť, chemické parametre PLA ako molekulová hmotnosť a zloženie. *In vivo* je PLA taktiež degradovaná enzymaticky katalyzovanou hydrolýzou esterových väzieb za vzniku oligomérov. PLA a jej kopolyméry sa používajú vo farmaceutickom priemysle na výrobu implantátov, ortopedických zariadení, chirurgických nití, pri liečení rán po extrakcii zubov a prevencii pooperačných adhézií, či nosičov liečiv.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou projektov APVV-20-0256, APVV-23-0221.

Literatúra
[1] S. Jantová, Viabilita, proliferácia a smrť buniek kultivovaných v in vitro podmienkach, Nakladateľstvo STU, 2014, ISBN 978-80-227-4206-1.
[2] K. Hamad, M. Kaseem, H.W. Yang, F. Der2, Y. G. Ko, eXPRESS Polyme. Lett. 9 (2015) 435–455.
[3] L. Cui, X. Wang, G. Szarka, N. Hegyesi, Y. Wang, X. Sui, B. Pukánszky, Int. J. Biol. Macromol. 209 (2022) 1703–1709.
[4] A.N. Mistry, B. Kachenchart, A. Wongthanaroj, A. Somwangthanaroj, E. Luepromchai, Polym. Degrad. Stab. 202 (2022) art. No. 110051.
[5] W. Ali, H. Ali, S. Gillani, P. Zinck, S. Souissi, Environ. Chem. Lett. 213 (2023) 1761–1786.
[6] M. Zaborowska, K. Bernat, B. Pszczółkowski, A. Cydzik-Kwiatkowska, D. Kulikowska, I. Wojnowska-Baryła, Waste Manag. 155 (2023) 40–52.
[7] M.A. Elsawy, K.H. Kim, J.W. Park, A. Renew. Sustain. Energy Rev. 79 (2017) 1346–1352.

Vplyv biopolymérov na ľudské fibroblasty

Natália Matkovičová[1], Sára Vach Agócsová[2], Ida Vašková[2]

[1]Gymnázium Nové Zámky, M. R. Štefánika 16, 940 61 Nové Zámky
[2]Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

matkovicovanaty@gmail.com

Biodegradovateľné polyméry z obnoviteľných zdrojov surovín predstavujú ekologickú alternatívu klasických polymérov, ktoré v súčasnosti predstavujú významný ekologický problém. Biopolyméry sú však okrem tradičných aplikácií plastov napr. v obalovom priemysle využiteľné aj v špeciálnych medicínskych aplikáciách. Je možné ich využiť napríklad na výrobu matríc pre tkanivové inžinierstvo, ktoré slúžia ako lešenie, na ktoré sa *in vitro* zachytia bunky pacienta.

Vznik vedného odboru s názvom **Tkanivové inžinierstvo** sa oficiálne datuje od roku 1995, kedy bolo definované ako *„vývoj biologických náhrad pre implantáciu do tela a/alebo podporenie regenerácie tkanív a rekonštrukcie za účelom náhrady, obnovy, záchrany alebo zlepšenia ich funkcie“* [1]. **Matrice** pre tkanivové inžinierstvo sú komponované na princípe využitia biomateriálov. Biomateriál je definovaný ako syntetický materiál, ktorý nahrádza alebo obnovuje funkciu nového tkaniva. Používa sa ako dočasný mechanický substrát, ktorý dostatočne odoláva tlakom okolitých tkanív *in vivo* až do vytvorenia mechanicky odolného tkaniva [2].

V rámci tejto práce bola pripravená vzorka biopolymérnej zmesi na báze **polyhydroxybutyrátu** (PHB), ktorá bola následne testovaná vzhľadom na jej vplyv na schopnosť bunkovej kultúry fibroblastov proliferovať v jej prítomnosti. Zároveň bola študovaná aj **morfológia buniek** s použitím inverzného biologického mikroskopu *MBL 3200 od Krüss Optical s kamerovým systémom Video Eypiece VOPC 93,* pripojeného na počítač. Počty buniek boli určené pomocou Bürkerovej počítacej komôrky. Pre zabezpečenie sterilného prostredia nevyhnutného pre prácu s bunkovými kultúrami bol využitý laminárny box s vertikálnym prúdením vzduchu *TR. 1, LN 120*, a vhodné prostredie pre kultiváciu buniek bolo zabezpečené pomocou *CO_2 inkubátora* (37°C, 6% CO_2 atmosféra).

Matrica bola pripravená pripravená na spracovateľských zariadeniach pre polymérne materiály nachádzajúcich sa na Oddelení plastov, kaučuku a vlákien, FCHPT STU. Konkrétne bol použitý dvojzávitovkový extrúder od firmy *Labtech* a dolnotlakový hydraulický lis *FONTUNE*.

Bunková kultúra (cell culture) predstavuje populáciu buniek, ktorá rastie mimo organizmu *(in vitro)* a nie je organizovaná ako tkanivo. [3] V rámci experimentu bola použitá ako biologický model bunková kultúra ľudských gingiválnych fibroblastov izolovaných z bukálnej sliznice dospelého jedinca.

Obr. 1 Biologický model – ľudské gingiválne fibroblasty (10x zväčšenie) a laminárny box na manipuláciu s bunkami v sterilnom prostredí.

Polyhydroxybutyrát patrí medzi polyhydroxyalkanoáty (PHA). V rokoch 1923 až 1927 bol vysokomolekulový PHB objavený Lemoignem. Objavil ho ako produkt biosyntézy určitých druhov baktérií. Vysokomolekulový PHB je lineárny semikryštalický polymér [4]. Bakteriálny polyhydroxybutyrát je termoplastický polyester s izotaktickou štruktúrou. Je značne kryštalický, pretože všetky chirálne uhlíky v molekule majú konfiguráciu D. Vysoká kryštalinita (55-80%) spôsobuje krehkosť a tuhosť materiálu. PHB má výbornú biologickú znášanlivosť, preto sa môže používať v oblasti dentálnych, ortopedických a tvárových náhrad, hernioplastiky a chirurgie kože. Vyrába sa z neho mnoho zdravotníckych pomôcok, napríklad vstrebateľný chirurgický šijací materiál, biologicky odbúrateľné skrutky a doštičky na fixáciu chrupaviek a kostí, biologicky rozložiteľné membrány na liečbu paradontózy, chirurgické sieťoviny s vrstvou PHB používané pri hernioplastike a rôzne iné náplasti na rany. [5]

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou projektov APVV-20-0256, APVV-23-0221.

Literatúra

[1] F.M.P. Tonelli, N. de Cássia Oliveira Paiva, R.V.B. de Medeiros, et al., Tissue Engineering. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. Elsevier 2017, 315-324.
[2] B.S. Kim, C.E. Baez, A. Atala, World J. Urol. 18 (2000) 2.
[3] S. Jantová, D. Bakoš, Bunkové kultúry a tkanivové inžinierstvo, Nakladateľstvo STU, 2009, ISBN 978-80-227-3204-8.
[4] G. Miková, I. Chodák, Chem. Listy 100 (2006) 1075−1083.
[5] P.A. Bonartsev, L.V. Myshkinal, A.D. Nikolaeva, et al., Biosynthesis, biodegradation, and application of poly(3-hydroxybutyrate) and its copolymers - Natural polyesters produced by diazotrophic bacteria. Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology. 1.

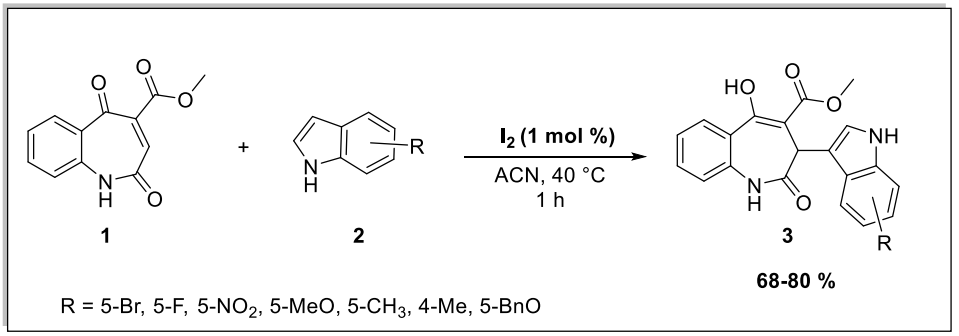
Indolyl substituované benzazepinóny

Barbora Straková[1], Ela Kaniková[1], Ema Freudová[2]

[1]Gymnázium L. Novomeského, Tomášikova 2, 821 04 Bratislava
[2]Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

ela.kanikova1@gmail.com, bstrakova007@gmail.com

Nedávno boli objavené nové zlúčeniny na báze benzazepinónov, ktoré majú výborné vlastnosti využiteľné v medicíne. Tieto zlúčeniny vykazujú silnú schopnosť ničiť rakovinové bunky v rôznych typoch nádorových línií. Indolové deriváty sme zvolili kvôli ich dôležitosti v liečivách – obsahujú štruktúru, ktorá sa často nachádza v molekulách s protinádorovým účinkom. Výsledky naznačujú, že takéto zlúčeniny by mohli byť využité na ďalší vývoj liekov zastavujúcich delenie buniek alebo pôsobiacich ako inhibítory kináz, čo sú látky významné pri liečbe rakoviny.
Naším cieľom bolo vytvoriť nové chemické väzby alkyláciou indolov, s použitím nenasýteného reaktívneho derivátu benzazepinónu. Objavili sme optimálne podmienky pre reakciu pomocou jódového katalyzátora (I_2). Bez tohto katalyzátora sme nezaznamenali vznik požadovaného produktu ani po týždni. Produkty sa dali ľahko izolovať vo forme kryštalickej látky a vyčistiť rekryštalizáciou. Získané produkty predstavujú nové, doposiaľ nepopísané látky a na základe prvých meraní majú antivirálnu aktivitu.



Literatúra

[1] Huang, J.; Shi, Q.; Choudhry, N.; Li, H.; Yang, C.; Kalashova, J.; Yan, Z.; Li, J.; Reddy, M. C.; Gopala, S. G.; et al. *ACS Med. Chem. Let.* **2022**, *13* (7), 1091-1098.
[2] Kaushal, A.; Bhukya, J.; Yadav, A. K.; Mishra, V.; Kumar, D. *Tetrahed. Lett.* **2023**, *129*, 154742.
[3] von der Heiden, D.; Bozkus, S.; Klussmann, M.; Breugst, M. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (8), 4037-4043.

Design and synthesis of novel musks and perfume fixatives derived from agricultural waste materials

Adam Kovalčík

Gymnázium, M. R. Štefánika 16, 940 02 Nové Zámky

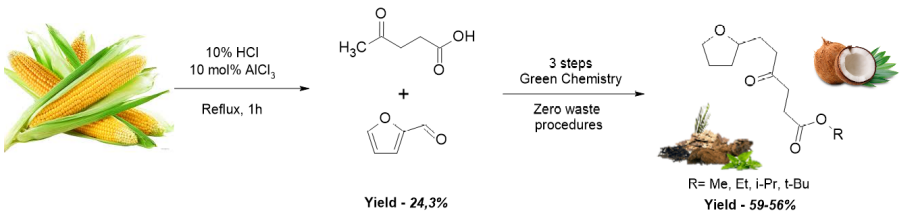
adamkovalcik8@gmail.com

Introduction

Musks are a group of molecules, mostly poly or macro-cyclic, that are used as fixatives in perfumery. They also serve the function of softening and modifying the fragrance profile of the perfume. However, most of them still come from the petrochemical industry, usually having complex, multi-step syntheses. Therefore, these substances have a very large emission footprint. Although there are also hemisynthetic analogues such as Sclareolide, its synthesis requires the cultivation of *Salvia sclarea* monocultures and the difficult separation of its essential oil. Followed by a 5-step synthetic process, which makes this analogue even worse for the environment. That's why it's our focus to create new green musks in this research project. We wanted to achieve that by starting from green starting material and use zero-waste green synthetic procedures.

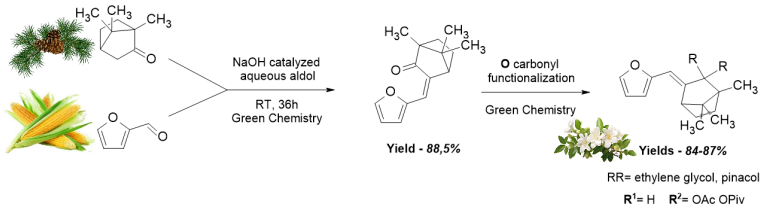
Experimental part

Via a retrosynthetic study we found the key molecular features that probably give musks their fixative powers. After that, we designed novel musk-like structures starting from our green building blocks.
Our first group is based on the direct structural similarity with the nowadays used musk Helvetolide. The synthesis is caried out in a green manner in 4 catalytic steps, yielding the final products in 14 % overall yield, starting from corn.



Scheme 1. Synthesis of Hexahydrofurelates – the structural analogues Helvetolide.

The second group was designed on the bases of optimal physical-chemical interactions with volatile compounds, having a sterically open oxygen functional group and a hydrocarbon steric blockade. For this purpose, we utilized camphor, which was connected to the furan moiety via an aldol reaction. Later oxygen functional group modification yielded new musk-like fixatives in 74-78 % total yield.



Scheme 2. Synthesis of Furcamphors - novel musk-like fixatives

Results and discussion

After synthesis, the compounds were subjected to perfumeric testing. Hexahydrofurelates all had quite similar scents, strongly animalic-powdery-musky with a floral/woody undertone. Compared to Helevitolide, they had an almost identical fixating power. Furcamphours had a strong woody-citrus-floral scent for the ketals and potent floral-woody scents for the esters. They had almost twice as good fixating power when compared to Helvetolide, thus proving that our design was effective.

Conclusion

In our research we synthesized 8 novel musk-like fixative compounds for usage in perfumery. By utilizing green zero-waste chemical procedures, we managed to make a new class of green musks. Due to the ease of synthesis these compounds have the potential to rival the nowadays used musks, as they have an almost 10 times cheaper synthesis. They also have the advantage of very subtle animalic-floral-woody scents, making them ideal to use in almost any perfume.

Acknowledgment
I want to thank doc. Ing. Róber Ficher PhD. (OOCH FCHPT STU) for allowing me to work in lab. 502 to conduct this research. I would also like to thank Ing. Adriana Imreová (GYMNZ) for supporting the work.

References
[1] Carlson, G. R., Pierce K. J., J. Org. Chem., 36 (1971) 2319-2320.
[2] Yang, S., Tian, H., Sun, B. et al., Sci. Rep. 6 (2016) 32650.
[3] Dacho, V., Babjak, M., Peťka, J., Szolcsanyi, P. Europ. J. Org. Chem. 26 (2023) e202300085.

Syntéza a vlastnosti nových furánových komplexov v zelenej katalýze pre syntézu PTSD liečiv

Adam Kovalčík[1] , Martin Horčík[2]

[1]Gymnázium, M. R. Štefánika 16, 940 02 Nové Zámky
[2]Gymnázium, Poštová 9, Košice, 042 52

adamkovalcik8@gmail.com, martinhorcik7@gmail.com

Úvod

Katalyzátory v súčasnosti nachádzajú v priemysle široké uplatnenie vďaka svojej schopnosti umožňovať a urýchľovať chemické reakcie. Známym problémom industriálnej chémie je cena a ekologickosť použitých materiálov a výrobných procesov, ako aj kvalita finálneho produktu. Jedným katalyzátorom, ktorý by sa mohol dať vylepšiť v kontexte zelenej chémie, je salkomín, používaný pre svoju schopnosť viazať atmosférický kyslík a sprístupňovať ho v chemickej reakcii. Salicylaldehyd, ktorý sa používa na jeho výrobu, je produktom spracovania ropy a nesie značnú uhlíkovú stopu. Navyše je salkomín málo rozpustný vo vode, čo podmieňuje použitie neekologických organických rozpúštadiel. Úvahou o elektrónovej štruktúre deprotonovaného salicylaldehydu prítomného v komplexe a furánu sme dospeli k možnosti zameniť túto časť molekuly. Furfural je možné ľahko vyrobiť z poľnohospodárskeho odpadu s vysokým obsahom polyaldopentózy, ako napríklad kukuričné otruby. Zamerali sme sa teda na vývoj čistej syntézy ligandu a na skúmanie požadovaných vlastností komplexov tohto ligandu s rôznymi prechodnými kovmi.

Experimentálna časť

V prvej časti výskumu sme vymysleli a overili spôsob ako pripraviť požadovaný ligand. Prostredníctvom sulfitového aduktu sme prečistili starý furfural, ktorý sa tak stal dostatočne čistý na syntézu. V roztoku DCM za prítomnosti Na2SO4 ako sušidla reagoval furfural s etyléndiamínom za vzniku Furenu, ktorý sme získali odparením DCM v rotačnej odparke.

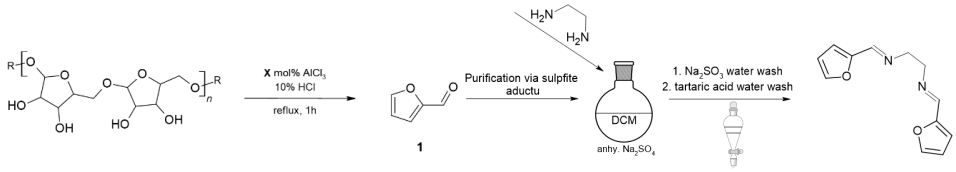


Schéma 1. Syntéza furenového ligandu z kukuričného odpadu.

Rozpustením v etanole/metanole spolu so soľami kovov sme získali roztoky komplexov. Na monokryštáloch boli namerané kryštálové štruktúry, na roztokoch aj tuhých vzorkách IČ spektrá.

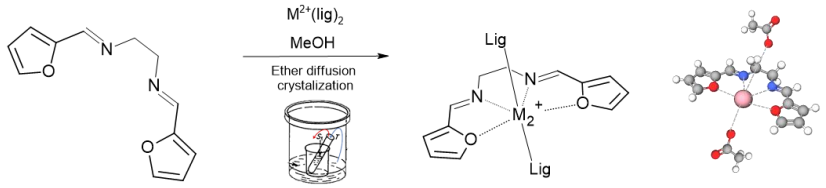


Schéma 2. Príprava komplexov a 3D štruktúra [Co(furen)$(AcO)_2$] (Cat. A) v MeOH roztoku.

V druhej časti výskumu sme pomocou titrácie zisťovali účinnosť ligandácie a prenosu kyslíka na substrát - hydrochinón - za tvorby benzochinónu. Tento princíp sme použili aj pri vývoji syntézy substituovaných fenyletylamínov, do ktorej paria aj nové PTSD liečivá. Jedná sa o one-pot zelenú premenu alyl benzénu na fenylacetón vo vodnom systéme s následnou reduktívnou amináciou. Demonštračne sme použili estragol, čím vznikol nepsychoaktívny p-MeO derivát v 68% výťažku. Reakciu sme taktiež nechali bežať aj bez štádia reduktívnej amínácie, čím sme získali p-MeO fenylacetón v 81% výťažku.

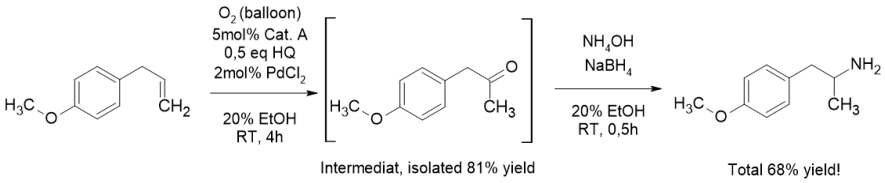


Schéma 3. One-pot zelená syntéza substituovaných fenyletylamínov z allylbenzénov pomocou nových furánových katalyzátorov.

Výsledky a diskusia

Podarilo sa nám pripraviť 8 nových komplexov s ligandom furen + acetátmi alebo chloridmi Cu^{2+},Co^{2+},Fe^{2+},Mn^{2+}. Po ich príprave sme namerali ich IČ a UV spektrá, pričom vybrané boli podrobené kryštalografickej štúdii. Po overení ich štruktúry sme otestovali ich schopnosť ako kyslíkových prenášačov, pričom sme zistili že vo vodných systémoch majú až 3x vyššiu efektivitu ako salkomín. Tieto poznatky sme aplikovali do vývoja nového reakčného systému na premenu allylbenzénov na substituované fenyletylamíny a túto chémiu by sme chceli v budúcnosti použiť na prípravu nových PTSD medikácií. Naše reakčné podmienky zefektívňujú pôvodnú syntézu tým, že majú o jeden krok menej, a využívajú zelené one-pot podmienky, čo by mohlo viesť k výraznému zníženiu výrobnej ceny.

Poďakovanie
Chceli by sme sa poďakovať doc. RNDr. Jurajovi Kuchárovi, PhD za poskytnutie miesta v laboratóriu na vykonávanie výskumu na Prírodovedeckej fakulte UPJŠ.

Literatúra
[1] Wang, W. & Zhang, F. & Li, Jeremy & Zhang, Rui. (2010). New complex of manganese(II) with schiff base derived from furaldehyde and diethylenetriamine. RussianJournal of Coordination Chemistry - RUSS J COORD CHEM. 36. 378-380.10.1134/S1070328410050106.

Zoznam autorov

A
Alföldiová, K., 167
Amrichová, A., 43
Andorová, L., 371
Andrejčák, S., 322
Asbat, A., 83

B
Babej, R., 316
Babjak, M., 110, 335
Bača, Ľ., 245, 258
Bagová, A., 106
Balážová, S., 243
Barák, M., 3
Barošová, S., 359
Belošová, S., 331
Belušková, M., 305
Benešová, E., 126
Bérešová, M., 251
Berkeš, D., 329
Berková, P., 41
Berzedyová, P., 169
Bezák, Š., 388
Bielková, Z., 86
Bílek, T. B., 165
BISWAS, A., 338
Blaško, J., 45
Bodík, I., 195
Boldišová, L., 203
Brázdová, J., 69
Brnáková, L., 287
Brulíková, L., 102, 111, 331
Bučinský, L., 215
Bučko, M., 129
Bugriová, M., 17
Bujňák, J., 245
Buriánek, P., 221
Burianová, L., 153

C
Čarný, T., 333
Čekal, J., 205
Červeňáková, M., 84
Chasák, J., 331
Chrvalová, L., 275, 277
Chudá, J., 249
Chýlková, J., 185
Cibulka, T., 231

D
Danielič, M., 235
Das, R., 113
Dian, F., 247
Dikošová, B., 51
Dobiášová, K., 27
Doblejová, T., 325
Dobrová, B., 315
Dočolomanská, N., 163
Dostálková, N., 122
Dúbravská, D., 229
Dudáš, P., 322
Dugovič, F., 5
Ďurfina, M., 369
Ďurišová, S., 183
Dvonka, V., 53
Dvořáková, L., 281
Dvoranová, D., 386
Dyčka, F., 139, 367
Dyrčíková, Z., 386
Džuganová, M., 384

F
Fülöp, T., 215
Fehér, F. A., 7, 13
Fellner, O., 75
Fellner, O. F., 71
Fialka, R., 260
Foltin, A., 262
Fraenkl, M., 177
Freudová, E., 329, 392
Frišták, V., 183
Frundina, Y., 117
Fulín, M., 45

G
Gabaj, D., 213
Gaborčík, J., 306
Gábrišová, D., 179
Galamboš, M., 17
Garaiová, M., 167
Gašparovič, L., 237
Gemeiner, P., 243
Gregová, K., 55
Grigová, N., 15, 29
Gross, M., 171
Grznárová, B., 379

H
Habara, M., 308, 313, 316
Hádek, J., 159
Halinárová, P., 357
Hamplová, M., 19
Hatala, M., 51
Havlíčková, K., 71
Ház, A., 269
Hlinčík, A., 215
Hojerová, J., 293
Holič, R., 167
Holienka, K., 237
Holka, T., 31
Holubová, A., 273
Holý, M., 9
Horáková, A., 11
Horčík, M., 395
Hornychová, M., 143
Horváthová, M., 148
Hradecká, B., 157
Hroboňová, K., 3, 33, 352
Hronček, J., 33
Hrouzek, J., 15, 355, 377
Hrouzková, S., 7, 13, 15, 355, 377
Hrubják, M., 219
Hupian, M., 17
Huska, L., 108
Hutňan, M., 175, 189

I
Ilina, S., 53
Imreová, Z., 191, 199

J
Jaklová, K., 139, 367
Jakubec, P., 321, 323
Jakubová, K., 128
Jančarik, O., 285
Janek, M., 260
Janigová, K., 271
Janíková, L., 177
Jankovičová, B., 175, 189, 308
Janovský, P., 106, 336
Jonášová, S., 21
Juríк, J., 181, 197
Juríк, M., 95
Jurišová, J., 249
Jurišová, N., 323

K
Kafka, S., 336
Kafková, V., 297
Kahánek, M., 310
Kahoun, D., 41
Kanďárová, H., 119, 124
Kaniková, E., 392
Kapdos, Á., 211
Karatkevich, I., 169
Karpeľová, R., 355
Kendrová, D., 86
Kharadzha, A., 35
Kimmel, R., 336
Kisszékelyi, P., 325

Klempová, S., 65
Kmentová, I., 108
Knapovská, P., 295
Kobelka, Š., 73
Kohajdová, Z., 297
Kolivoška, V., 211
Komendová, R., 21, 47
Konečná, M., 41
Könözsiová, E., 93
Konrádová, N., 373
Kormančík, F., 104
Košútová, Z., 388
Kovalčík, A., 393, 395
Kovarčíková, K., 369
Kovárová, E. P., 251
Krajči, M., 175
Krajčiová, D., 167
Kralovičová, K., 355
Krejčí, J., 185
Kreps, F., 285
Křížová, A., 169
Kruželák, J., 384
Kryštofová, P., 47
Kryštofová, S., 117
Kubalcová, J., 124
Kubinec, R., 45
Kučíková, K., 57
Kudelová, L., 373
Kulich, R., 384
Kulichová, K., 347
Kunková, V., 379
Kvasničáková, A., 384
Kyseľová, K., 275

L
Lásiková, A., 96
Lauková, M., 301
Levarski, Z., 169
Liener, J. J., 350
Lopatka, P., 247
Lóthyová, H., 193
Lúčan, M., 167
Lyková, A., 102
Lytvynenko, A., 27

M
Madrová, N., 148
Májek, M., 322
Majerčiak, M., 269
Majová, V., 271
Malatinský, T., 104
Malček, M., 223
Marčeková, M., 321
Marcinko, J., 23
Martiniaková, S., 289
Másilko, J., 254
Matejdes, M., 245
Matkovičová, N., 390
Matuška, J., 100
Matúšová, K., 352
Matvieiev, O., 9
Mencáková, L., 65
Michnová, K., 37
Mičová, R., 86
Miklušová, T., 181
Minarovská, K., 386
Mócová, M., 231
Molnár, O., 155
Moťovská, A., 377
Mrenková, P., 335
Mrkvicová, M. A., 61
Mruškovičová, A., 57
Mydla, G., 211

N
Nadányi, R., 269
Nagarajan, S., 269
Nagy, B., 233
Najdeková, S., 373
Nemčeková, K., 243
Nemčovič, A., 100
Nemec, I., 71
Nováková, E., 148
Nováková, M., 283

O
Olejár, T., 345
Olejníková, P., 128
Ondruška, A., 96

Onduš, G., 369, 382
Opekar, S., 41

P
Pagáč, T., 128
Pajger, K., 363
Palenčárová, A. M., 119
Paľová, Ľ., 289
Pavíková, E., 308
Paxian, S., 247
Pažitná, P., 323
Peresh, Y., 169
Peresh, Y. Y., 145
Peter, A., 293
Pipíška, M., 179
Píri, V., 301
Pírová, H., 157
Pôbiš, P., 119, 124
Polakovičová, D., 231
Polášek, V., 75
Polnišerová, P., 98
Prucková, Z., 106
Puffler, M., 327
Putala, M., 108

R
Radvanský, M., 377
Raganová, J., 13
Rajnák, C., 77, 81, 86, 88
Ratajová, L., 321
Rezková, L., 111
Rondoš, A., 297
Ronschak, J., 253
Rosík, J., 77
Rosskopfová, O., 17
Rouchal, M., 106, 336
Rusová, R., 88
Rychetský, M., 299

S
Sabolová, A., 59
Sadílek, L., 254
Sagová, S., 110
Sammarah, M., 189
Sándor, Z., 211
Sarakhman, O., 31
Sarvaš, D., 207
Ščavnická, K., 199
Schlettová, D., 128
Sebechlebská, T., 211
Šebesta, R., 325, 333
Šebestová, S., 377
Selinger, M., 139
Serafinová, P., 361
Simonidesová, P., 256
Sivčáková, T., 258
Skotnicová, I., 273, 275, 277
Smatanová, D., 63
Smolka, R., 205
Soja, G., 183
Sojková, V., 177
Sokach, V., 365
Šoltésová, K., 79
Šoltýsová, N., 187, 197
Špačková, A., 3
Špánik, I., 5
Spišák, T., 33
Stará, L., 157
Staruch, L., 291
Stašová, M., 267
Štefancová, V., 225
Štefuca, V., 163
Šteiglová, A., 336
Steinhüblová, B., 333
Štěrba, J., 139, 367
Štětina, M., 126
Štosel, M., 267
Straková, B., 392
Struhárňanská, E., 169
Štubňa, A., 137
Stuchlík, S., 169
Šupolíková, M., 148
Suran, R., 15
Surmová, J., 148
Šuška, M., 343
Šůsová, E., 39
Šušuková, V., 81
Šuty, Š., 277
Švihovcová, K., 41

Svitková, V., 243
Szabová, M., 148
Szarka, A., 7, 13, 15, 377
Szebellaiová, V., 141

T
Takács, F., 195
Tatarko, P., 258
Tedeschi, G., 126
Tiňo, R., 63
Titiš, J., 84
Tkáč, O., 223
Tóth, T., 313
Truchlíková, H., 373
Turinič, N. F., 239
Turská, B., 291
Tykalová, H., 139

U
Uhliar, M., 203, 209
Urbanová, P., 61

V
Vach Agócsová, S., 390
Vácha, F., 41
Vala, M., 205
Vaněčková, E., 211
Vanková, V., 209
Variny, M., 229, 233, 237, 239
Vasenková, V., 375
Vašková, I., 388, 390
Vavreková, A., 139, 367
Vesztergom, S., 211
Vícha, R., 106, 336
Víglaš, J., 128
Viglášová, E., 17
Viktoryová, N., 7, 13
Vishnikin, A., 35
Vítová, E., 299
Vodička, R., 41
Vojčíková, K., 187
Vozár, T., 217
Vyviurska, O., 5

W
Wolfová, P., 189

Z
Záchenská, J., 245
Zajíčková Benžová, R., 57
Zakhar, R., 181, 187, 197
Žgančíková, Z., 191
Zhivaeva, A., 161
Žilková, E., 380
Zlámalová Gargošová, H., 23