

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Chémia a technológie pre život

24. celoslovenská študentská vedecká konferencia
s medzinárodnou účasťou



Bratislava, 23. 11. 2022

ISBN 978-80-8208-083-7



24. celoslovenská študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou
Chémia a technológie pre život

© Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Slovenská technická univerzita v Bratislave

Vydala: Slovenská chemická knižnica

Rok vydania: 2022

Forma: elektronický zborník recenzovaných príspevkov

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

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

Za jazykovú úpravu príspevkov zodpovedajú autori.

ISBN 978-80-8208-083-7



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

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



Garant konferencie:

doc. Ing. Milena Reháková, PhD.

Programový výbor:

prof. Ing. Anton Gatiaľ, DrSc., predseda

doc. Ing. Lucia Bírošová, PhD.

prof. Ing. Albert Breier, DrSc.

prof. Ing. Vladimír Danielik, PhD.

doc. Ing. Dana Dvoranová, PhD.

Ing. Katarína Furdíková, PhD.

prof. Ing. Ivan Hudec, PhD.

prof. Ing. Miroslav Hutňan, CSc.

doc. Ing. Marián Janek, PhD.

prof. Ing. Marian Koman, DrSc.

prof. Ing. Michal Kvasnica, PhD.

prof. Ing. Viktor Milata, DrSc.

Ing. Lucia Minarovičová, PhD.

prof. Ing. Peter Rapta, DrSc.

prof. Ing. Ivan Špánik, DrSc.

doc. Ing. Monika Zatrochová, PhD.



Organizačný výbor:

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

Ing. Ľuboš Čirka, PhD., *podpredseda*

Ing. Michaela Horváthová, *podpredsedníčka*

Ing. Lenka Galčíková, *podpredsedníčka*

Ing. Tatiana Holkovičová, *podpredsedníčka*

Ing. Michaela Benkőová

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

Ing. Marek Fronc, PhD.

Ing. Zora Hajdúchová, PhD.

Ing. Michal Horňáček, PhD.

Ing. Barbora Jankovičová

Ing. Ján Janošovský, PhD.

Ing. Lukáš Kolarič, PhD.

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

Ing. Richard Nadányi

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

Ing. Patrícia Paračková

Ing. Erika Pavlovičová

Ing. Roderik Plavec, PhD.

doc. Ing. Tomáš Soták, PhD.

doc. Ing. Peter Szolcsányi, PhD.

doc. Ing. Ivan Šalitraš, PhD.

Ing. Alexandra Tulipánová

Ing. Jana Záchenská

Ing. Klaudia Žigová



Recenzenti:

Ing. Michaela Benköová

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

Ing. Marek Fronc, PhD.

Ing. Zora Hajdúchová, PhD.

Ing. Tatiana Holkovičová

Ing. Michal Horňáček, PhD.

Ing. Michaela Horváthová

Ing. Barbora Jankovičová

Ing. Ján Janošovský, PhD.

Ing. Lukáš Kolarič, PhD.

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

Ing. Richard Nadányi

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

Ing. Patrícia Paračková

Ing. Roderik Plavec, PhD.

doc. Ing. Tomáš Soták, PhD.

doc. Ing. Peter Szolcsányi, PhD.

doc. Ing. Ivan Šalitraš, PhD.

Ing. Alexandra Tulipánová

Ing. Jana Záchenská

Ing. Klaudia Žigová



Sekcie:

1. Analytická chémia v analýze potravín
2. Analytické a bioanalytické metódy
3. Analytické metódy v medicíne a kozmetike
4. Analýzy, modifikácie a ochrana polymérnych materiálov
5. Anorganická chémia
6. Anorganické materiály
7. Aplikovaná organická chémia
8. Biochémia, výživové a mikrobiologické aspekty v potravinárstve
9. Biotechnológia
10. Ekonomika a manažment
11. Environmentálne inžinierstvo
12. Fyzikálna chémia a chemická fyzika
13. Chemické a biochemické inžinierstvo
14. Obnoviteľné zdroje a materiály a ich využitie
15. Potravinárska a kozmetická chémia a technológia
16. Riadenie procesov podporené informačnými technológiami
17. Syntetická organická chémia
18. Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika
19. Posterová sekcia pre študentov stredných škôl



Partneri ŠVK

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

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



FAKULTA CHEMICKEJ A
POTRAVINÁRSKEJ
TECHNOLÓGIE STU
V BRATISLAVE



NADÁCIA PRE ROZVOJ
FCHPT STU



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE



CHEM ŠTUDENSKÝ SPOLOK FCHPT STU



UNIVERZITNÝ TECHNOLOGICKÝ
INKUBÁTOR
STU

Študentská vedecká konferencia je organizovaná pod záštitou:



MINISTERSTVO ŠKOLSTVA,
VEDY, VÝSKUMU A ŠPORTU SR



ZVÄZ SLOVENSKÝCH
VEDECKOTECHNICKÝCH
SPOLOČNOSTÍ



ZVÄZ CHEMICKÉHO A
FARMACEUTICKÉHO
PRIEMYSLU SR



SLOVENSKÁ CHEMICKÁ SPOLOČNOSŤ



SLOVENSKÁ SPOLOČNOSŤ CHEMICKÉHO
INŽINIERSTVA

Partneri ŠVK:



ENVIEN GROUP



CENTRUM VÝSKUMU
A VÝVOJA



DANUCEM



BASF



SLOVALCO



L'ORÉAL



AXXENCE



CONTINENTAL



SPOLCHEMIE



OPTIMAL CONTROL LABS



HUMUSOFT



YEME



CZ PROPAG



MARTINUS



NADÁCIA ESET



SHIMADZU



ANWELL



TWO COSMETICS

MCCARTER



NEXTECH



PLZEŇSKÝ PRAZDROJ



Partneri sekcií ŠVK:

PARTNERI SEKcie

RIADENIE PROCESOV PODPorenÉ INfORMAČNÝMI TEChNOLÓGIAMI:

HUMUSOFT

HONEYWELL

SPOLCHEMIE

CZ PROPAG

PARTNER SEKcie

SYNTETICKÁ ORGANICKÁ ChÉMIA:

BIOSYNTH



Predslov

Milí študenti, účastníci konferencie,

Som nesmierne potešená, že snahy o usporiadanie stretnutia nadšencov bádania na poli chémie, chemických technológií a príbuzných odborov sú po dvoch ročníkoch online formátu opäť naplnené. Auly, knižnice a seminárne miestnosti na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie sa opäť naplnia mladými ľuďmi s ambíciami prezentovať výsledky svojej výskumnej a vedeckej práce presahujúcej rámec bežných študijných povinností. Želám si, aby každý z Vás najlepšie, ako vie, dokázal predstaviť vlastný experiment a obhájiť jeho výsledky. Vám želám, aby ste tak činili predovšetkým so zaniatením a radosťou a nedali sa odradiť možnou nedokonalosťou svojich prvých vystúpení.

„Len skúsenosťou prichádzame k vlastnému názoru na veci. A jedine tí, ktorí sa na veci pozerajú vlastnými očami, majú vyhliadku na úspech.“

Tomáš Baťa (1876 – 1932)



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 analýze potravín

KONTROLA OBSAHU ŤAŽKÝCH KOVOV VO VÝŽIVOVÝCH DOPLNKOCH
PRE ŠPORTOVCOV METÓDOU AAS

Bednár, A. 3

EXTRAKCIA KUMARÍNOV Z CITRUSOVEJ KÔRY

Krasňanská, L., Hroboňová, K. 5

STANOVENIE PB A CD V ČAJOCH

Jánoš, J., Čacho, F., Masác, J., Melichová, Z. 7

VYUŽITIE UAE A MAE NA EXTRAKCIU KUMARÍNU ZO VZORIEK
PEKÁRENSKÝCH VÝROBKOV S OBSAHOM ŠKORICE

Zsilinszká, D., Lišková, P. 9

OPTIMIZATION OF DERIVATIZATION PROCEDURE FOR DETERMINING
BIOGENIC AMINES IN WINE WITH GAS CHROMATOGRAPHY

Fromel, R. 11

ŠTÚDIUM A VÝBER VHODNÝCH PARAMETROV MIKROEXTRAKCIE JED-
NOU KVAPKOU NA IZOLÁCIU A OBOHATENIE REZIDUÍ PESTICÍDOV Z
MLIEKA

Vidošovič, T., Szarka, A., Hrouzková, S. 13

OPTIMALIZÁCIA PODMIENOK HEADSPACE MIKROEXTRAKCIE TUHOU
FÁZOU PRE ANALÝZU PÍV

Lelovská, M., Khvalbota, L., Špánik, I. 15

VÝVOJ ANALYTICKEJ STRATÉGIE PRE OVERENIE AUTENTICITY ŠPAL-
DOVEJ MÚKY

Ritomská, N. 17

GLYKOSIDOVÉ KONJUGÁTY HT2 A T2 TOXINU - ENZYMATICKÁ SYN-
TÉZA A CHARAKTERISTIKA PRODUKTŮ POMOCÍ HMOTNOSTNÍ SPEK-
TROMETRIE

Malá, K., Behner, A., Stránská, M. 19

POROVNANIE PREPARATÍVNYCH SEPARAČNÝCH METÓD NA IZOLÁCIU
ČISTÝCH SUBSTANCIÍ Z POMARANČOVEJ SILICE

Fulín, M. 21

Analytické a bioanalytické metódy

FORENZNÁ ANALÝZA POVÝSTRELOVÝCH SPLODÍN POMOCOU HMOT-
NOSTNEJ SPEKTROMETRIE SEKUNDÁRNYCH IÓNOV

Koťuhová, K. 25

BIOCHAR AKO ÚČINNÝ MATERIÁL PRE VÝVOJ MINIATURIZOVANÝCH
SENZOROV NA DEZINFEKCIU VÔD

Krajčovičová, T. E. 27

VÝVOJ HS-GC-MS METÓDY NA STANOVENIE PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH ZLÚČENÍN V PRIEMYSELNÝCH VODÁCH	
<i>Vnuková, L.</i>	29
IZOLÁCIA VYBRANÝCH NITROLÁTOK ZO VZORIEK VÔD S VYUŽITÍM MIKROEXTRAKCIE	
<i>Okanovič, S., Pócssová, T., Hrouzková, S.</i>	31
VÝBER VHODNEJ TECHNIKY PRE EXTRAKCIU REZIDUÍ PESTICÍDOV Z PROPOLISOVEJ TINKTÚRY	
<i>Hrouzek, J.</i>	33
VYUŽITÍ UHLÍKOVÝCH MATERIÁLŮ PRO VÝVOJ PRŮLINČITÝCH ELEKTROCHEMICKÝCH DETEKTORŮ	
<i>Vodenková, E.</i>	35
SEPARÁCIA ENANTIOMÉROV VYBRANÝCH NESTEROIDNÝCH PROTIZÁPALOVÝCH LIEČIV METÓDOU HPLC	
<i>Lazorová, P., Hroboňová, K.</i>	36
MONITOROVANIE ÚROVNE PREČISTENIA PRIEMYSELNEJ ODPADOVEJ VODY	
<i>Pasti, F., Viktoryová, N., Szarka, A.</i>	38
Analytické metódy v medicíne a kozmetike	
VÝBER VHODNÝCH PODMIENOK PRE EXTRAKCIU KYSELINY MLIEČNEJ Z KOZMETICKÝCH VÝROBKOV	
<i>Sokolová, E., Hroboňová, K.</i>	43
VYUŽITÍ PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE VE SPOJENÍ S HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ PRO ANALÝZU METABOLOMU KONOPÍ	
<i>Zelená, M., Filatova, M., Stupák, M.</i>	45
MECHANIZMUS ÚČINKU STRIEBORNÝCH NANOČASTÍČ AKO PERSPEKTÍVNYCH NOSIČOV LIEČIV : BIOANALYTICKÉ ŠTÚDIUM	
<i>Dudoňová, P.</i>	47
PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA VLASTNOSTÍ SELEKTÍVNEHO POLYMÉRNEHO ADSORBENTU PRE EXTRAKCIU DL-PANTENOLU ZO VZORIEK KOZMETICKÝCH PRÍPRAVKOV	
<i>Kučíková, B., Solčianska, S., Špačková, A., Hroboňová, K.</i>	49
DETEKCIA MYŠIEHO HERPESVÍRUSU POMOCOU BIOSENZORA NA BÁZE PROTILÁTOK	
<i>Steininger, L., Blaškovičová, J., Šupolíková, M., Nováková, E.</i>	51
ELECTROCHEMICAL BIOPATFORMS FOR THE DETERMINATION OF CLINICALLY RELEVANT SERUM AUTOANTIBODIES	
<i>Sedmáková, B.</i>	53
ELEKTROCHEMICKÝ APTASENZOR PRE RÝCHLU DETEKCIU NOVÉHO KORONAVÍRUSU	
<i>Baraniak, D.</i>	55

VSÁDZKOVÁ INJEKČNÁ ANALÝZA AKO ÚČINNÝ ANALYTICKÝ PROSTRIEDOK PRE STANOVENIE ANTIPSYCHOTICKÝCH LIEČIV <i>Kekeláková, A.</i>	57
Analýzy, modifikácie a ochrana polymérnych materiálov	
SIEŤOTLAČOU ZHOTOVENÉ ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY NA BÁZE BIOCHARU <i>Bednárová, M.</i>	61
PRÍPRAVA A ANALÝZA VLASTNOSTÍ TLAČENÝCH BIOCHAROVÝCH ELEKTROD PRE HYBRIDNÉ SOLÁRNE ČLÁNKY <i>Buchlová, T.</i>	63
ŠTÚDIUM SIEŤOVANIA ZMESNÝCH HYDROGÉLOVÝCH PREKURZOROV BIOATRAMENTOV NA BÁZE ALGINÁTU A MODIFIKOVANEJ ŽELATÍNY <i>Hrubiznová, L., Hájovská, P.</i>	65
PARAMETRE OVPLYVŇUJÚCE TLAČITELNOSŤ BIOATRAMENTOV V 3D PNEUMATICKY EXTRÚZNEJ BIOTLAČI <i>Tóthová, D., Hájovská, P.</i>	67
VPLYV VYBRANÝCH DEZINFEKČNÝCH METÓD NA STABILITU HISTORICKÝCH FOTOGRAFÍ <i>Bránická, Z.</i>	69
VPLYV ZVÄZKU ELEKTRÓNŮV NA OPTICKÉ A MECHANICKÉ VLASTNOSTI PAPIERA <i>Grešová, D., Maková, A.</i>	70
MATERIÁLOVÝ PRIESKUM CIRKEVNEJ KNIHY Z 20.STOROČIA <i>Lingard, N.</i>	72
MATERIÁLOVÝ PRIESKUM MIKROVZORIEK Z OBRAZU KVETINY VO VÁZE <i>Lopatková, L., Šefců, R., Antušková, V.</i>	73
CHARAKTERISTIKY FYZIKÁLNO-CHEMICKÝCH PARAMETROV PAPIERA PRE ZVÝŠENIE ÚČINNOSTI KONZERVAČNÝCH PROCESOV <i>Mencáková, L., Guzikiewiczová, E.</i>	75
NEDEŠTRUKTÍVNE METÓDY ANALÝZY A IDENTIFIKÁCIE HISTORICKÝCH VÝTVARNÝCH ARTEFAKTOV <i>Mrkvicová, M. A., Oravec, M., Kučíková, K.</i>	77
Anorganická chémia	
ŠTÚDIUM SPINOVÉHO PRECHODU METÓDOU MONTE CARLO <i>Blaško, M.</i>	81
MAGNETIZMUS KOMPLEXOV ŽELEZA(III) S N ₂ O-TRIDENTÁTNYMI LIGANDMI <i>Ďurík, A.</i>	83
SYNTÉZA KOMPLEXOV NIKLU(II) S PENTADENTÁTNYMI A HEXADENTÁTNYMI SCHIFFOVÝMI LIGANDMI <i>Kulíšková, A.</i>	85

PENTAKOORDINOVANÉ KOBALTNATÉ KOMPLEXY S BIS(1H-BENZIMIDAZOL-2-YL)PYRIDÍNOVÝMI SUBSTITUOVANÝMI LIGANDAMI <i>Malinová, N.</i>	87
RECOVERY OF MACRO-ELEMENTS FROM FLY ASH USING COMBINED LEACHING METHODS <i>Marko, M.</i>	89
MIKROPÓROVITÝ MATERIÁL UIO-66(ZR)-NH ₂ POVRCHOVO MODIFIKOVANÝ HISTIDÍNOM AKO NOSIČ LIEČIVA <i>Migasová, A., Almáši, M.</i>	91
BENCHMARKING HIRSHFELD ATOM REFINEMENT OF NH ₄ [ZN(CMA)(H ₂ O) ₂].H ₂ O - THE CASE OF SUBOPTIMAL DATA <i>Pateda, Y. R., Rakovský, E.</i>	93
VLIV NEVAZEBNÝCH INTERAKCIÍ NA STRUKTURU A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI CO(II) JEDNO-IONTOVÝCH MOLEKULOVÝCH MAGNETŮ <i>Přecechtěl, P.</i>	95
ELEKTROCHEMICKÝ PŘIPRAVENÝ TiO ₂ NANOPRÁŠEK JAKO EFEKTIVNÍ FOTOKATALYZÁTOR <i>Šlachtová, A.</i>	97
OKTATOPICKÉ KARBOXYLÁTO LIGANDY V ZLÚČENINÁCH TYPU MOF <i>Vargová, N.</i>	99
Anorganické materiály	
VELKOST ČÁSTIC VS. VLASTNOSTI "GREEN" ENERGETICKÝCH MATERIÁLŮV <i>Tomek, O., Olšovský, M.</i>	103
OPTIMIZATION OF THE SINTERING TEMPERATURE OF CERAMIC OBJECTS PREPARED BY 3D PRINTING <i>Novikova, K.</i>	105
INFLUENCE OF RASTER ANGLE IN THE FABRICATION OF HIGH DENSITY OBJECTS USING 3D PRINTING <i>Shut, B.</i>	107
VLASTNOSTI OXIDOVEJ KERAMIKY NA BÁZE HYDROXYAPATITU PRIPRAVENEJ PRI VYSOKÝCH TEPLŔTÁCH PRE BIOMEDICÍNSKE APLIKÁCIE <i>Fialka, R., Janek, M.</i>	109
MECHANO-CHEMICKÁ SYNTÉZA PRÁŠKOV <i>Znášik, E.</i>	111
OPTIMIZATION OF THE STANDARD PROCEDURE FOR THE DETERMINATION OF LIQUID WATER PERMEABILITY FOR SAMPLES SURFACE-TREATED USING A LITHIUM SILICATE SOLUTION <i>Cába, V.</i>	113
POSSIBILITIES OF USING BRICK WASTE <i>Palovčík, J.</i>	115

THE POSSIBILITY OF USING CALCIUM FORMATE AND POTASSIUM FORMATE OR PROPIONATE TO INCREASE THE WORKABILITY OF RPC <i>Štuleková, N.</i>	117
VPLYV VYSOKEJ TEPLoty A TLAKU NA ZMESOVÉ CEMENTOVÉ SPOJIVÁ DO GEOTERMÁLNYCH VRTOV <i>Compelová, K.</i>	119
EFFECT OF CALCINED CLAY ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT <i>Šmírová, B., Čepčianska, J.</i>	121
Aplikovaná organická chémia	
ŠTRUKTÚRNE ANALÓGY PSAMMAPLYZINOV <i>Berzáková, S.</i>	125
SYNTÉZA A VLASTNOSTI NOVÝCH VONNÝCH MOLEKÚL <i>Nikipelov, A.</i>	127
FLUORESCENČNE ZNAČENÉ ANALÓGY BERKELEYLAKTÓNU A <i>Freudová, E., Scherhauser, D., Berkeš, D.</i>	129
TOWARDS THE TOTAL SYNTHESIS OF AMPELOPSIN F <i>Stroka, M., Jahn, U., Chmela, V.</i>	131
SYNTÉZA KONJUGÁTOV METRONIDAZOLU A LINKOMYCÍNU S DERIVÁTMI BERKELEYLAKTÓNU A <i>Pecárová, K., Malatinský, T., Caletková, O.</i>	132
α -FLUORINATED AZIDES AS POTENTIAL SUBSTRATES FOR BIOORTHOGONAL CHEMISTRY <i>Tomčo, M.</i>	134
SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA NOVÝCH PSYCHOAKTÍVNYCH LÁTOK ODVODENÝCH OD S-KATINÓNU <i>Paškan, M., Javorská, Ž., Spálovska, D., Rimpelová, S., Kohout, M.</i>	135
Biochémia, výživové a mikrobiologické aspekty v potravinárstve	
TESTOVANIE BOKOMPATIBILITY ZDRAVOTNÍCKYCH POMÔCOK V IN VITRO PODĽA ISO 10993-12 <i>Kubalcová, J., Pôbiš, P., Kandárová, H.</i>	139
SLEDOVANIE RASTU L. MONOCYTOGENES V SYNTETICKOM SYROVOM MÉDIU <i>Bohach, K.</i>	141
VLIV SKLADOVÁNÍ NA MIKROBIÁLNI SLOŽENÍ FRANCOUZSKÉHO SÝRU SAINT-NECTAIRE <i>Šislerová, L.</i>	143
STUDIUM STABILITY KAROTENOIDŮ V BATÁTECH <i>Štěpánová, M., Kharoshka, A., Schulzová, V.</i>	145
MONITORING ÓPIOVÝCH ALKALOIDOV V SEMENÁCH MAKU SIATEHO A JEHO PRODUKTOCH <i>Pšenáková, M.</i>	147

VPLYV ALL-TRANS RETINOVEJ KYSELINY NA MORFOLÓGIU KARDIOMYOBlastov	
<i>Štepanovský, J.</i>	149
BEZPEČNOSŤ A KVALITA LESNÝCH PLODOV Z RIZIKOVÝCH LOKALÍT HOREHRONIA	
<i>Fedorková, S., Franková, H., Ňorbová, M., Čeryová, N.</i>	151
FYZIOLOGICKÉ ÚČINKY AFLATOXÍNU B1 PO OŠETRENÍ NÍZKOTEPLONOU PLAZMOU NA RÔZNE BUNKOVÉ KULTÚRY	
<i>Bolebruchová, M., Kaliňáková, B.</i>	153
ZMENY V BIOSYNTETICKEJ DRÁHE ERGOSTEROLU OVPLYVŇUJÚ INTEGRITU BUNKOVEJ STENY U KVASINKY <i>C. GLABRATA</i>	
<i>Eliaš, D., Tóth Hervay, N., Gbelská, Y.</i>	155
VPLYV PREDGESTAČNÉHO STRESU A/ALEBO LIEČBY MIRTAZAPÍNOM NA EXCITABILITU HIPOKAMPÁLNYCH NEURÓNŮV NA POTOMSTVO	
<i>Idunková, A., Jurkovičová-Tarabová, B., Hoppanová, L., Tomko, M., Dubovický, M., Lacinová, L.</i>	157
OPTIMALIZÁCIA RT A NESTED PCR METÓDY POMOCOU PRIMEROV ŠPECIFICKÝCH PRE VP1 OBLASŤ NA STANOVENIE COXSACKIEVÍRUSU B4 (CVB4-JVB).	
<i>Peresh, Y. Y.</i>	159
POROVNANIE RÔZNYCH METÓD PRÍPRAVY EXTRACELULÁRNYCH VEZIKÚL Z KRVNÉHO SÉRA	
<i>Lukáčová, V., Jurčík, M., Baráth, P.</i>	161
Biotechnológia	
VPLYV USKLADNENIA NA STABILITU TAQ DNA POLYMERÁZY	
<i>Boháčová, V., Hegyi, Z.</i>	165
BIOAKTÍVNE PEPTIDY A MOŽNOSTI ICH REKOMBINANTNEJ PRODUKCIE	
<i>Haluzová, I., Žigová, K., Rebroš, M.</i>	167
VYUŽITIE GLYKOZIDÁZ A MOŽNOSTI ICH PRODUKCIE	
<i>Páleníková, N., Kočenda, M., Rebroš, M., Krasňan, V.</i>	169
OPTIMALIZÁCIA PRODUKCIE REKOMBINANTNEJ RNA ZÁVISLEJ RNA POLYMERÁZY	
<i>Danaiová, M., Žigová, K., Rebroš, M.</i>	171
SEKVENAČNA ANALÝZA MYKORÍZNYCH HÚB AKO POTENCIÁLNEHO REZERVOÁRU PEROXIDÁZOVÝCH GÉNOV	
<i>Kubala, B., Ferienc, P., Zámocký, M.</i>	173
Ekonomika a manažment	
FINANČNÁ GRAMOTNOSŤ	
<i>Jurčeková, K.</i>	177
EKOLOGICKÉ INOVÁCIE TECHNOLOGICKÉHO PODNIKU	
<i>Daňková, D.</i>	179

KRÍZA V PODNIKU A MOŽNOSTI JEJ RIEŠENIA	
<i>Luptáková, Z.</i>	181
PŘECHOD NA CIRKULÁRNÍ EKONOMIKU VE VYBRANÝCH PODNICÍCH CHEMICKÉHO ODVĚTVÍ	
<i>Benda, A., Munzarová, S.</i>	182
TECHNOLÓGIE VIRTUÁLNI REALITY A JEJÍ VYUŽITÍ V PROSTŘEDÍ CHEMICKÉHO PRŮMYSLU	
<i>Bujárková, A., Vávra, J.</i>	184
DIAGNOSTIKA ŽIVOTNÉHO CYKLU VYBRANÉHO PODNIKU	
<i>Konderíková, K.</i>	186
ZEFEKTÍVNENIE KOMUNIKAČNEJ KAMPANE Mliekarenského PRO- DUKTU	
<i>Holotňáková, M.</i>	187
VÝHODY A NEVÝHODY HOME OFFICE	
<i>Slobodníková, J.</i>	188
Environmentálne inžinierstvo	
NÁVRH TECHNOLOGIE ÚPRAVY VODY PRE PRIEMYSELNÝ PODNIK S VLASTNÝM ZDROJOM VODY	
<i>Bednár, F., Zakhar, R.</i>	193
VYUŽITIE OXY SPALOVANIA V ENERGETICKÝCH CYKLOCH	
<i>Prokopchuk, M.</i>	195
ANALÝZA POTENCIÁLU BIOPLYNU NA SLOVENSKU PRE VÝROBU BIOMETÁNU	
<i>Solonenko, D.</i>	197
DOČIŠŤOVANIE ODPADOVEJ VODY KOAGULÁCIOU ZA ÚČELOM JEJ OPĀTOVNÉHO POUŽITIA	
<i>Staňová, L., Jurík, J., Zakhar, R.</i>	199
NÁVRH A DIMENZOVANIE KOREŇOVÝCH ČISTIARNÍ ODPADOVÝCH VÔD PRE MALÉ ZDROJE ZNEČISTENIA	
<i>Ščavnická, K., Bodík, I.</i>	201
VÝPOČET ENERGETICKÉHO POTENCIÁLU KUCHYNSKÝCH ODPADOV	
<i>Švorcová, L., Bodík, I., Varjúová, D.</i>	203
REDUCING CEMENT PRODUCTION COSTS BY USING DIATOMACEOUS EARTH SEPARATE	
<i>Bojanovský, J., Iliushchenko, V., Hudák, I., Skryja, P.</i>	205
Fyzikálna chémia a chemická fyzika	
VERIFIKÁCIA MOLEKULOVÉHO DOKOVANIA NA KRYŠTÁLOVÝCH ŠTRUKTÚRACH HLAVNEJ PROTEÁZY MPRO VÍRUSU SARS-COV-2	
<i>Dunárová, A.</i>	209
INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIA TEPELNEJ DEGRADÁCIE VITAMÍNU C	
<i>Sarvaš, D.</i>	211

FLUORESCENČNÁ SPEKTOSKOPIA SUPRAMOLEKULOVÉHO KOM- PLEXU CYKLODEXTRÍN-KUMARÍN C500	
<i>Orság, J.</i>	213
ÚPRAVA PROTEÍNOVÝCH ŠTRUKTÚR HLAVNEJ PROTEÁZY VÍRUSU SARS-COV-2 Z DATABÁZY RCSB	
<i>Zajaček, D., Štekláč, M., Bučinský, L.</i>	214
VYUŽITIE MODIFIKOVANÝCH NANOMATERIÁLOV NA BÁZE GRAFÉNU A VODÍKOVÁ ENERGIA	
<i>Čermáková, K.</i>	216
RU NITROSYL, INVESTIGATION OF REDOX PROPERTIES	
<i>Novotná, L., Zalibera, M.</i>	218
INHIBÍCIA SPIKE PROTEÍNU VÍRUSU SARS-COV-2 METÓDAMI MOLEKULOVÉHO DOKOVANIA	
<i>Boršová, V.</i>	220
STEREOELEKTROCHEMICKÉ ROZDÍLY MEZI ATROPOISOMERNÍMI KALIX[4]ARENY	
<i>Bičák, V., Liška, A., Ludvík, J.</i>	222
Chemické a biochemické inžinierstvo	
OVERENIE METÓDY NA STANOVENIE MNOŽSTVA DECHTU V SYN- TÉZNM PLYNE	
<i>Koritár, M., Nazari, M. A., Haydary, J.</i>	227
ENERGETICKÁ ANALÝZA INTEGRÁCIE JEDNOTKY SPLYŇOVANIA ŤAŽKÝCH ROPNÝCH ZVYŠKOV DO RAFINÉRIE	
<i>Podolský, S., Variny, M.</i>	229
CELKOVÁ ÚČINNOSŤ ZACHYTÁVANIA OXIDU UHLIČITÉHO PRE RÔZNE ZDROJE ELEKTRICKEJ ENERGIE	
<i>Detko, J. S., Janošovský, J.</i>	231
DIZAJN ELEKTRICKEJ PECE PRE ODLIEVANIE HISTORICKÝCH REPLÍK Z DOBY BRONZOVEJ	
<i>Čížmár, M., Variny, M.</i>	233
NÁSTROJ PRE AUTOMATIZOVANÚ VIACKRITERIÁLNU ANALÝZU V PROSTREDÍ MATLAB	
<i>Kraviarová, D., Janošovský, J.</i>	235
PREPARATION AND DETERMINATION OF PROTEIN AGGREGATES	
<i>Kotuličová, S., Molnár, T., Kurák, T., Rupčíková, V., Polakovič, M.</i>	237
EFFECT OF ADDITION OF ORGANIC SOLVENTS ON THE PREPARATION OF TYROSOL GLYCOSIDES	
<i>Koššuthová, A., Karkeszová, K., Antošová, M.</i>	239
NANOPARTICLES FOR X-RAY INDUCED PHOTODYNAMIC THERAPY	
<i>Zeman, P.</i>	241
RIADENÉ UVOLŇOVANIE LIEČIV Z MAGNETOLIPOZÓMOV	
<i>Kamenský, L.</i>	243

VÝVOJ DEPOTNÍ FORMULACE SCHOPNÉ ŘÍZENÉHO VYLUČOVÁNÍ AN-TIBIOTIK VE FYZIOLOGICKÝCH PODMÍNKÁCH	
<i>Slonková, K.</i>	245
CHARAKTERISTIKA SIEŤOVÍN PRE ELEKTRODIALÝZU VYROBENÝCH 3D TLAČOU A ICH VPLYV NA TIENIACI EFEKT A DIFÚZNU VRSTVU	
<i>Komačková, E., Fehér, J., Tvrzník, D., Landová, M., Kotala, T.</i>	247
ELEKTROCHEMICKÉ TESTOVANIE SULFÓNOVANÝCH ANTRACH-INÓNOVÝCH DERIVÁTOV PRE POUŽITIE V REDOXNÝCH PRI-ETOKOVÝCH BATÉRIÁCH	
<i>Spurný, M., Mazúr, P., Charvát, J., Mrlík, J., Mikešová, M., Vyňuchal, J.</i>	249
Obnoviteľné zdroje a materiály a ich využitie	
PRÍPRAVA PAPIEROVINY PRE VÝROBU PAPIERA NA LABORATÓRNOM PAPIERENSKOM STROJI NA STU	
<i>Chrvalová, L., Skotnicová, I.</i>	253
VÝROBA PAPIERA Z OPADANÉHO LÍSTIA	
<i>Mykolaienko, T., Skotnicová, I., Šutý, Š.</i>	255
ZLEPŠENIE ROZŤAŽNOSTI PAPIERA PRE POUŽITIE V OBALOVÝCH AP-LIKÁCIÁCH	
<i>Krišta, J., Šutý, Š.</i>	257
VPLYV PODMIENOK ZRÁŽANIA LIGNÍNU NA KONCENTRÁCIU OH SKUPÍN A POROVNANIE S MATEMATICKÝM MODELOM NIR ANALÝZY	
<i>Majerčiak, M., Nadányi, R.</i>	259
ZHODNOTENIE VPLYVU PODMIENOK ZRÁŽANIA NA VLASTNOSTI LIGNÍNOV	
<i>Kalanin, M., Nadányi, R.</i>	261
IZOLÁCIA ESENCIÁLNYCH OLEJOV PERILY KROVITEJ HYDRODESTILÁ-CIOU A EXTRAKCIU SUPERKRITICKÝM OXIDOM UHLIČITÝM	
<i>Smatanová, D.</i>	263
BIOLOGICKÁ METANÁCIA	
<i>Chornovil, R.</i>	265
GRAPE LIGNIN BASED HYDROGELS	
<i>Černeková, N., Vostrejš, P., Kovalcik, A.</i>	267
Potravinárska a kozmetická chémia a technológia	
IDENTIFIKÁCIA AKRYLAMIDU V ZRNKÁCH KÁVY POMOCOU HMOTNOS-TNEJ SPEKTROMETRIE SEKUNDÁRNYCH IÓNOV	
<i>Grambličková, L., Jerigová, M.</i>	271
ANALÝZA RUTÍNU V BIOMASE ARÓNIE ČIERNOPLODEJ (ARONIA MELANOCARPA L.)	
<i>Klimová, B., Kreps, F.</i>	273
MOŽNOSTI STANOVENIA A ELIMINÁCIE AFLATOXÍNU M1 V MLIEKU	
<i>Kuczorová, Š., Kolarič, L., Šimko, P.</i>	276

VPLYV POVRCHOVO AKTÍVNYCH LÁTOK NA OBSAH POLYFENOLOV V EXTRAKTOCH RÍBEZLE ČIERNEJ (RIBES NIGRUM)	
<i>Lindtnerová, L., Kreps, F.</i>	278
VPLYV VÝŽIVY NA ZDRAVOTNÝ STAV KOŽE	
<i>Jarábková, K., Toronyi, A., Hojerová, J.</i>	280
RASTLINNÉ NÁHRADY MLIEKA	
<i>Sagan, B., Kohajdová, Z., Holkovičová, T.</i>	282
Riadenie procesov podporené informačnými technológiami	
OPTIMALIZÁCIA OBMEDZENÍ MPC REGULÁTORA	
<i>Vargan, J.</i>	287
IDENTIFIKÁCIA VSTUPNO-VÝSTUPNÝCH MODELOV ZALOŽENÁ NA DÁ- TACH	
<i>Bujdáková, M.</i>	288
NÁVRH INFERENČNÝCH SENZOROV PRE LABORATÓRNU DESTILAČNÚ KOLÓNU	
<i>Mészárosová, T.</i>	289
NÁVRH SYSTÉMU AUTOMATICKÉHO PRISTÁVANIA BEZPILOTNÉHO VÍRNIKU	
<i>Beňo, D.</i>	291
NÁVRH A RIADENIE PROTOTYPU LABORATÓRNEHO VÝMENNÍKA TEPLA	
<i>Mészáros, O.</i>	293
VÝVOJ NAHRÁVACÍ APLIKACE PRO IDENTIFIKACI ASYMETRIE V OBLIČEJI	
<i>Ciler, J.</i>	295
SAMOUČIACE SA STROJOVÉ UČENIE V RIADENÍ PROCESOV	
<i>Valábek, P.</i>	297
VYTVÁRANIE MODELOV POMOCOU DÁT	
<i>Mošková, Z.</i>	298
TEPLOTNÝ MANAŽMENT BATÉRIOVÝCH ÚLOŽÍSK	
<i>Madleňáková, V.</i>	299
MONITOROVANIE INTELIGENTNÉHO SKLENÍKA PROSTREDNÍCTVOM TELEMETRIE	
<i>Špaková, M.</i>	301
ATTITUDE CONTROL FOR VTOL AIRCRAFT WITH TILT-ABLE ROTORS FOR THE ENTIRE FLIGHT ENVELOPE	
<i>Belák, J.</i>	302
REGULACE TEPLoty NA MODELU INKUBAČNÍHO ZAŘÍZENÍ	
<i>Máj, D.</i>	304

Syntetická organická chémia

ŠTÚDIUM TANDEMOVEJ PD-KATALYZOVANEJ KARBONYLAČNEJ CYKLIZÁCIE ALKENINOLOV V PRÍPRAVE BICYKLICKÝCH DERIVÁTOV CYKLOPENTA[B]TETRAHYDROFURÁN-ÓNOV.

Čerešňáková, N., Gurský, M., Markovič, M., Kooš, P., Gracza, T. 307

SYNTETICKÁ ŠTÚDIA BIORELEVANTNÝCH 14-ČLÁNKOVÝCH RAL LAKTÓNOV

Jurík, M. 308

INOVATÍVNE PRÍSTUPY PRE SYNTÉZU POLYHYDROXYLOVANÝCH IN-DOLIZIDÍNOV

Pažitná, P. 310

PD-KATALYZOVANÉ AMINOKARBONYLÁCIE S VYUŽITÍM NOVÝCH PREKURZOROV OXIDU UHOĽNATÉHO

Paxian, S., Babjak, M., Lopatka, P. 312

DIAS-TEREOSELEKTÍVNE TRANSFORMÁCIE CHIRÁLNYCH DI A TETRAHYDROFUROINDOLIZIDÍNOV

Hrušková, M. 313

SYNTÉZA ARYLZOPYRIDÍNOVÝCH LIGANDOV S VYUŽITÍM CROSS-COUP-
LINGOVÝCH REAKCIÍ

Nemčovič, A. 315

Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika

PRÍPRAVA MIKROMOTOROV A ICH VYUŽITIE PRI ČISTENÍ ODPADOVÝCH VÔD

Drdanová, A. P., Šípoš, R., Mackulak, T., Bimová, P., Tulipánová, A., Petro-
vičová, N., Ryba, J., Gál, M., Staňová, A. V., Imreová, Z. 319

SLEDOVÁNÍ PERFLUORALKYLOVANÝCH LÁTEK V MATEŘSKÉM MLÉCE
V RÁMCI BIOMONITORINGU

Gurovičová, A., Dvořáková, D., Gramblička, T. 321

EKOTOXICITA ATRAZÍNU A JEHO DEGRADAČNÝCH PRODUKTOV
VZNIKUTÝCH PO POKROČILOM OXIDAČNOM PROCESE

Horná, A., Derco, J., Čižmárová, O., Šoltýsová, N. 323

BIOUHLIE AKO NÁSTROJ ZMIERNENIA DOPADOV KLIMATICKÝCH
ZMIEN

Polťáková, L. 325

MONITORING VÝSKYTU ŤAŽKÝCH KOVOV V POVRCHOVEJ VODE A
SEDIMENTOCH V OBLASTI VODNEJ NÁDRŽE RUŽÍN

Stankovianska, A., Imreová, Z., Jančíková, V., Jančíková, R., Karlovská, I. 327

KOAGULÁCIA A DEZINFEKCIA AKO KONEČNÁ ÚPRAVA VYČISTENÝCH
KOMUNÁLNYCH ODPADOVÝCH VÔD ZA ÚČELOM OPAKOVANÉHO
VYUŽITIA V POLNOHOSPODÁRSTVE

Takács, F., Bodík, I., Varjúová, D. 329

MONITORING VPLYVU KARBONIZOVANÝCH ČISTIARENSKÝCH KALOV NA KVALITU A KVANTITU ODTEKAJÚCEJ DAŽĎOVEJ VODY ZO ZE- LENÝCH STRIECH - DVOJROČNÁ ŠTÚDIA <i>Vavřincová, L., Urbanová, J., Pipiška, M.</i>	331
OPĀTOVNÉ VYUŽITIE IÓNOV ŽELEZA V AKTIVAČNEJ NÁDRŽI PO ZRÁŽANÍ SULFIDOV <i>Lukáč, T., Imreová, Z.</i>	333
Posterová sekcia - stredoškolskí účastníci	
JE V NEŽIVEJ PRÍRODE ŽIVOT? <i>Mjartanová, N.</i>	337
VODA TVRDÁ AKO KAMEŇ? <i>Ofertáler, M., Šurkalová, V.</i>	339
VPLYV POLYVINYLCHLORIDU NA SPRÁVANIE RÝB <i>Blahušiak, T.</i>	341
VPLYV STRAVY NA AKNÉ <i>Rohoňová, P.</i>	343
LEPOK A OCHORENIA SPÔSOBENÉ LEPKOM <i>Murín, I.</i>	345
ZÁŽITKY Z CHEMICKÉHO KRÚŽKU <i>Hetešová, E., Baránek, K., Rímsky, S.</i>	347
NIE JE OLEJ AKO OLEJ <i>Šalamonová, V.</i>	349
ZELENÁ IMUNITA <i>Lačná, K.</i>	351
NIE "ŠUMIVÉMU" VITAMÍNU C <i>Žilková, E.</i>	353
MONITORING AKTUÁLNEHO STAVU VODNEJ NÁDRŽE RUŽÍN <i>Jančíková, R., Jančíková, V., Škarbeková, L., Karlovská, I.</i>	356
SYNTÉZA FUROÁTOV PRE PREPARFUMÉRSKY PRIEMYSEL Z POLNO- HOSPODÁRSKEHO ODPADU <i>Kovalčík, A.</i>	358
DEGRADÁCIA ATRAŽÍNU V MODELOVOM ROZTOKU S VYUŽITÍM OZÓNU <i>Šaffová, A., Šoltýsová, N., Dercó, J.</i>	360
IMUNOSENZOR PRE DETEKCIU MYŠIEHO HERPESVÍRUSU <i>Šiffalovič, M., Steinger, L., Blaškovičová, J.</i>	362
SORPCIA A FYTOREMEDIÁCIA PCBS A ŤAŽKÝCH KOVOV A ICH VPLYV NA FYZIOLOGICKÉ PROCESY RASTLÍN <i>Kanderka, A., Jabczun, J.</i>	363

Analytická chémie v analýze potravin

KONTROLA OBSAHU ŤAŽKÝCH KOVOV VO VÝŽIVOVÝCH DOPLNKOCH PRE ŠPORTOVCOV METÓDOU AAS

Andrej Bednár, Jakub Masác, František Čacho

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

xbednara@stuba.sk

Úvod

Proteínové prášky patria medzi jedny z najpoužívanejších doplnkov výživy. Obľubu si v posledných rokoch našli u mnoho športovcov, či už rekreačných alebo profesionálnych. Bielkoviny sú nevyhnutné pre fungovanie ľudského organizmu, pretože plnia funkciu ako podpora imunity, správna hydratácia tela, udržiavanie správneho pH organizmu a v neposlednom rade zabezpečujú ochranu a regeneráciu svalového tkaniva, ktoré sa pri fyzickej námahe opotrebuje.

Pretože pre analýzu proteínových práškov je potrebné ich vopred vhodne upraviť tak, aby stanovenie bolo čo najspoľahlivejšie a najpresnejšie, budeme sa v tejto práci venovať aj spôsobu úpravy vzorky.

Ďalej budeme stanovovať niektoré ťažké kovy (Cd, Pb, Cr a Cu) v týchto vzorkách metódou atómovej absorpčnej spektrometrie. Taktiež si optimalizujeme pracovné podmienky pre stanovenie kadmia a určíme niektoré metrologické parametre tohto stanovenia.

Experimentálna časť

Prvou časťou tejto práce bola úprava vzoriek. Ťažké kovy sme analyzovali vo vzorkách výživových doplnkov, konkrétne v šiestich druhoch proteínových práškov, v jednej vzorke BCAA a v jednej vzorke kreatínu. V prvom kroku sme hľadali ideálny postup mineralizácie vzorky. Pre tieto potreby sme využili vzorku č.1 – srvátkový proteín. Kombinovali sme rôzne návažky a rôzne objemy HNO₃, resp. HCl a pracovali sme s rozkladnými nádobkami. Následne sme vzorky mineralizovali pomocou mikrovlnného rozkladu, pričom sme použili metódu prevzatú z viacerých vedeckých článkov, ktorú sme podľa vlastného uváženia upravili. Z takto mineralizovaných vzoriek sme senzoricým hodnotením vybrali najideálnejší postup, ktorým sme v ďalšom kroku rozkladali všetky vzorky.

Ďalším krokom experimentálnej časti bola optimalizácia teplotného programu pre stanovenie kadmia. Táto optimalizácia je pri atómovej absorpčnej spektrometrii veľmi dôležitá, pretože počas doby jeho pôsobenia sa vzorka spracúva a taktiež prebieha samotné meranie, teda od neho závisí získaný signál a správnosť stanoveného výsledku. Cieľom optimalizácie bolo získať vhodnú teplotu pyrolýzy a atomizácie.

Následne sme validovali stanovenie kadmia zistením niektorých metrologických parametrov, konkrétne medzi detekcie, medzi stanovenia, opakovateľnosť a lineárny rozsah závislosti absorpcie od koncentrácie. Pre tieto účely sme používali zostrojené štandardné roztoky kadmia v nízkom koncentračnom rozsahu.

V poslednej fáze experimentálnej časti sme stanovili vybrané ťažké kovy v našich vzorkách. Koncentrácie ťažkých kovov sme stanovili kalibračne a správnosť týchto výsledkov sme overili metódou prídavku štandardu.

Výsledky a diskusia

Pomocou mikrovlnného rozkladu sme zistili vhodný postup úpravy vzoriek. Pre naše vybrané vzorky bolo ideálne použiť 4mL HNO₃ na 0,1g vzorky a mineralizácia pri 190°C. Týmto spôsobom sme upravili všetky vzorky výživových doplnkov.

Pred analýzou vzoriek sme najskôr optimalizovali teplotný program pre stanovenie kadmia. Ako optimálnu teplotu pyrolýzy sme zvolili 500°C a optimálnu teplotu atomizácie 1550°C.

Pomocou sady štandardných roztokov kadmia v nízkom koncentračnom rozsahu a roztoku blanku sme zistili niektoré metrologické parametre. Zistili sme, že lineárny rozsah kalibračnej krivky je v rozsahu 0,05 - 5µg.L⁻¹. Medzu detekcie sme určili na 0,01µg.L⁻¹ a dolnú medzu stanovenia na 0,045µg.L⁻¹. Opakovateľnosť stanovenia sme vyjadrili ako relatívnu smerodajnú odchýlku a to ako RSD=3,39%.

Ťažké kovy sme vo vzorkách stanovili metódou kalibračnej krivky. Správnosť získaných výsledkov sme overili metódou prídavku štandardu. Vo všetkých prípadoch sme dostali dostatočnú zhodu medzi oboma výsledkami.

Záver

Vo vzorkách výživových doplnkov sme metódou AAS stanovili niektoré ťažké kovy. Najvyššie množstvo kadmia sme stanovili v kreatíne. Olovo sa v najvyššej koncentrácii nachádzalo v srvátkovom proteíne, chróm v ryžovom a meď vo vegánskom proteíne vyrobenom zo sóje. Vo všeobecnosti môžeme povedať, že najvyššie množstvá ťažkých kovov sa nachádzajú v ryžovom a sójovom proteíne. Túto informáciu však nemôžeme považovať za smerodajnú, pretože v tejto práci nebola použitá reprezentatívna vzorka proteínových práškov.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou VEGA MŠ SR a SAV (projekt č. 1/0159/20). Táto práca bola podporená Agentúrou pre výskum a vývoj pod číslom projektu APVV-21-0211.

Literatúra

[1] ANDREWS, R. All About Protein Powders. [cit. 2.10.2022].

Dostupné na internete: <<https://www.precisionnutrition.com/all-about-protein-powders>>

[2] LEONARD, J – BUTLER, N. Health benefits of protein powders, medicalnewstoday.com. 2018. [cit. 2.10.2022].

Dostupné na internete: <https://www.medicalnewstoday.com/articles/323093#_noHeaderPrefixedContent>

[3] Lenntech. Heavy metals. [cit. 3.10.2022].

Dostupné na internete: <<https://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm>>

[4] LABUDA, J. – ŠPÁNIK, I. – TARAPČÍK, P. a i. Analytická chémia. 1. vyd. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2014. 671 s. ISBN 978-80-227-4242-9.

[5] KOMÁREK, J. Atomová absorpčná spektrometria. Brno : Masarykova univerzita, 2000. 85 s. ISBN 80-210-2500-X.

Extrakcia kumarínov z citrusovej kôry

Lucia Krasňanská, Katarína Hroboňová

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

xkrasnanskal@stuba.sk

Úvod

Citrusové plody sú celosvetovo obľúbeným ovocím, ktoré obsahuje množstvo bioaktívnych látok. Po konzumácii alebo spracovaní plodov však približne 50 % z tohto ovocia predstavuje nepoživatelný odpad, ktorý zahŕňa šupky, semená či zvyšky segmentov. Tieto časti stále obsahujú značné množstvo potenciálne využiteľných bioaktívnych zlúčenín, ku ktorým patria polyfenoly, flavonoidy, karotenoidy, vitamíny, ale aj kumaríny [1]. Mnohé kumaríny sú známe priaznivým pôsobením na ľudský organizmus, pričom vykazujú najmä antimikrobiálne, antivírusové, protizápalové, protirakovinové, antioxidantné či antikoagulačné účinky. Z tohto dôvodu nachádzajú uplatnenie pri výrobe liečiv, kozmetiky či v iných priemyselných odvetviach [2]. Cieľom práce bolo prešetriť vplyv extrakčných rozpúšťadiel na výťažok kumarínov z odpadových častí citrusových plodov.

Experimentálna časť

Na extrakciu kumarínov zo vzoriek citrusov boli použité dve extrakčné techniky: extrakcia rozpúšťadlom podporená ultrazvukom (UAE) a extrakcia rozpúšťadlom podporená miešaním. Testované rozpúšťadlá boli: deionizovaná voda, metanol, (cholínchlorid/L-kyselina mliečna, 1:4 (mol/mol))/voda (75:25, v/v) a cholínchlorid/L-kyselina mliečna/1,3-propándiol, 1:2:1 (mol/mol/mol). Testovali sa rôzne extrakčné teploty (23, 40 a 50 °C) a extrakčné časy (10, 20 a 30 min). Extrakty sa analyzovali metódou HPLC-DAD-FLD s časom analýzy 17 min. Na separáciu sa použila kolóna typu Kinetex C18, s rozmermi 100 x 4,6 mm a veľkosťou častíc 5 µm. Mobilnou fázou bola zmes A – roztok kyseliny octovej vo vode (1 %) a B – roztok kyseliny octovej v metanole (1 %) s gradientovou elúciou. Gradientový program bol nasledovný: počiatočné podmienky gradientu nastavené na 20 % A, následne lineárny gradient na 45 % A počas 12 min. Po 12 min sa gradient naprogramoval na 100 % A počas 0,5 min a udržiaval sa 2 min. Po celkových 14,5 min sa zloženie mobilnej fázy vrátilo na počiatočné podmienky počas ďalších 0,5 min. Prietok mobilnej fázy bol 1 ml/min. Detekcia sa u detektora s diódovým poľom uskutočňovala pri $\lambda = 320$ nm a pri fluorescenčnom detektore boli nastavené $\lambda_{ex} = 320$ nm a $\lambda_{em} = 450$ nm.

Analyzované vzorky zahŕňali: kôru limetky, grapefruitu a pomela. Ovocie bolo zakúpené v miestnom supermarkete. Vzorky citrusov boli pred analýzou umyté pod tečúcou vodou (3 min, teplota vody 23 °C). Kôra citrusu sa oddelila od dužiny a pokrájala na kúsky s rozmermi približne 2 x 2 mm. Takto pripravené vzorky boli na ďalšie použitie skladované v mikroténových vreckách pri teplote -18 °C.

Výsledky a diskusia

Prvá časť práce bola orientovaná na výber vhodného extrakčného rozpúšťadla pre extrakciu kumarínov z limetkovej kôry. Pre extrakciu podporenú ultrazvukom pri teplote 40 °C a čase 20 min,

sa najvyšší a porovnateľný výťažok kumarínov získal pomocou deionizovanej vody a zmesi (cholínchlorid/L-kyselina mliečna, 1:4)/voda (75:25, v/v), ktorá patrí do skupiny zmesí s nízkou teplotou prechodu (LTTM). Vzhľadom na tento výsledok sa ďalšie extrakčné parametre testovali za použitia vody. Z prešetrenia vplyvu teploty na množstvo extrahovaných kumarínov sa ukázalo, že vyššia teplota umožňuje získať vyšší výťažok kumarínov. Ako ďalší parameter sa testoval čas extrakcie, pričom sa zistilo, že za najvhodnejší čas extrakcie možno zvoliť 10 min.

Ďalšia fáza práce bola zameraná na výber vhodného extrakčného rozpúšťadla pri extrakcii podporenej miešaním. Východiskové podmienky predstavovali čas extrakcie 30 min a teplotu 40 °C. V tomto prípade priaznivý výťažok kumarínov poskytli deionizovaná voda, zmes (cholínchlorid/L-kyselina mliečna, 1:4)/voda (75:25, v/v), ale aj metanol. Pre všetky tri rozpúšťadlá sa následne prešetril vplyv teploty na výťažok kumarínov. V prípade použitia vody bol pri teplote 23 °C výťažok kumarínov o 9,8 % vyšší v porovnaní s výťažkom pri teplote 40 °C. Pri použití metanolu bol pri extrakčnej teplote 40 °C o 14,5 % vyšší výťažok v porovnaní s teplotou 23 °C. Rozdiely mohli byť spôsobené vplyvom rozdielnych mechanizmov extrakcie vyplývajúcich z odlišných teplôt, viskozít rozpúšťadiel alebo schopnosti rozpúšťadiel penetrovať do materiálu vzorky. V prípade zmesi (cholínchlorid/L-kyselina mliečna, 1:4)/voda (75:25, v/v) poskytlo použitie extrakčnej teploty 40 °C o 41,2 % vyšší výťažok v porovnaní s extrakčnou teplotou 50 °C. Použitie uvedenej LTTM a metanolu pri extrakčnej teplote 40 °C prinieslo porovnateľné výsledky.

Z výsledkov tiež vyplynulo, že celkové množstvo kumarínov bolo pri 30-minútovej extrakcii podporenej miešaním porovnateľné s 20-minútovou extrakciou podporenou ultrazvukom, preto možno určiť UAE ako vhodnejšiu metódu na extrakciu kumarínov. Z komplexnej analýzy výsledkov vyplynulo, že na extrakciu kumarínov z kôry citrusov sú vhodné tieto podmienky: UAE s použitím deionizovanej vody ako rozpúšťadla, s teplotou extrakcie 40 °C a časom 10 min. Najvhodnejšie extrakčné podmienky sa aplikovali aj na vzorky kôry grapefruitu a pomela.

Záver

V rámci tejto práce sa navrhli vhodné extrakčné podmienky pre extrakciu kumarínov z testovaných vzoriek citrusov. Metódou HPLC-DAD-FLD sa detegovali a stanovili v kôre limetky kumaríny umbeliferón a herniarín, čo bolo v súlade s publikovanými výsledkami [3, 4]. V kôre grapefruitu bola zistená prítomnosť umbeliferónu a v kôre pomela prítomnosť umbeliferónu a skoparónu. Tieto výsledky môžu byť využiteľné pre oblasť farmácie, potravinárstva, či kozmetiky. Použitím ďalších techník, ako napr. selektívna extrakcia v systéme tuhá fáza-kvapalina alebo preparatívna chromatografia, by bolo možné získavanie týchto fytochemikálií z nepoživatelných častí citrusového ovocia v čo najčistejšom stave.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0159/20.

Literatúra

- [1] Mahato, N.; Sinha, M.; Sharma, K.; Koteswararao, R.; Cho, M. H. *Foods* **2019**, *8*, 523.
- [2] Kùpeli Akkol, E.; Genç, Y.; Karpuz, B.; Sobarzo-Sánchez, E.; Capasso, R. *Cancers* **2020**, *12*, 1959.
- [3] Jungen, M.; Lotz, P.; Patz, C.-D.; Steingass, Ch. B.; Ralf Schweiggert, R. *Food Chem.* **2021**, *359*, 129804.
- [4] Mercolini, L.; Mandrioli, R.; Ferranti, A.; Sorella, V.; Protti, M.; Epifano, F.; Curini, M.; Raggi, M. A. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*(8), 1694-1701.

Stanovenie Pb a Cd v čajoch

Jakub Jánoš^a, František Čacho^a, Jakub Masác^a, Zuzana Melichová^b

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

(b) *Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 09 Banská Bystrica*

xjanosi@stuba.sk

Úvod

Práca sa zaoberá všeobecnou charakteristikou vybraných kovových prvkov (Cd, Pb), ich výskytom v prírode, fyzikálno-chemickými vlastnosťami, ale aj zdravotnými rizikami pre ľudí. V ďalších kapitolách sa pojednáva o spôsoboch rozkladu rastlinných vzoriek, a o analytických metódach, ktoré sa používajú na stanovenie kovových prvkov. V závere práce sa stanovilo Cd a Pb v niekoľkých vzorkách čajov metódou AAS.

Experimentálna časť

Postup úpravy vzorky pozostával z vysušenia vzorky na konštantnú hmotnosť a rozdrvení na prach. Následne na extrakciu analytu z matrice bol využitý mokrý rozklad podporený mikrovlnným žiarením. Odvážilo sa 0,25 g prášku vzorky do PTFE nádoby, kde sa nachádzala rozkladná zmes: 7 ml konc. HNO₃. Mikrovlnný program prebiehal pomocou zariadenia (Multiwave Go) a pozostával z 2 krokov. V prvom kroku sa zvýšila teplota na 190 °C počas 10 minút. Druhý krok pozostával z udržiavania teploty 190 °C počas 30 minút [1].

Následne vzorky štyroch čajov boli prenesené do 25 ml baniek ktoré boli doplnené deionizovanou vodou. Vo vzorkách boli stanované 2 ťažké kovy Cd a Pb. Stanovenie kadmia prebiehalo pomocou ETAAS (ContraAA 700, Analytik Jena) s optimalizovaným programom (tabuľka 1) [2]. Pričom teplotný program pre stanovenie olova bol odporúčaný výrobcom, bez využitia modifikátoru.

Tabuľka 1: Teplotný program ETAAS [2]

Prvok	Modifikátor	Sušenie (°C)	Pyrolýza (°C)	Atomizácia (°C)	Čistenie (°C)
Cd	0,5 g/L Pd 0,3 g/L Mg(NO ₃) ₂	110	750	1600	2450
Pb	–	110	800	1500	2450

Kalibračná krivka pre Cd a Pb bola stanovená na základe nami zvolených roztokov o koncentráciách:

Cd: 0.1 µg/L, 0.2 µg/L, 0.5 µg/L, 1.0 µg/L 2.0 µg/L 5.0 µg/L

Pb: 1.0 µg/L, 2.0 µg/L, 5.0 µg/L, 10.0 µg/L, 20.0 µg/L, 50.0 µg/L

Diskusia a záver

V práci sú opísané spektrálne metódy (AAS, AES/OES a ICP-MS) a elektrochemické metódy (polarografia, voltampérometria). Popísané sú výhody a nevýhody jednotlivých metód a porovnané sú vybrané prístroje. Posledná kapitola sa zaoberá súčasným stavom v analýze kovových prvkov v rôznych matriciach. Zistené obsahy olova v čajoch sme porovnali s Vestníkom Ministerstva pôdohospodárstva (11.9.2006) a zistili sme, že ani jeden čaj neprekračuje legislatívou prípustné limity [3]. Avšak hodnoty olova v čaji sa líšili v závislosti od krajiny pôvodu a kvality čaju.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou VEGA MŠ SR a SAV (projekt č. 1/0159/20). Táto práca bola podporená Agentúrou pre výskum a vývoj pod číslom projektu APVV-21-0211.

Literatúra

- [1] ZHONG, W.-S. et al.: (2016). *Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. Journal of Food and Drug Analysis, 24(1), 46–55. doi:10.1016/j.jfda.2015.04.010* [online] Dostupné na internete: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1021949815000757>
- [2] MICHALEC, S.: (2017). *Stanovenie kadmia metódou vysokorozlišovacej atómovej absorpčnej spektrometrie. Evidenčné číslo: FCHPT-13569-76405*
- [3] https://www.svps.sk/legislativa/legislativa_kodex.asp

Využitie UAE a MAE na extrakciu kumarínu zo vzoriek pekárenských výrobkov s obsahom škorice

Diana Zsilinszká, Petra Lišková, Katarína Hroboňová

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

xzsilinszkad@stuba.sk, xliskovap@stuba.sk

Úvod

Kumarín patrí do skupiny organických heterocyklických zlúčenín. Je to prírodná zlúčenina prirodzene sa nachádzajúca v rastlinách (napr. kôra škorícovníka, byliny ako napr. komonica lekárska, levanduľa alebo rumanček, citrusy). Ako prídavná látka sa vyskytuje v parfumoch, kozmetike alebo v potravinách, kde sa používa hlavne ako zvýrazňovač arómy alebo je zložkou dochucovadla (napr. potraviny obsahujúce škoricu). Škorica má horkú, korenistú chuť, intenzívnu vôňu a preto sa primárne používa na prípravu cukrovínok alebo iných pekárenských výrobkov (sladké pečivo, sušienky, raňajkové cereálie) [1].

V príprave vzoriek pre HPLC analýzu sa využívajú extrakčné techniky, vrátane extrakcie podporenej ultrazvukom (UAE) a extrakcie podporenej mikrovlnným žiarením (MAE). Pri UAE je vzorka s rozpúšťadlom vystavená účinku ultrazvuku v rozmedzí frekvencií od 20 do 40 kHz. Mikrovlnná extrakcia spája pôsobenie elektromagnetického žiarenia (frekvencie v rozsahu 300 MHz až 300 GHz) a tradičnú extrakciu rozpúšťadlom, kde mikrovlnné žiarenie preniká do štruktúry vzorky [2; 3].

Cieľom práce bolo prešetriť vplyv podmienok extrakcie (typ extrakčnej techniky – UAE/MAE, druh extrakčného rozpúšťadla a zloženie extrakčných zmesí) na výťažnosť extrakcie kumarínu, overiť vhodnosť HPLC metódy na analýzu extraktov vybraných potravinových vzoriek a otestovať vhodné experimentálne podmienky na extrakciu kumarínu z reálnych vzoriek s obsahom škorice.

Experimentálna časť

Analyzované vzorky cereálií a pekárenských výrobkov boli získané z obchodnej siete a uskladňované v pôvodnom obale na suchom a tmavom mieste. Pred analýzou boli rozdrvené.

Na extrakciu sa použili rozpúšťadlá, metanol, etanol, voda, zmesi s nízkou teplotou prechodu (LTTM) zložené z cholínu chloridu a L-kyseliny mliečnej v pomeroch 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 (mol/mol) a ich kombinácie s vodou v pomeroch 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 (v/v). Podmienky UAE pre extrakciu kumarínu zo vzoriek boli nasledovné: teplota 50°C, čas extrakcie 10 min a pomer hmotnosť vzorky/objem extrakčného činidla bol 1:2,5 (g/ml). Pri MAE extrakcia trvala 1 min, mikrovlnný výkon bol 119W a pomer hmotnosť vzorky/objem extrakčného činidla bol 1:5 (g/ml).

Analýza extraktov sa uskutočnila metódou HPLC-DAD (kvapalinový chromatograf Agilent Technologies) s kolónou Kinetex C18 (100 x 4,6 mm, 5 µm) a dvojzložkovou mobilnou fázou, 1% kyselina octová (A) a 1% kyselina octová v metanole (B). Priebeh lineárneho gradientu bol 0 - 12 min 20 - 45% zložky B. Prietok mobilnej fázy bol 1 ml·min⁻¹, dávkovací objem bol 20 µl, teplota kolóny bola 23°C. Na detekciu kumarínu sa použil spektrofotometrický detektor s diódovým poľom, chromatogramy sa snímali pri vlnovej dĺžke 280 nm a UV spektrá v rozsahu 190-400 nm.

Výsledky práce a diskusia

Na extrakciu kumarínu z pekárenských výrobkov sa testovali tradičné extrakčné rozpúšťadlá a LTTM zmesi zložené z cholíu chloridu a L-kyseliny mliečnej v pomeroch, ktoré predstavujú „zelený typ“ rozpúšťadiel s možnosťou variability vlastností pomerom zložiek.

Výtťažnosti UAE kumarínu mali stúpajúci trend s nárastom podielu L-kyseliny mliečnej, pričom najvyššia výtťažnosť sa dosiahla pre extrakciu zmesou LTTM 1:4 (mol/mol). Prídavok vody k LTTM zmesiam mal vplyv na viskozitu výslednej zmesi, avšak nemal pri UAE výrazný efekt na zlepšenie účinnosti extrakcie (v porovnaní s LTTM bez prídavku vody). Najvyššie výtťažnosti kumarínu pri použití UAE sa dosiahli pre extrakčné rozpúšťadlá metanol (>95%) a zmes LTTM 1:4 s vodou 50/50, v/v (93%).

Pre MAE sa so zvyšujúcim podielom L-kyseliny mliečnej pozoroval pokles výtťažností. Prídávaním vody do LTTM zmesi sa pozoroval klesajúci trend výtťažností od 100% LTTM po LTTM/voda 50/50, kedy dosiahol minimum a následne s ďalším prídavkom vody sa výtťažnosť mierne zvyšovala. Zvýšenie výtťažnosti v zmesiach s vyšším podielom vody (75%, 90% podiel vody v LTTM) je pravdepodobne výsledkom výrazného príspevku vody v procese MAE. Pri MAE sa maximálne výtťažnosti dosiahli aplikovaním LTTM 1:3 (97%) alebo použitím vody (96%).

Na stanovenie kumarínu v extraktoch sa použila HPLC-DAD, ktorá bola hodnotená na základe parametrov, LOD (0,03 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), LOQ (0,09 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), lineárny koncentračný rozsah (0,1 - 100 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) a čas analýzy bol 16 min.

Ako reálne potravinové vzorky sa analyzovali dva druhy raňajkových cereálií a jeden druh škoricových sušienok, všetky s rozdielnym obsahom škorice od 0,2% do 0,5%. Pomocou LTTM extrakčných zmesí sa dosiahli porovnateľné výtťažnosti ako pre vodu a mierne nižšie ako pre metanol. V analyzovaných vzorkách bol obsah kumarínu pod hranicu najvyššieho povoleného množstva kumarínu (pre raňajkové cereálie - 20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, pre jemné pekárske výrobky s obsahom škorice - 15 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) [4].

Záver

UAE aj MAE sú vhodné techniky pre prípravu vzoriek pre HPLC analýzu. Z porovnania navrhnutých extrakčných podmienok vyplynulo, že pri MAE sa používal väčší objem rozpúšťadla ako pri UAE, ale extrakčný čas bol výrazne kratší (1/10 času UAE). Mikrovlnné žiarenie zvyšuje kinetiku extrakčného procesu, tým že preniká do štruktúry vzorky, takže dochádza k zvýšeniu účinnosti a skráteniu času extrakcie.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0412/20. PodĎakovanie patrí aj Doc. Ing. M. Jablonskému, PhD. z Oddeleniu dreva, celulózy a papiera za poskytnutie LTTM rozpúšťadiel.

Literatúra

- [1] Matos, M. J.; Santana, L.; Uriarte, E. et al. Phytochemicals - Isolation, Characterisation and Role in Human Health, IntechOpen, **2015**. ISBN 978-953-51-2170-1, 113–118
- [2] Hagarová, I. Chem. listy, **2015**, 109, 269
- [3] Destandau, E.; Michel T.; Elfakir, E. Natural Product Extraction, RSC Publishing, **2013**. ISBN 978-1-84973-606-0, 113–156
- [4] REGULATION (EC) No 1334/2008 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on flavourings and certain food ingredients with flavouring properties for use in and on foods and amending Council Regulation (EEC) No 1601/91, Regulations (EC) No 2232/96 and (EC) No 110/2008 and Directive 2000/13/EC, 16 December 2008

Optimization of derivatization procedure for determining biogenic amines in wine with gas chromatography

Roksolana Fromel*, Olga Vyviurska, Ivan Špánik

FCHPT STU

Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovenská republika

xfromel@stuba.sk

Biogenic amines (BAs) are nitrogenous organic compounds whose presence in food can pose a health risk to consumers [1]. Since concentration of BAs in food is not constant, these compounds can be used as indicators of the quality and freshness of products that are included in the normal human diet [2]. BAs are often found in various fermented foods, such as wine, beer and milk. The compounds can be formed as a result of microorganisms activity at various stages of wine production and storage [3]. Monitoring and controlling biogenic amines in wine is particularly challenging, due to influence of matrices, presence of potentially interfering components or trace concentration of analytes [4].

The aim of this study was to develop an efficient method for extraction of BAs in wine samples. In our case, stir bar sorptive extraction (SBSE) with polydimethylsiloxane (PDMS) sorbent film was applied at a preconcentration step. A gas chromatograph (GC, Agilent Technologies) coupled with a time-of-flight mass spectrometer (TOF, Agilent Technologies) was used to analyze the samples. Separation of derivatized biogenic amines was performed using an BPX-5MS column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). Isobutyl chloroformate was chosen as the derivatizing agent. A multivariate experimental design was tested in order to determine statistically significant variables. Parameters such as pH (8-12), volume of derivatization agent (5-200 μl), derivatization time (2-38 min) and addition of 2.5% ammonia solution were optimized. A N-isobutylcarbonyldodecylamine was used as an internal standard.

The derivatization efficiency was evaluated based on the number of the derivatized amines and their peak area and the results obtained from the Pareto analysis. It was found that the number of extracted and detected compounds depends on acidity of the sample. The largest number of compounds was identified at pH 11. On the other hand, the results showed that a higher pH value and the addition of ammonia reduce the efficiency of the derivatization of tyramine, histamine and 2-phenylethylamine. The best results were obtained using excess of isobutylchloroformate. In addition, it was found that derivatization time has no statistical effect on derivatization at all.

Acknowledgment

This work was created with the support of projects: grant VEGA 1/0521/19.

Literature

[1] AC RUIZ-CAPILLAS, Claudia; HERRERO, Ana M. Impact of biogenic amines on food quality and safety. *Foods*, 2019, 8:2: 62.

- [2] PAPAGEORGIU, Myrsini, et al. Literature update of analytical methods for biogenic amines determination in food and beverages. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 98: 128-142.
- [3] ARRIETA, Marina Patricia; PRATS-MOYA, María Soledad. Free amino acids and biogenic amines in Alicante Monastrell wines. *Food Chemistry*, 2012, 135.3: 1511-1519.
- [4] DU, Yingqi, et al. Rapid simultaneous analysis of ten biogenic amines in aquatic products through ultra-high performance supercritical fluid chromatography combined with mass spectrometry. 2022.

ŠTÚDIUM A VÝBER VHODNÝCH PARAMETROV MIKROEXTRAKCIE JEDNOU KVAPKOU NA IZOLÁCIU A OBOHATENIE REZÍDUÍ PESTICÍDOV Z MLIEKA

Tomáš Vidošovič, Agneša Szarka Svetlana Hrouzková

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

xvidosovic@stuba.sk

Úvod

Pesticídy sú v poľnohospodárstve používané na usmrcovanie škodlivých organizmov. Vďaka eliminácii škodcov je možné dosiahnuť vyššiu produkciu plodín, ovocia a zeleniny a zároveň obmedziť výskyt chorôb prenášaných hmyzom [1]. Použitie nadmerných dávok pesticídov, ich dlhodobá aplikácia alebo skrátenie obdobia medzi poslednou aplikáciou a obdobím zberu môže spôsobiť kontamináciu potravín s nadmerným množstvom rezíduí pesticídov [2]. Pesticídy sa môžu hromadiť v životnom prostredí a v tukovom tkanive zvierat. Vyskytovať sa môžu v toxických množstvách v živých organizmoch, čím môžu spôsobiť sekundárnu toxicitu v živočíšnych potravinách, ako je mäso a mlieko. Kravské mlieko môže obsahovať vysoké hladiny rezíduí pesticídov, ak sú kravy kŕmené kontaminovaným krmivom a/alebo pitnou vodou [3]. Dlhodobá konzumácia mlieka kontaminovaného pesticídmi môže predstavovať významné zdravotné riziko pre spotrebiteľov, vzhľadom na toxické a karcinogénne vlastnosti pesticídov [4]. Legislatíva Európskej únie (EÚ) definuje maximálny reziduálny limit (MRL) ako právom dovolenú hornú hladinu koncentrácie rezíduí pesticídov v alebo na potravinách alebo krmivách. Európska komisia vydáva nariadenie na kontrolný program EÚ, ktorého úlohou je zaisťovať dodržiavanie predpísaných MRL pesticídov v a na potravinách rastlinného či živočíšneho pôvodu [5]. Preto je potrebné vyvíjať multireziduálne analytické metódy, ktoré budú dostatočne citlivé a selektívne aj na stanovenie pesticídov na nízkych koncentračných hladinách a ktoré zjednodušujú proces extrakcie, budú aplikovateľné na multireziduálnu analýzu komplexných vzoriek a zároveň budú limitovať použitie toxických rozpúšťadiel. Týmto sa môžu redukovať náklady spojené s likvidáciou odpadu a znížiť sa negatívny dopad na životné prostredie [6]. Jednou z takýchto metód je aj mikroextrakcia jednou kvapkou [7-8].

Cieľom tejto práce je prispieť k vývoju ekologickej analytickej metódy na simultánne multireziduálne stanovenie pesticídov vo vzorkách mlieka pomocou techniky mikroextrakcie jednou kvapkou priamym ponorením (DI- SDME) s použitím binárneho extrakčného rozpúšťadla.

Experimentálna časť

Vzorka mlieka bola zriedená a následne fortifikovaná roztokom štandardov 36 pesticídov rozpustených v etanole. Objem 2 mL takto upravenej vzorky bol prenesený do vialky s objemom 4 mL. Ku vzorke sa do vialky pridalo malé magnetické miešadlo a vialka bola umiestnená na stred pracovnej plochy magnetického miešadla. Mikrostriekačka s objemom 10 μ L bola pomocou lapákov upevnená na stojan. Hrot ihly bol ponorený približne do hornej tretiny roztoku. Spustilo sa miešanie

a do miešaného roztoku bolo veľmi opatrne a pomaly vytlačaných 2 μL binárneho extrakčného rozpúšťadla chlórbenzén:toluén 1:1. Po uplynutí času extrakcie bola kvapka natiehnutá späť do mikrostriekačky. Analýzy boli realizované na plynovom chromatografe (6980N Agilent Technologies, USA) v kombinácii s hmotnostným spektrometrom (5975B Agilent Technologies, USA) so split/splitless dávkovačom a kolónou HP5-MS (Agilent 19091S-433) za podmienok s programovanou teplotou.

Výsledky a diskusia

Na úvod prebehla voľba vhodných chromatografických parametrov, ktoré bolo potrebné vzhľadom na dostupné vybavenie prispôbiť. Skúmal sa vplyv predkolóny na účinnosť separácie analytov. Volila sa vhodná teplota dávkovacieho vstupu (testoval sa rozsah 150 – 300 °C) a čas otvorenia deliaceho ventilu (splitless time) (v rozsahu 0,2 – 2 min). Následne boli testované parametre zamerané na zvýšenie extrakčnej účinnosti DI-SDME, konkrétne vplyv veľkosti headspace objemu na DI-SDME a riedenie vzorky mlieka a iné. Ukázalo sa, že najvhodnejšie extrakčné parametre sú nasledovné: zriedenie mlieka 1:100 deionizovanou vodou, binárne extrakčné rozpúšťadlo chlórbenzén:toluén v pomere 1:1 (v/v), objem kvapky 2 μL , headspace objem 2 mL, intenzita miešania vzorky 100 rpm, čas extrakcie 20 min. Ďalší výskum sa bude venovať zvýšeniu účinnosti extrakcie a validácii metódy.

Záver

SDME patrí medzi perspektívne „zelené“ techniky s výhodou nízkej spotreby organických rozpúšťadiel. Testovali sme vplyvy viacerých parametrov v rámci experimentálneho usporiadania SDME na extrakciu vybraných pesticídov zo vzorky mlieka. Budúci výskum by sa mal zamerať na voľbu ďalších extrakčných parametrov ako napríklad pomer intenzity miešania a času extrakcie, použitie sorbentov v predúprave vzorky a vplyv teploty na účinnosť DI-SDME.

PodĎakovanie

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

Literatúra

- [1] Chen, X.; Panuwet, P.; Hunter, R. E.; Riederer, A. M.; Bernoudy, G. C.; Barr, D. B.; Ryan, P.B. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* **2014**, 970, 121-130.
- [2] Özdemir, C.; Özdemir, S.; Oz, E.; Oz, F. J. *Food Process. Preserv.* **2019**, 43e14173.
- [3] Jeong, I.; Kwak, B.; Ahn, J.; Jeong, S. *Food Chem.* **2012**, 133, 473-481.
- [4] Kubasová, N. Diplomová práca. Bratislava. **2021**, 1-76.
- [5] Správa o kontrole rezíduí pesticídov v potravinách za rok **2020**. Svps.sk. https://www.svps.sk/dokumenty/potraviny/Sprava_rezidua_pesticidov_v_potravinach_2020.pdf (citované 2022-10-26)
- [6] Hrouzková, S., Szarka, A., Zichová, S. *Chem. Listy.* **2018**, 112, 165-174.
- [7] Zichová, S.; Brisudová, A.; Hrouzková, S. *Nova Biotechnol. Chim.* **2018**, 17, 1-15.
- [8] Zichová, S.; Brisudová, A.; Hrouzková, S. *Acta Chim. Slovaca.* **2018**, 11, 60-67.

Optimalizácia podmienok headspace mikroextrakcie tuhou fázou pre analýzu pív

Michaela Lelovská, Liudmyla Khvalbota, Ivan Špánik

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

lelovska.michaela@gmail.com

Úvod

Pivo je jedným z najstarších alkoholických nápojov. Hoci sú na jeho produkciu potrebné 4 základné suroviny: chmeľ, slad, kvasinky a voda, výsledkom je veľmi komplexný nápoj obsahujúci obrovské množstvo zlúčenín [1]. Za kvalitu piva, jeho špecifickú chuť a vôňu sú zodpovedné najmä prchavé organické zlúčeniny (VOCs), ktorých koncentrácia v pive sa pohybuje na stopovej úrovni, rádo vo ppb. VOCs je možné rozdeliť do rôznych chemických tried: alkoholy, karboxylové kyseliny, estery, terpény, karbonylové zlúčeniny a ďalšie. Vzhľadom na vysokú prchavosť a veľmi nízku koncentráciu VOCs v pive je headspace mikroextrakcia tuhou fázou (HS-SPME) v spojení s plynovou chromatografiou a hmotnostnou spektrometriou (GC-MS) vhodnou metódou na ich extrakciu z komplexnej matrice piva, ich zakoncentrovanie a následnú analýzu. HS-SPME ako extrakčná technika je veľmi citlivá a rýchla. Obrovskou výhodou je, že je bezrozpušťadlová, čím implementuje princípy zelenej chémie [2]. Spojenie HS-SPME s GC-MS bolo v minulosti mnohokrát použité pre analýzu VOCs v pive [3], víne [4], ale aj v potravinách, napríklad v syroch [5]. Cieľom tejto práce bola optimalizácia podmienok HS-SPME pre extrakciu VOCs z piva.

Experimentálna časť

Našou vzorkou pre optimalizáciu jednotlivých parametrov bolo svetlé pivo značky Zlatý Bažant 10°. Po otvorení bola vzorka premiestnená do desiatich 50 ml nádob, ktoré boli následne zamrazené na -18 °C. Pred analýzou bolo potrebné množstvo vzorky rozmrazené a presný objem vzorky bol umiestnený do 20 ml SPME vialiek. Ďalej bol pridaný NaCl a benzofenón ako vnútorný štandard. Na SPME extrakciu boli použité rôzne druhy sorbentov (PDMS, PDMS/DVB, CAR/PDMS a DVB/CAR/PDMS). Analýza sa vykonávala na plynovom chromatografe značky Agilent so splitless dávkovaním. Teplota dávkovača bola 250 °C. Separácia VOCs sa uskutočnila na polárnej DB-FFAP kolóne s rozmermi 30 m x 250 µm x 0.25 µm. Ako nosný plyn bolo použité He (99,995%) s prietokom 1 ml/min. Teplota termostatu bola programovaná od 40 °C (10 min) s teplotným gradientom 2 °C/min do 220 °C. MS detektor s kvadrupólovým analyzátorom pracoval v SCAN móde.

Výsledky a diskusia

Pri optimalizácii podmienok SPME extrakcie sme sa najskôr zamerali na výber vhodného sorbentu, nakoľko jeho výber má veľký vplyv na účinnosť extrakcie. Boli testované 4 rôzne druhy sorbentov (PDMS, PDMS/DVB, CAR/PDMS a DVB/CAR/PDMS). Počet extrahovaných látok ako aj plochy ich píkov boli použité ako kritérium pre výber vhodného sorbentu. Vyhodnotením jednotlivých chromatogramov sme prišli k záveru, že použitím 50/30 µm DVB/CAR/PDMS vlákna bol extrahovaný najväčší počet VOCs zo vzorky a taktiež poskytlo najvyššie plochy pre sledované

skupiny VOCs. Na rozdiel od ostatných použitých vlákien, DVB/CAR/PDMS je považované za univerzálne, pretože zabezpečuje extrakciu zlúčenín širokého rozsahu polarity, ale aj menších a väčších zlúčenín. Toto vlákno bolo tiež použité vo viacerých predchádzajúcich HS-SPME extrakciách VOCs [3,6]. Ďalším sledovaným parametrom bol objem vzorky. Zvolili sme objem 5 ml, pretože so zvyšujúcim objemom vzorky sa znižoval objem headspace fázy a tým aj množstvo extrahovaných zlúčenín, čo sa prejavovalo poklesom plôch pík. Prídavok 2,5 g anorganického modifikátora zabezpečil zvýšenie iónovej sily a tým aj extrakciu analytov. Optimalizáciou teploty inkubácie a extrakcie sme zistili, že so zvyšovaním teploty sa znižuje plocha extrahovaných esterov, zatiaľ čo plocha karboxylových kyselín sa zvyšuje. Z toho dôvodu sme zvolili teplotu 50 °C. Optimálny čas inkubácie sme zvolili 40 min a čas extrakcie 60 min. Posledným parametrom bola rýchlosť miešania vzorky počas extrakcie. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté pri 750 rpm.

Záver

Všetky parametre HS-SPME sme úspešne zoptimalizovali a môžeme ich použiť pri charakterizácii aromatického profilu pív rôznych značiek vyrobených rôznymi technologickými postupmi.

Pod'akovanie

Autori ďakujú Agentúre na podporu výskumu a vývoja za grant APVV-21-0211, a v neposlednom rade STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov.

Literatúra

- [1] Buiatti, Stefano. (2009) Beer Composition: An Overview, In: Beer in health and disease prevention. Ed.: Victor R. Preedy, 213-225, Academic Press, ISBN 9780123738912.
- [2] Rossi, S.; Sileoni, V.; Perretti, G.; Marconi, O. J. Sci. Food Agric. **2014**; 94(5): 919-928.
- [3] Pinho, O.; Ferreira, I. M.P.L.V.O.; Santos, L. H.M.L.M. J. Chromatogr. A. **2006**; 1121 (2): 145-153.
- [4] Furdíková, K.; Khvalbota, L.; Machyňáková, A.; Špánik, I. J. Chromatogr. B. **2021**; 1167: 122565.
- [5] Cardinali, F.; Foligni, R.; Ferrocino, I.; Harasym, J.; Orkusz, A.; Milanović, V.; Franciosa, I.; Garofalo, C.; Mannozi, C.; Mozzon, M.; Cocolin, L.; Aquilanti, L.; Osimani A. Food Res. Int. **2022**; 162 (A): 112011.
- [6] Silva, G. C.; Silva, A. A.S.; Silva, L. S.N.; Godoy, R. L. O.; Nogueira, L. C.; Quitério, S. L.; Raices, R. S.L. Food Chem. 2015; 167: 71-77.

Vývoj analytickej stratégie pre overenie autenticity špaldovej múky

Natália Ritomská, Vojtěch Hrbek, Klára Navrátilová, Jana Kvirencová,
Jana Hajšlová

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

ritomskn@vscht.cz

Úvod

Falšovanie potravín, ich náhrada, nariadenie alebo nepravdivé označenie a popis je problémom, ktorý má za cieľ neoprávnenne dosiahnuť vyšší zisk a oklamať spotrebiteľa. V krajnom prípade môže vyústiť až k zdravotným problémom a ohrozeniu života konzumenta. Preto je veľkou výzvou pre analytickú chémiu vyvíjať moderné metódy, ktoré budú vhodné pre overenie autenticity potravín, a pomôžu tak k odhaleniu podvodných praktík [1].

Pšenica špalda (*Triticum aestivum ssp. spelta*) je plodina, ktorá sa vyznačuje nižšími výnosmi pri pestovaní v porovnaní s pšenicou siatou (*Triticum aestivum ssp. aestivum*), a vyššími nákladmi na produkciu, preto je predajná cena pre spotrebiteľov výrazne vyššia, než cena klasickej pšeničnej múky. To môže za vidinou väčšieho zisku nabádať producentov k nedeklarovanému prídavku lacnejšej komodity, v tomto prípade pšeničnej múky, do drahšej špaldovej múky [2]. Štúdie, ktoré sa zaoberajú rozlíšením pšenice siatej od pšenice špaldy, popisujú metódy založené na polymerázovej reťazovej reakcii (PCR) analýze deoxyribonukleovej kyseliny (DNA) a stanovení proteínového profilu. Metódy génovej analýzy, sa zameriavajú na sekvenovanie génu pre γ -gliadín, ktorý pomocou dvoch polymorfizmov rozlíši pšenicu siatu od pšenice špaldy. Ukázalo sa, že niektoré odrody pšenice špaldy nesú charakteristickú sekvenciu pšenice siatej, preto metóda nie je vhodná na overenie autenticity špaldovej múky [3]. Ďalšie štúdie popisujú analýzu gluténových proteínov napríklad pomocou elektroforézy alebo spektrofotometrického Brandfordovho testu. Pšenica špalda a pšenica siata majú rozdielny pomer gliadínu a gluteínu [4]. V oboch prípadoch je problémom genetická príbuznosť pšenice siatej a pšenice špaldy, pretože niektoré odrody pšenice špaldy vznikali krížením s pšenicou siatou. Sú si teda veľmi podobné genetickým kódom, ale aj chemickým zložením. [3, 4].

Predmetom tohto príspevku je snaha využiť potenciál necieľovej metabolomickej analýzy pomocou ultraúčinnej kvapalinovej chromatografie v spojení s vysokorozlišovacou tandemovou hmotnostnou spektrometriou a následnou chemometrickou analýzou pre vývoj spoľahlivej a robustnej metódy pre overenie autenticity špaldovej múky.

Experimentálna časť

Experimentálna časť pozostávala z prípravy extraktov autentických vzoriek špaldovej a pšeničnej múky, následnej analýzy pomocou LC-HRMS/MS a chemometrického spracovania dát. Autentické vzorky múky dodala obchodná spoločnosť PROBIO s.r.o.

Príprava vzoriek spočívala v navážení 1g múky a prídavku 10 ml extrakčného činidla. Extrakčné činidlo pre nepolárne látky predstavovala zmes dichlormetan:metanol (50:50, v/v), a pre polárne látky zmes metanol:voda (80:20, v/v). Obsah kvety bol následne intenzívne pretrepaný v ruke po dobu 1 minúty a následne automaticky trepaný 30 minút pri 240 kmitoch/min. Potom boli vzorky odstredené pri 10 000 otáčkach/min po dobu 7 minút, pri 5 °C. Číry supernatant bol prevedený do vialky a pripravený k analýze. Rovnakým spôsobom boli pripravené zmesi špaldovej múky s 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40 a 50% prídavkom pšeničnej múky.

Na analýzu extraktov vzoriek bol použitý kvapalinový chromatograf U-HPLC Dionex UltiMate 3000 (Thermo Fisher Scientific) s vysokorozlišovacím hmotnostným spektrometrom TripleTOF™ 6600 (Sciex). Pre nepolárne extrakty bola použitá kolóna BEH C18 100 x 2,1 mm; 1,7 µm (Waters, USA), teplota v kolónovom priestore bola 60 °C a nastrekovaný objem vzorky 2 µl. Mobilná fáza A pre nepolárne extrakty predstavovala: metanol:voda (95:5, v/v) + 5 mM HCOONH₄ + 0,1 % HCOOH a mobilná fáza B: isopropanol:metanol:voda (65:30:5, v/v/v) + 5 mM HCOONH₄ + 0,1 % HCOOH. Pre polárne extrakty bola použitá kolóna HSS T3 100 x 2,1 mm x 1,8 µm (Waters, USA), teplota v kolónovom priestore bola 45 °C a nastrekovaný objem vzorky 2 µl. Mobilná fáza A pre polárne extrakty predstavovala: voda + 5 mM HCOONH₄ + 0,1 % HCOOH a mobilná fáza B: metanol + 5 mM HCOONH₄ + 0,1 % HCOOH. Namerané dáta boli získané v pozitívnom, aj negatívnom ionizačnom móde a ďalej spracovávané pomocou analýzy hlavných komponent (PCA) a diskriminačnej analýzy čiastočných najmenších štvorcov (PLS-DA).

Výsledky a diskusia

Namerané dáta boli spracované pomocou software Simca v 13.0.3. Ukázalo sa, že polárne extrakty majú väčší potenciál pre overenie autenticity špaldovej múky, resp. pre odhalenie jej falšovania. V prípade polárnych aj nepolárnych extraktov vzoriek model dokázal s takmer 100% spoľahlivosťou rozdeliť vzorky do dvoch skupín, a správne rozoznať pšeničnú múku od špaldovej. V prípade nepolárnych extraktov neboli nájdené žiadne charakteristické markery pre pšenicu siatu, ktoré by absentovali v špaldovej múke, preto nie sú vhodné ako dôkaz nedeklarovaného prídavku pšeničnej múky v múke špaldovej. V prípade polárnych extraktov vzoriek bolo vytypovaných niekoľko charakteristických markerov pšenice siatej, ktoré sa nenachádzajú v špaldovej múke, a mohli by byť vhodné ako dôkaz nedeklarovaného prídavku pšeničnej múky v špaldovej múke. Charakterizované boli na základe m/z a retenčného času. Prítomnosť a obsah daných markerov v jednotlivých vzorkách boli overené na základe trendových diagramov. Keďže 100% náhrada špaldovej múky pšeničnou je veľmi málo pravdepodobná, bola vykonaná skúška na odhalenie čiastočnej náhrady. Pomocou pripravených zmesí špaldovej a pšeničnej múky bol overený detekčný limit. Podarilo sa detekovať 1% prídavok pšeničnej múky do špaldovej múky. Aj keď výsledky polárnych extraktov vzoriek múky vyzerajú sľubne, z experimentov bol viditeľný problém s obsahom niektorých vytypovaných markerov v niektorých vybraných odrodách pšenice. Vyriešenie tohto problému bude predmetom ďalších experimentov.

Záver

Na základe vykonaných experimentov sa ukazuje, že metabolomický prístup využívajúci analýzu pomocou UHPLC-HRMS/MS v spojení s chemometrickými analýzami má veľký potenciál pre účinnú kontrolu autenticity špaldovej múky a odhalenie nedeklarovaného prídavku pšeničnej múky. Ako vhodnejšie sa ukazuje použitie polárnych extraktov vzoriek, ale považujeme za nevyhnutné objaviť vhodnú kombináciu viacerých markerov, ktoré by mohli vzájomne pokryť prípadné absencie v niektorých odrodách pšenice siatej tak, aby mohol byť s istotou potvrdený prídavok klasickej pšeničnej múky, a tým odhalené falšovanie produktu. V nadväzujúcich experimentoch bude rozšírený súbor vzoriek. Je potrebné objaviť markery, ktoré budú robustné a spoľahlivé.

Literatúra

- [1] Bönick, J.; Huschek, G.; Rawel, H. M. J. *Food Compos. Anal.* **2017**, 58 82-91.
- [2] Kohajdova, Z.; Karovicova, J. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* **2008**, 7 (3) 5-14.
- [3] Mayer, F.; Haase, I.; Graubner, A.; Heising, F.; Paschke-Kratzin, A.; Fischer, M. J. *Agric. Food Chem.* **2012**, 60 (6), 1350-1357.
- [4] Geisslitz, S.; Longin, C. F. H.; Scherf, K. A.; Koehler, P. *Foods.* **2019**, 8 (9).

Glykosidové konjugáty HT2 a T2 toxínu – enzymová syntéza a charakteristika produktů pomocí hmotnostní spektrometrie

Bc. Kateřina Malá, Ing. Adam Behner, doc. Ing. Milena Stránská, Ph.D.

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
malad@vscht.cz

Úvod

T-2 toxin (T-2) a HT-2 toxin (HT-2) patří mezi často se vyskytující mykotoxiny, tedy sekundární toxické metabolity mikroskopických vláknitých hub, které kontaminují široké spektrum potravin a krmiv. Konkrétně se jedná o zástupce ze skupiny trichothecenů A a jejich hlavními producenty jsou mikromycety rodu *Fusarium*. Výskyt T-2 a HT-2 je spojován zejména s drobnozrnnými obilovinami, z nichž je nejčastěji kontaminován oves. T-2 má významný vliv na zdraví lidí a zvířat, neboť jeho toxické účinky bývají spojovány s inhibicí syntézy proteinů, RNA a DNA. T-2 toxin se v organismu rychle metabolizuje na HT-2, který vyvolává podobné nepříznivé účinky jako jeho původní forma[1],[2]. Proto byl Evropským úřadem pro bezpečnost potravin (EFSA) stanoven kombinovaný tolerovatelný denní příjem na 0,02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tělesné hmotnosti[3]. Nicméně o maximálních limitech se vzhledem k poměrně vysokým negativním účinkům na zdraví stále diskutuje. Existují však indikativní hodnoty pro sumu toxinů T-2 a HT-2 uvedené v Doporučení komise 2013/165/EU. Například v nezpracovaném ovsu je tato hodnota stanovena na 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Nově se objevující problém v problematice HT-2 a T-2 toxinů představují konjugáty neboli „maskované“ formy trichothecenů produkované metabolismem rostlin. Ve většině případů se jedná o konjugaci s glukosou, neboť tímto způsobem dochází ke zvýšení polaritě toxinů a detoxifikaci rostlinného organismu. Údaje o toxicitě těchto glykosylovaných forem jsou zatím omezené. Existují však studie, které dokazují, že při průchodu trávicím traktem jsou konjugované mykotoxiny hydrolyzovány na původní formy mykotoxinů, takže je nutné jejich přítomnost uvažovat při odhadu a hodnocení celkového rizika[1],[4]. Ačkoliv volné formy HT-2 a T-2 jsou v potravinářských plodinách a zpracovaných potravinách běžně monitorovány, analýza jejich konjugovaných forem je podstatně náročnější. Nepřímý způsob, kterým lze analyzovat modifikované mykotoxiny spočívá v jejich kompletní chemické či enzymatické hydrolyze, kdy jsou hladiny konjugovaných mykotoxinů vypočítány jako nárůst koncentrace volných forem po hydrolyze[5]. Výzkumně atraktivní je však zejména analýza nativních forem konjugovaných mykotoxinů, kdy jsou pro přímou kvantifikaci nezbytné jejich analytické standardy.

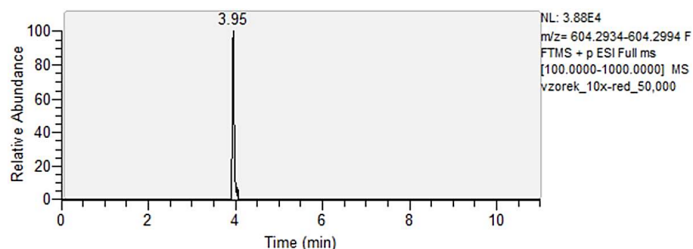
Experimentální část

Cílem této práce je optimalizace procesu enzymové syntézy glykosylovaných forem mykotoxinů HT-2 a T-2, které mají potenciál sloužit jako analytické standardy, a dále charakteristika vzniklých produktů pomocí ultra-účinné kapalinové chromatografie ve spojení s vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií (UHPLC-HRMS/MS; Q-Orbitrap, Thermo Scientific). Jako nejvhodnější způsob byla zvolena enzymová syntéza využívající transglykosylaci[6].

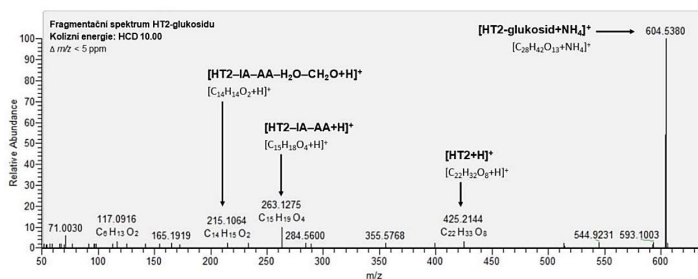
Realizovány byly kroky optimalizace transglykosylační reakce s chemicky čistým HT-2 (Sigma Aldrich). Zároveň byla provedena optimalizace izolace HT-2 a T-2 z kultivačních médií *Fusarium sporotrichioides* pomocí preparativní kapalinové chromatografie s hmotnostně-spektrometrickou detekcí (pHPLC-MS). Preparace byla optimalizována ve snaze získat z kultivačních médií mykotoxiny v dostatečné kvantitě a maximální čistotě, které budou sloužit jako substrát v transglykosylačních reakcích.

Výsledky a diskuse

Doposud byl proveden pilotní experiment, v rámci něhož proběhla inkubace reakční směsi substrátu isokvercetin, chemický čistého analytického standardu HT2 a roztoku enzymu *AnRut*. Po inkubaci s enzymem byla prokázána přítomnost HT2- β -glukosidu v reakční směsi na základě přesné hmoty (**Obrázek 1**) a charakteristických fragmentů (**Obrázek 2**) za využití UHPLC-HRMS/MS.



Obrázek 1: Extrahovaný iontový chromatogram HT2-glukosidu (m/z 604,2964) v celospektrálním akvizicním módu



Obrázek 2: Fragmentační spektrum molekuly HT2- β -glukosidu; isovalová kyselina (IA), octová kys. (AA)

Literatura

1. Lattanzio, V. M.; Visconti, A.; Haidukowski, M.; Pascale, M., Identification and characterization of new Fusarium masked mycotoxins, T2 and HT2 glycosyl derivatives, in naturally contaminated wheat and oats by liquid chromatography–high-resolution mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* **2012**, *47* (4), 466-475.
2. Tola, M.; Kebede, B.; Yildiz, F., Occurrence, importance and control of mycotoxins: A review. *Cogent Food & Agriculture* **2016**, *2* (1).
3. Authority, E. F. S.; Arcella, D.; Gergelova, P.; Innocenti, M. L.; Steinkellner, H. J. E. J., Human and animal dietary exposure to T-2 and HT-2 toxin. **2017**, *15* (8), e04972.
4. Rychlik, M.; Humpf, H. U.; Marko, D.; Danicke, S.; Mally, A.; Berthiller, F.; Klaffke, H.; Lorenz, N., Proposal of a comprehensive definition of modified and other forms of mycotoxins including "masked" mycotoxins. *Mycotoxin Res* **2014**, *30* (4), 197-205.
5. Prusova, N.; Behner, A.; Dzuman, Z.; Hajslova, J.; Stranska, M., Conjugated type A trichothecenes in oat-based products: Occurrence data and estimation of the related risk. *Food Control* **2023**, *143*, 109281.
6. Brodsky, K.; Kutý, M.; Pelantová, H.; Cvačka, J.; Rebroš, M.; Kotik, M.; Kutá Smatanová, I.; Křen, V.; Bojarová, P., Dual substrate specificity of the rutinoidase from *Aspergillus niger* and the role of its substrate tunnel. *International journal of molecular sciences* **2020**, *21* (16), 5671.

Porovnanie preparatívnych separačných metód na izoláciu čistých substancií z pomarančovej silice

Michal Fulín¹, Jaroslav Blaško¹, Róbert Kubinec¹

¹*Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava*

fulin1@uniba.sk; jaroslav.blasko@uniba.sk; robert.kubinec@uniba.sk

Úvod

V súčasnosti sa mnohé výrobné procesy zameriavajú na získanie čistých substancií z prírodných zdrojov a zvyškových materiálov po spracovaní v potravinárskom priemysle. Príspevok je zameraný na porovnanie vytesňovacej chromatografie s rektifikačnou destiláciou za zníženého tlaku. Oba systémy boli použité na izoláciu zložiek z pomarančovej silice, najmä D-limonénu, ktorý má svoje využitie v potravinárskom a kozmetickom priemysle.

Princíp vytesňovacej chromatografie je založený na Langmuirovej izoterme. Na stacionárnej fáze je len konečný počet miest na viazanie zložiek vzorky a ak je miesto obsadené jednou molekulou, nie je dostupné pre ostatné zložky vzorky. Pretože, počet väzbových miest je obmedzený, sú nasýtené, keď je koncentrácia molekúl vo vzorke veľká v porovnaní s distribučnou konštantou pre miesta. Vytesňovacie činidlo je molekula s vysokou afinitou k danému chromatografickému nosiču a bude účinnejšie súťažiť o väzbové miesta [1,2]. Napriek svojim výhodám v porovnaní s elučnou chromatografiou zostáva táto preparatívna technika pomerne neznámou napriek svojim nesporným výhodám.

Experimentálna časť

Vytesňovacia chromatografia:

Na separáciu sme použili polypropylénovú kolónu s dĺžkou 1 m a vnútorným priemerom 1,2 cm. Ako adsorbent, resp. stacionárna fáza, bol použitý silikagél s priemerom častíc 40-63 μm a veľkosťou pórov 70 Å. Na kolónu sme naniesli 32 ml pomarančovej silice a tú sme vytesňovali pomocou izopropanolu pri prietoku 50 $\mu\text{l}/\text{min}$. Na výstupe z kolóny sa odoberali frakcie s objemom 1 ml, v ktorých sme analyzované obsah jednotlivých zložiek.

Destilácia:

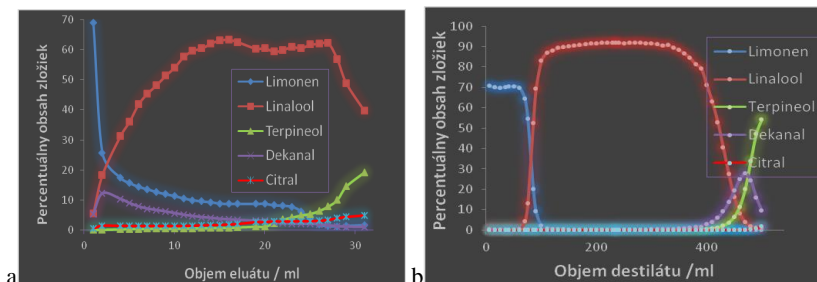
Na destiláciu 700 ml pomarančovej silice sme použili destilačnú kolónu s dĺžkou 1,2 m s vnútorným priemerom 3 cm, s náplňou tvorenou nerezovými pružinkami s priemerom 4 mm a dĺžkou 5 mm. Reflux, teda rýchlosť spätného toku destilácie bol nastavený v pomere 1:10, rýchlosť odberu destilátu bola 1,5 ml/min, tlak v destilačnej aparatúre bola nastavený v rozsahu 15-30 mbar. Objem jednotlivých odobraných frakcií bol 5 ml. Destilačný zvyšok tvoril 200 ml.

Plynovochromatografická analýza:

Na plynovo-chromatografickú separáciu jednotlivých frakcií separovaných zložiek sme použili kapilárnu kolónu s nepolárnou metyl silikónovou stacionárnou fázou s vnútorným priemerom 0,25 mm s dĺžkou 30 m a s hrúbkou filmu stacionárnej fázy 0,25 μm . Nosným plynom bol vodík s konštantným prietokom 2 ml/min. Dávkoval sa 1 μl , teplota injektora

split/splitless 280°C, s deliacim pomerom 1:10, teplota FID detektora 300°C a teplotný program separácie od 50°C so stúpaním 15 °C/min do teploty 300°C.

Výsledky a diskusia



Obr. 1. Zloženie jednotlivých frakcií a) pri vytesňovacej chromatografii b) počas destilácie za zníženého tlaku pomarančovej silice

Z obrázku 1a) je zrejmé, že ako prvá eluuje najmenej polárna látka z pomarančovej silice – D-limonén, za ktorou eluujú látky s vyššou polaritou. Je možné dosiahnuť 8-násobné zakonzentrovanie D-limonénu, oproti pôvodnému zloženiu silice. Dekanal, ktorý má vyššiu teplotu varu ako linalool pri vytesňovacej chromatografii eluuje skôr. Je to dané iným typom interakcií, ktoré sa podieľajú na separácii.

Z obrázku 1b) je zrejmé, že látky sa delia podľa teploty varu a ako prvý sa destiláciou vydeľuje D-limonén, za ktorým eluuje linalool. Je zrejmé, že destilačný systém je pomerne účinný, o čom svedčí dobré oddelenie D-limonénu a linaloolu

Záver

Z porovnania separácie látok nachádzajúcich sa v pomarančovej silici pomocou destilácie a vytesňovacej chromatografie sme získali rôzne frakcie s rôznou čistotou jednotlivých látok. Pretože ide o ortogonálne separačné systémy s pomerne nízkou separačnou účinnosťou, na získanie čistých substancií je vhodné použiť kombináciu testovaných metód.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja projektom APVV-18-0282, APVV-20-0317.

Literatúra

- [1] Horvath, C.; Nahum, A.; Frenz, J. J Chromatography. **1981**, 218, 365-393.
- [2] Tiselius, A. Ark. Kem. Mineral. Geol. **1943**, 16(A), 1-18.

Analytické a bioanalytické metody

FORENZNÁ ANALÝZA POVÝSTRELOVÝCH SPLODÍN POMOCOU HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE SEKUNDÁRNYCH IÓNOV

Katarína Koťuhová, Monika Jerigová

*Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15
Bratislava 4*

Medzinárodné laserové centrum, CVTI, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava 4

kotuhova2@uniba.sk

Úvod

Forenzná analýza povýstrelových splodín (*ang. gunshot residue, GSR*) zahŕňa skúmanie ľahkých častíc vyskytujúcich sa v plyne, ktorý vzniká vystrelením zo zbrane. Predstavuje materiál, ktorý vo forenznej chémii patrí medzi dôležitý dôkaz pri identifikácii podozrivých osôb, zbraní a nábojov pri páchaní trestnej činnosti. Na základe prítomnosti vystrelených nábojníc na mieste činu a odtlačkov prstov podozrivého je možné analyzovať povýstrelové splodiny ako výsledok horenia zápalnej zmesi a pušného prachu v náboji. Tvoria ich zmes anorganických, kovových prvkov a zlúčenín spolu s organickými fragmentmi látok, ktoré svojim zložením reprezentujú pôvodnú nevyhorenú zmes daného streľiva. Preukázaním ich prítomnosti na základe chemickej charakterizácie je možné odhadnúť pôvod streľiva ako aj identifikovať streľca a potvrdiť jeho totožnosť k zaistenej zbrani.

Experimentálna časť

S cieľom stanovenia zloženia a chemickej charakterizácie vzoriek pevných častíc GSR bola využitá technika povrchovej analýzy hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov s analyzátorom doby letu (ION-TOF-SIMS). Na povrchu $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ sme vzorku podrobili chemickej charakterizácii skrz vznik sekundárnych iónov alebo klastrov, ktoré vznikajú atomárnym bombardovaním povrchu vzorky fokusovaným lúčom primárnych iónov s vysokou počiatočnou energiou. Lúč primárnych iónov preniká do niekoľkých atomárných vrstiev vzorky a v kaskádovitej reakcii ióny prenášajú kinetickú energiu na okolité zasiahnuté častice. Kolízia spôsobí, že sú z povrchu vzorky emitované sekundárne ióny s rôznou distribúciou kinetickej energie. Oblak sekundárnych iónov je extrahovaný do analyzátoru doby letu, kde sú sekundárne ióny urýchlené extrakčným potenciálom. Keďže majú tieto ióny či klastre inú hmotnosť, ich separácia spočíva v tom, že sa ióny s menšou hmotnosťou pohybujú rýchlejšie než ióny s väčšou hmotnosťou a za rôzny čas častice preletia analyzátorom a dosiahnu detektor. Vo výslednom hmotnostnom spektre sme tak získali závislosť intenzity od pomeru hmotnosti častice k jej náboju m/z .

Výsledky a diskusia

Zdrojom povýstrelových splodín bola spodná časť vystrelených nábojníc troch nezávislých streľív do dvoch typov zbraní, zápalka, a GSR na odtlačkoch prstov podozrivého z hlavni zbraní. S cieľom stanovenia zloženia zmesi sme analýzou získali hmotnostné spektrá, v ktorých sme identifikovali píky prislúchajúce anorganickým prvkom a zlúčeninám a organickým fragmentom, ktorých zloženie reprezentovalo pôvodné zloženie pušného prachu a zápalkovej zmesi daného streľiva. Identifikované kovové prvky sme navzájom porovnali nakoľko práve tie dokazovali rozdiely v zložení. Okrem troch

základných prvkov GSR, Pb^+ , Ba^+ a Sb^+ sme identifikovali v spektrách GSR náboja 0.38 Special Ti^+ , ktorý sa vo vzorke 0.40 S&W nenachádzal a naopak sa v tejto vzorke nachádzal Sr^+ , ktorý sa nenachádzal vo vzorke GSR 0.38 Special. Napriek tomu, že boli oba prvky obsiahnuté vo vzorke náboja Blazer Ammunition (pištoľ H&K P30), ktorá slúžila ako neznáma vzorka, sa obsah GSR zložením podobal náboju 0.38 Special (revolver Holec). Tieto dva náboje avšak prislúchali dvom rôznym zbraňam a odlišili sme ich porovnaním integrálnych intenzít jednotlivých prvkov, ktoré sa líšia minimálne v jednom ráde. Ak sa teda v oboch vzorkách nachádzal Ti^+ vedeli sme na základe hodnoty integrálnej intenzity určiť v akom type streliva sa nachádzal, podobne ako aj ostatné prvky. Technika ION-TOF-SIMS nám umožnila vizualizovať prvky GSR na odtlačkoch prstov podozrivého a pomocou 2D vizualizácie sme mohli porovnať distribúciu prvkov GSR a fosfatidylcholínu, ktorý je zložkou bunkových membrán, čím sme jasne potvrdili strelcovu príslušnosť k zaistenej zbraňi a strelivu.

Záver

Cieľom analýzy povýstrelových splodín bolo potvrdenie strelcovej totožnosti k zaistenej zbraňi a odlišenie jednotlivých strelív chemickou charakterizáciou prvkového zloženia GSR. Výskum potvrdil špecifickosť a výbornú analytickú schopnosť metódy ION-TOF-SIMS pri analýze GSR detailnou identifikáciou prvkov, zlúčenín a fragmentov anorganického a organického pôvodu pochádzajúcich zo zhoreného pušného prachu a zápalkovej zmesi. Pomocou 2D vizualizácie distribúcie prvkov GSR a zlúčenín typicky sa vyskytujúcich na koži z odtlačkov prstov sme potvrdili strelcovu príslušnosť k danej zbraňi. S pomocou tejto techniky sme tak porovnaním zloženia GSR identifikovali tri druhy nábojov prislúchajúce dvom typom zbraňí.

Podakovanie

Podakovanie patrí doc. RNDr. Monike Jerigovej, PhD. za odbornú pomoc počas celej doby meraní. Podakovanie rovnako patrí aj tímu prof. Ing. Dušana Veliča DrSc. a Medzinárodnému laserovému centru v Bratislave za umožnenie pracovať s technikou hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov.

Literatúra

- [1] Heard B. J. *Handbook of Firearms and Ballistics*. 2 vydanie, Chichester: Willey-Blackwell 2008. ISBN 978-0-4-70-69460-2
- [2] Vickerman J.C., Briggs D. *TOF-SIMS: Materials analysis by mass spectrometry*. 2nd Edition, Chichester: SurfaceSpectra, 2013. ISBN 978-1-906715-17-5

Biochar ako účinný materiál pre vývoj miniaturizovaných senzorov na dezinfekciu vôd

**Timea Krajčovičová^{*a}, Michal Hatala^b, Pavol Gemeiner^b, Katarína
Nemčeková^b, Veronika Svitková^a**

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

*^bSlovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej
technológie, Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Radlinského 9, 812 37, Bratislava*

*timea.ema@gmail.com

Energia vyrobená spôsobom šetrným k životnému prostrediu je kľúčová a nevyhnutná zložka trvalo udržateľného rozvoja. V súčasnosti sa slnečné svetlo, vietor, voda a biomasa považujú za najslubnejšie ekologické alternatívy k fosílnym palivám. Snaha o udržateľnosť, opätovné využitie odpadu a zníženie celkového environmentálneho dopadu sú aktuálne témy nielen vo sfére energetiky, ale aj v priemysle, v poľnohospodárstve a v neposlednom rade vo vede. Jednými z najviac využívaných materiálov v elektrochémií sú rôzne modifikácie uhlíka, ktoré aj napriek rôznorodosti ich aplikácií sú všetky spájané s rovnakými nevýhodami – ich závislosť od fosílnych palív a energeticky náročná syntéza.

Existuje alternatíva k fosílnym uhlíkovým materiálom, biouhlík tzv. „biochar“, definovaný ako biomasa zuhoľnatená procesom pyrolýzy, teda ohrievaním bez prístupu kyslíka pri vysokých teplotách 300-1000°C. Existencia biocharu je známa už niekoľko stoviek rokov, no jeho využitie v elektrochémií je pomerne novou témou. Biochar nadobúda vlastnosti podľa pôvodu biomasy, z ktorej je vyrobený. Vďaka svojim vynikajúcim vlastnostiam tak nedávno pritiahol obrovskú pozornosť a výskumný záujem, vďaka jeho veľkému špecifickému povrchu, vysoko poréznej štruktúre a vynikajúcej chemickej stabilite.

Spomínané vlastnosti značia aj o výborných sorpčných schopnostiach tohto materiálu, preto môže nájsť sľubné využitie pri problematike znečistenia vodných systémov. Medzi polutanty vo vodných systémoch patrí široká škála chemikálií pochádzajúcich z produktov osobnej starostlivosti či chemikálií pre domácnosť, ako sú biocídy, pesticídy a povrchovo aktívne látky. Hlavným cieľom práce je využitie biocharu ako funkčného materiálu na degradáciu mikropolutantov v odpadových vodách a stanovenie jeho sorbčnej kapacity. Účinnosť sorpcie sa bude vykonávať na základe spontánnej fyzikálnej adsorpcie a adsorpcie podporenej elektrochemickým potenciálom. Proces bude sledovaný pomocou elektrochemického senzora nielen v stacionárnych podmienkach, ale aj využitím v prietokovom systéme (FIA).

Kľúčové slová: biochar, elektrochémiá, senzor, odpadová voda

PodĎakovanie

Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: „Strategický výskum v oblasti SMART monitoringu, liečby a preventívnej ochrany pred koronavírusom (SARS-CoV-2)“, Kód ITMS2014+: NFP313011ASS8, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a vďaka projektom Vedeckej grantovej agentúry VEGA 1/0159/20.

Literatúra

- [1] Bimová, P., Roupcová, P., Klouda, K., Matějová, L., Vojs Staňová, A., Grabicová, K., Grabic, R., Majová, V., Híveš, J., Špalková, V., Gemeiner, P., Celec, P., Konečná, B., Bírošová, L., Krahulcová, M., Mackuľak, T. (2021) Biochar – An efficient sorption material for the removal of pharmaceutically active compounds, DNA and RNA fragments from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105746.
- [2] Ambaye, T.G., Vaccari, M., van Hullebusch, E.D., Amrane, A. and Rtimi, S. (2021) Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(10), pp.3273-3294.
- [3] Srivatsav, P., Bhargav, B.S., Shanmugasundaram, V., Arun, J., Gopinath, K.P. and Bhatnagar, A. (2020) Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (dyes) from aqueous environment: A review. *Water*, 12(12), p.3561.

VÝVOJ HS-GC-MS METÓDY NA STANOVENIE PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH ZLÚČENÍN V PRIEMYSELNÝCH VODÁCH

Lucia Vnuková, Agneša Szarka

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

xvnukova@stuba.sk

Úvod

Prchavé organické zlúčeniny (VOCs), ktorých hlavnými predstaviteľmi sú benzén, toluén, etylbenzén a xylény (BTEX) patria do skupiny vysoko toxických zlúčenín. Pre človeka predstavujú závažné zdravotné riziká pochádzajúc z ich karcinogénnych a mutagénnych účinkov [1]. Tieto zlúčeniny sú všadeprítomné v životnom prostredí ako následok neustále sa rozvíjajúcej priemyselnej činnosti. Obzvlášť veľká pozornosť sa venuje práve priemyselným odpadovým vodám, ktoré sú zdrojom BTEX a znečisťujú nielen povrchové, ale v konečnom dôsledku aj podzemné vody [2]. Priemyselné odpadové vody predstavujú zložité matrice, práve preto na analýzu takýchto typov vzoriek sú potrebné citlivé analytické metódy, ktoré kombinujú úpravu vzorky, izoláciu a zakoncentrovanie analytov a ich spoľahlivú identifikáciu a kvantifikáciu [3,4].

Práca sa venuje headspace vzorkovaniu VOC z priemyselnej odpadovej vody a ich stanoveniu pomocou plynovej chromatografie v spojení s hmotnostným spektrometrom (GC-MS).

Experimentálna časť

Chromatografické analýzy boli uskutočnené na plynovom chromatografe Agilent 6890 (Agilent, Little Falls, DE, USA). Plynový chromatograf bol integrovaný s hmotnostným spektrometrom (MS) Agilent 5975 (Agilent, Little Falls, DE, USA). Plynový chromatograf bol vybavený dávkovačom s programovanou teplotou vyparovania (PTV). Na dávkovanie sa využíval dávkovač v móde splitless. Separácia analytov prebehla na kapilárnej chromatografickej kolóne CP-Sil 8 CB (Agilent Technologies, Middelburg, Holandsko) s rozmermi 15 m x 0,15 mm I.D. x 0,15 µm a so stacionárnou fázou pozostávajúcou z 5 % difenyly 95 % dimetylsiloxánu. Aplikovala sa predkolóna bez stacionárnej fázy s dĺžkou 1 m a s vnútorným priemerom 0,32 mm (Supelco, USA). Headspace vzorkovanie prchavých zložiek vzorky prebiehalo na vodnom kúpeli, pričom miešanie bolo zabezpečené magnetickým miešadlom (Heidolph, Schwabach, Nemecko). Vzorky priemyselných odpadových vôd pochádzali z továrne na výrobu farieb (Slovlak, Košeca, as, Slovensko) a boli odobrané priamo z vodných nádrží. Vzorky boli uskladnené v čistých, tmavých sklenených fľašiach pri teplote 4°C.

Výsledky a diskusia

Na identifikáciu neznámych polutantov v headspace fáze priemyselnej odpadovej vody sa použila GC-MS metóda vo FS móde. Identifikácia sa uskutočnila porovnaním hmotnostných spektier s dátami uloženými v knižnici NIST. Vo vzorke sa takto identifikovali 4 prchavé organické zlúčeniny, toluén, etylbenzén, chlórbenzén a xylén.

V ďalšom kroku sa vybrali vhodné parametre HS vzorkovania. Rôzne parametre, ako čas odberu vzoriek, vplyv teploty vzoriek, rýchlosť miešania vzoriek, objem vstrekovanej plynnej fázy, či objem vzorky pri headspace vzorkovaní ovplyvňujú efektívny prenos analytov z kvapalnej fázy do plynnej fázy v priestore nad vzorkou, a vplývajú tak na rýchlosť ustáľovania rovnováhy. Pre poskytnutie čo najpresnejších a reprodukovateľných výsledkov bolo potrebné ich nezávisle od seba skúmať. Zistilo sa, že najúčinnšie parametre HS vzorkovania sú nasledovné: objem vzorky 40 mL, čas headspace vzorkovania 20 minút, dávkovaný objem plynnej fázy 40 μ L, rýchlosť miešania vzorky 1000 rpm a teplota ohrevného kúpeľa resp. vzorky 70°C.

Záver

Výskum sa venoval analýze odpadovej vody pochádzajúcej z priemyselnej činnosti. Cieľom výskumu bol výber vhodných parametrov HS extrakcie na extrakciu rôznych typov prchavých organických kontaminantov z priemyselnej vody z výroby farbív. Výskyt organických polutantov vo vzorkách priemyselných vôd bol zisťovaný pomocou HS-GC-MS. Ako vhodné extrakčné parametre pre HS extrakciu polutantov sa ukázali: teplota extrakcie 70°C, extrakčný čas 20 min, otáčky miešania vzorky 1000 rpm, dávkovaný objem HS fázy 40 μ L a objem vzorky 40 mL.

PodĎakovanie

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

Literatúra

- [1] Yu, B.; Yuan, Z.; Yu, Z.; Xue-song, F.; Chemical Engineering Journal, **2022**, 435, 1,134825.
- [2] Li, A.J.; Pal, V.K.; Kannan, K.; Environmental Chemistry and Ecotoxicology **2021**, 3, 91-116.
- [3] Li, X.S.; Zhu, G.T.; Luo, Y.B.; Yuan, B.F.; Feng, Y.Q.; Trends in Analytical Chemistry, **2013**, 45, 233-247.
- [4] Jon, C.S.; Meng, L.Y.; Li. D.; Trends in Analytical Chemistry, **2019**, 120, 115641.

IZOLÁCIA VYBRANÝCH NITROLÁTKOZ VZORIEK VÔD S VYUŽITÍM MIKROEXTRAKCIE

Senad Okanovič, Tamara Pócsová, Svetlana Hrouzková

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

xokanovic@stuba.sk

Úvod

V modernej dobe sa život bez vysokovýkonných výbušnín považuje za nemožný kvôli ich rozsiahlemu používaniu v čase mieru a aj ozbrojených konfliktov. Uvoľnenie väčšiny týchto reziduí, obsahujúcich nitroskupiny obsiahnuté vo výbušninách, často kontaminuje povrch, spodnú vodu, pôdu a sedimenty, čo ich robí veľmi nežiaducimi. Tradičné energetické zlúčeniny obsahujúce kyslík, vodík a dusík zahŕňajú 2,4,6-trinitrotoluén (TNT), 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazín (RDX) a 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazoktán (HMX) [1].

Kvôli nedostatku prirodzene sa vyskytujúcich analógov nie sú ľahko rozpoznateľné existujúcimi biodegradačnými mechanizmami a v dôsledku toho sa hromadia v životnom prostredí [2]. Výskyt nitroaromatických látok v prírode je potrebné dôkladne monitorovať, aby sa predišlo poškodzovaniu biotopov a zdravia organizmov, ktoré ich obývajú. V prírode sa najviac vyskytujú v pôde, vode a vzduchu kvôli ľudskej činnosti. Keďže existuje veľké množstvo používaných výbušnín, variabilita reziduí bude obrovská, preto je detekcia a stanovenie týchto látok náročná. Extrakčná technika mikroextrakcia s jednou kvapkou (SDME) sa radí k technikám zelenej chémie, je šetrná ku životnému prostrediu vďaka minimálnym potrebám objemu organického rozpúšťadla potrebného na uskutočnenie extrakcie.

Cieľom predloženej práce je vývoj metódy SDME v kombinácii s plynovou chromatografiou na stanovenie vybraných nitrolátok v environmentálnych vzorkách.

Experimentálna časť

Extrakcia SDME prebiehala na magnetickom miešadle s ohrevom (LLG-uniSTIRRER 7). Na vykonanie analýz extraktov bol použitý plynový chromatograf (6890N, Agilent Technologies, USA) s detektorom elektrónového záchytu a split/splitless injektorom. Na separáciu látok bola využitá kolóna CP-SIL 8 CB (15 m x 150 µm x 0,15 µm) s 5%-fényl polydimetylsiloxánovou stacionárnou fázou. Všetky analýzy boli realizované za podmienok s teplotným programom pece a s injektorom v splitless móde. Dávkovaná kvapka, v ktorej boli zakoncentrované analyty, mala objem 1, 2 a 3 µl a nadávkovanie sa vykonalo pomocou 10 µl mikrostriekačky.

Výsledky a diskusia

Analyzovali sa vzorky s obsahom 9 nitroaromatických látok a na extrakciu sa využila SDME metóda. Všetky analyty museli spĺňať určité podmienky, aby mohla analýza prebehnúť: látky musia byť prchavé, musia mať nízku teplotu varu aby ich bolo možné bez komplikácií previesť do plynného stavu a taktiež nemôžu reagovať so stacionárnou ani mobilnou fázou. Experimenty sa volili tak, že sa postupne zisťoval vplyv vybraných parametrov na extrakciu. Ako najvhodnejšie rozpúšťadlo bol zvolený toluén. Počas extrakcií sa použila kvapka s objemom extrakčného

rozpúšťadla 3 μ l a najlepšie výťažnosti analytov sme dosiahli pri dobe extrakcie 35 minút. Ako posledný parameter sme zisťovali rýchlosť otáčok magnetického miešadielka, pričom ako optimálnu rýchlosť sme vybrali 100 otáčok za minútu.

Záver

V práci sme sa venovali analýze nitroaromatických látok vo vzorkách vôd. Cieľom práce bol výber vhodných parametrov SDME na extrakciu prchavých organických nitrozlúčenín. Zvolené extrakčné parametre pre SDME boli: extrakčné rozpúšťadlo toluén, objem extrakčného rozpúšťadla 3 μ l, doba trvania extrakcie 35 minút a rýchlosť otáčok miešadielka, 100 otáčok za minútu.

PodĎakovanie

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

Literatúra

- [1] Manzoor, S.; Tariq, Q.; Yin, X.; Zhang, J. *Defence Technology* **2021**,15, 1995-2005.
- [2] Stenuit, B. A.; Agathos S. N. *Academic Press* **2011**, 6, 167-188.

VÝBER VHODNEJ TECHNIKY PRE EXTRAKCIU REZÍDUIÍ PESTICÍDOV Z PROPOLISOVEJ TINKTÚRY

Ján Hrouzek, Ivana Blažková, Agneša Szarka, Svetlana Hrouzková

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

xhrouzek@stuba.sk

Úvod

Udržiavanie bezpečnosti a vysokého štandardu čistoty životného prostredia je globálna celosvetová výzva. Kontaminácia životného prostredia môže mať negatívne vplyvy na ľudské zdravie a spôsobovať závažné problémy, ako napríklad poškodenie endokrinného systému [1]. Pesticídy sú veľká skupina polutantov kontaminujúcich životné prostredie a je nutné monitorovať ich výskyt v prírode. Významný živočích, ktorý je ohrozený prítomnosťou pesticídov, je aj včela medonosná (*Apis mellifera* L.). Pesticídy sa do včelích produktov dostávajú dvoma hlavnými spôsobmi: kontamináciou z používania pesticídov pre poľnohospodárske účely a aplikáciou pesticídov priamo do úľa na ničenie parazitov. Na základe kontaminácie včelích produktov môžeme kontrolovať výskyt pesticídov v prostredí, v ktorom včely operujú.

Propolisová tinktúra ako vzorka je multikomponentnou zmesou množstva látok rozličného charakteru a pre jej analýzu je nevyhnutné nájsť vhodnú procedúru úpravy vzoriek pred inštrumentálnou analýzou [2]. Na úpravu vzoriek sa prioritne používajú techniky extrakcie kvapalinou alebo tuhou fázou. Významne rozšírenou technikou na analýzu takýchto typov vzoriek je aj technika QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe, čo znamená rýchla, jednoduchá, lacná, efektívna, robustná a bezpečná), po aplikácii ktorej sa vyčistené extrakty analyzujú chromatografickými metódami v spojení s hmotnostným spektrometrom [3].

Cieľom predloženej práce je zvoliť správnu techniku prípravy vzorky na extrakciu vybraných rezíduí pesticídov z propolisovej tinktúry. Primárnym cieľom bolo akcentovať ekologicky akceptovateľné metódy a zároveň nájsť podmienky, aby bola zabezpečená vysoká účinnosť extrakcie s vysokým stupňom obohatenia analytov za účelom dosiahnutia nízkych medzí detekcie sledovaných látok a s minimálnym vplyvom matrice.

Experimentálna časť

V prvej časti sa izolácia pesticídov uskutočnila technikou DLLME. Do centrifugačnej skúmavky sa napipetovala zriedená propolisová tinktúra, pridala sa deionizovaná voda, chlorid sodný, tetrachlóretán a metanol. Zmes sa následne poriadne premiešala na vortexe a nechala odstrediť na centrifúge. Analyzoval sa extrakt, ktorý sa odobral zo sedimentovanej vrstvy.

Druhá metóda, ktorá sa používala na extrakciu pesticídov, bola kombináciou techniky QuEChERS a DLLME. Do centrifugačnej skúmavky sa dala propolisová tinktúra, deionizovaná voda, acetonitril, chlorid sodný a síran horečnatý. Taktó pripravená zmes sa premiešala na vortexe a rozdelila pomocou centrifúgy. Odobral sa acetonitrilový extrakt do ďalšej centrifugačnej skúmavky a pridali sa vybrané sorbenty. Následne sa zmes premiešala pomocou vortexu a acetonitrilový extrakt sa od tuhých častí oddelil pomocou centrifúgy. Alikvótna časť extraktu sa premiestnila do ďalšej centrifugačnej skúmavky, pridala sa deionizovaná voda a extrakčné rozpúšťadlo. Táto zmes sa

pretrepala pomocou vortexu a fázy sa rozdelili na centrifúge. Získaný extrakt sa odobral na analýzu. Počas všetkých experimentov sa podľa typu extraktu pridala zmes pesticídov pred premiešaním na vortexe alebo tesne pred analýzou.

Chromatografická separácia sa uskutočnila na plynovom chromatografe 6890N od firmy Agilent Technologies. Na dávkovanie bol použitý dávkovač s programovateľnou teplotou vyparovania (PTV) pracujúci v móde solvent vent. Následne sa zložky vzorky separovali na kremennej kapilárnej kolóne CP-Sil 8 CB-MS s rozmermi 15 m x 0,15 mm x 0,15 µm, na ktorej bola nanosená stacionárna fáza so zložením 95% dimetyl a 5% difenylsiloxán. Detekcia sa uskutočnila pomocou hmotnostného spektrometra 5975 od firmy Agilent Technologies. Na ionizáciu sa používala elektrónová ionizácia. Ióny sa separovali pomocou kvadrupólového analyzátoru v režime SCAN v rozmedzí m/z od 40 do 550 a v móde SIM vybrané ióny.

Výsledky a diskusia

Na extrakciu pesticídov z propolisovej tinktúry sa zvolila technika DLLME. Použitie samotnej techniky DLLME malo limitácie, nakoľko nedostatočne prečistená vzorka kontaminovala chromatografický systém a znemožňovala spoľahlivé stanovenie látok. Kvôli nedostatočnej čistote extraktov sme pred DLLME predradili procedúru QuEChERS. V rámci vývoja metódy sme volili vhodnú kombináciu sorbentov na prečistenie vzorky a minimalizovali sme vplyv matrice na analýzu. Skúmalo sa päť kombinácií nasledujúcich sorbentov a solí: MgSO₄, NaCl, GCB (grafitizovaný uhlík), PSA (primárny sekundárny amín), C18 (silikagél modifikovaný oktadecylsilánom), EMR-Lipid (Enhanced Matrix Removal – Lipid) a florisil. Z týchto sorbentov a solí vysokú účinnosť prečistenia poskytovala kombinácia MgSO₄, NaCl, PSA, C18 a florisil. Extrakčné rozpúšťadlo pre DLLME musí byť miešateľné s disperzným rozpúšťadlom a musí mať schopnosť extrahovať vybrané analyty. Skúmali sa rozpúšťadlá dichlórmetán, chloroform, 1,1,2,2-tetrachlórétán, chlórbenzén a tetrachlórmetán. Sledovali sa výťažnosti extrakcie a zakoncentrovač faktor, ktoré sa zistili porovnaním analýz extraktov fortifikovaných vzoriek a matricou značených štandardov.

Záver

Práca sa venovala vývoju analytickej metodológie, ktorá poskytne ekologicky akceptovateľné a lacné riešenie pre rýchle stanovenie rezíduí kontaminantov vo včelích produktoch. Riešil sa výber vhodnej kombinácie sorbentov na prečistenie vzorky propolisovej tinktúry a výber vhodného rozpúšťadla na extrakciu pesticídov z propolisovej tinktúry pomocou metódy QuEChERS a následnej DLLME. Kombinácia sorbentov, ktorá poskytla významné prečistenie vzorky bola MgSO₄, NaCl, PSA, C18 a florisil. Ako najvhodnejšie extrakčné rozpúšťadlo zo skúmaných sa zvolil chlórbenzén.

PodĎakovanie

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



Literatúra

- [1] Hrouzek, J. Extrakcia pesticídov z včelích produktov s obsahom alkoholu. Bakalárska práca. **2021**, 1-60.
- [2] Blažková, I.; Hrouzek, J.; Szarka, A.; Pócsová, T.; Hrouzková, S. Analytical methods for pesticide residues determination in propolis and propolis-based products. *Acta Chím. Slovaca*. **2022**, 15, 103-116.
- [3] Rusnáková, M.; Hrouzek, J.; Hrouzková, S. Present state and perspectives in analytical methods for pesticide residues analysis in bee pollen. An overview. *J. Apic. Res.* **2022**, accepted.

Využití uhlíkových materiálů pro vývoj průlinčitých elektrochemických detektorů

Eva Vodenková

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

eva.vodenka@gmail.com

Práce se zabývá využitím uhlíkových nanotrubic pro vývoj průlinčitých elektrochemických detektorů s využitím uhlíkových nanotrubiček (CNT). Průlinčité elektrody jsou výhodným konstrukčním uspořádáním zaručujícím vysoký stupeň konverze reaktantů v elektrochemických průtokových systémech pro jejich detekci, degradaci či elektrosyntézu. Uhlíkové nanotrubičky se jeví jako perspektivní materiál zejména díky dobré fyzikálně-chemické stabilitě a velkému specifickému povrchu.

V první fázi projektu byly připraveny membrány s vrstvou nanotrubic a byla navržena a zkonstruována elektrodová těla tak, aby měření s nimi bylo efektivní a uživatelsky přívětivé. Pro jejich výrobu byl využit 3D tisk, umožňující rychlou modifikaci prototypů. Detektor byl testován na směsi kyseliny močové a dopaminu a byly optimalizovány podmínky.

Dále se bude testovat opakovatelnost a mechanické podmínky. Vlastnosti detektoru z nanotrubic budou porovnány s průlinčitými detektory obsahující elektrody z uhlíkové plsti a uhlíkových nanočástic. Ve druhé fázi budou připravené detekční systémy použity k vývoji analytických metod pro stanovení oxidovatelných pesticidů v režimu ampérometrické či coulometrické detekce ve spojení s vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií.

Tato práce byla finančně podporovaná Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (projekt GAUK 210122).

Separácia enantiomérov vybraných nesteroidných protizápalových liečiv metódou HPLC

Paula Lazorová, Katarína Hroboňová

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

xlazorova@stuba.sk

Úvod

Vo forenznej analýze môžu analytické metódy na separáciu enantiomérov pomôcť pri sledovaní spotreby legálnych a nelegálnych látok a poskytnúť informácie o použitej metóde syntézy. Fenoprofén, ketoprofén, naproxén, ibuprofén a flurbiprofén sú liečiva zo skupiny nesteroidne protizápalových liečiv (NSAID), ktoré obsahujú vo svojej molekule chirálny uhlík, vyskytujú sa teda v dvoch enantiomérnych formách [1].

Vysokoúčinná kvapalinová chromatografia je jednou z metód vhodných na separáciu enantiomérov rôznych látok, vrátane liečiv. Na chirálne rozpoznávanie využíva širokú skupinu chirálnych selektorov, napr. makrocyclické antibiotiká, cyklodextríny, cyklofruktány, deriváty polysacharidov, ktoré sú súčasťou stacionárnej fázy alebo sú zložkou mobilnej fázy. Vďaka možnosti využiť viacero separačných mechanizmov (reverzno-fázový mód, polárno-organický mód, systém s konvenčným usporiadaním fáz) je chirálna kvapalinová chromatografia vhodná na separáciu enantiomérov veľkej skupiny látok [2-3].

Cieľom práce bolo zistiť, či stacionárne fázy s chirálnymi selektormi zo skupiny makrocyclických antibiotík v obrátenom a polárno-organickom separačnom systéme, sú vhodne na separáciu enantiomérov vybraných látok zo skupiny nesteroidne protizápalových liečiv.

Experimentálna časť

Na HPLC separáciu enantiomérov sa použil kvapalinový chromatograf, ktorý sa skladal z vysokotlakového čerpadla, odplyňovača mobilnej fázy, dávkovacieho ventilu a detektora s diódovým poľom. Na separáciu sa použili stacionárne fázy s chirálnymi selektormi ristocetin (CHIROBIOTIC R), vankomycín (CHIROBIOTIC V), teikoplanín (CHIROBIOTIC T), teikoplanín aglykón (CHIROBIOTIC TAG) (všetky s rozmerom 4 x 250 mm, veľkosť častíc 5 µm) a metylovaný teikoplanín aglykón (CHIROBIOTIC TAG-CH₃) (rozmer 4 x 150 mm, veľkosť častíc 5 µm).

Ako mobilné fázy sa testovali zmesi metanol/0,1% trietylaminacetát (TEAA) (pH=4,1), acetonitril/0,1% TEAA (pH=4,1) v pomeroch 30/70, 20/80, 40/60 a 50/50 (v/v) a metanol/ acetonitril/ kyselina octová/ trietylamin. Koncentrácia metanolu a acetonitrilu sa menila v rozsahu od 0 do 75%, koncentrácia kyseliny octovej a trietylaminu bola konštantná - 0,3% a 0,2%. Prietok mobilnej fázy bol 0,7 ml.min⁻¹; teplota kolóny 25°C a 10°C; dávkovací objem 20 µl a detekcia 230 nm, 250 nm a 270 nm.

Výsledky práce a diskusia

Separčný systém s obrátenými fázami (RP mód)

Na kolóne CHIROBIOTIC R s mobilnou fázou metanol/0,1% TEAA (pH=4,1) 30/70 (v/v) pri teplote 10°C došlo k separácii enantiomérov ketoprofenu s hodnotou rozlíšenia 1,06.

Na chirálnej stacionárnej fáze CHIROBIOTIC T s organickým modifikátorom mobilnej fázy metanol (mobilná fáza metanol/0,1% TEAA (pH= 4,1) 30/70, v/v), sa pri 25°C čiastočne rozseparovali enantioméry ibuprofenu a flurbiprofenu s R_{ij} približne 0,60. Pri teplote 10°C sa účinnosť enantioseparácie zvýšila a náznak separácie vykazoval aj ketoprofén, avšak hodnoty rozlíšenia všetkých troch látok boli menšie ako 1. Na kolóne CHIROBIOTIC TAG sa pri 25°C a mobilnej fáze metanol/0,1% TEAA (pH= 4,1) pri pomere 40/60 (v/v) čiastočne separovali enantioméry ibuprofenu ($R_{ij}= 0,70$) a flurbiprofenu ($R_{ij} = 0,30$); pri pomere 50/50 (v/v) hodnoty rozlíšenia boli 0,54 pre ibuprofén a 0,36 pre flurbiprofén. Na chirálnej stacionárnej fáze CHIROBIOTIC TAG-CH₃ pri pomere 50/50 (v/v, metanol/0,1% TEAA (pH=4,1)) a teplote 10°C sa čiastočne rozseparovali enantioméry ibuprofenu s $R_{ij}= 0,80$ a flurbiprofenu s $R_{ij}= 0,60$. Pre kolónu CHIROBIOTIC V sa nenašli vhodné podmienky pre separáciu enantiomérov, čo môže byť spôsobené tým, že vankomycín vo svojej štruktúre obsahuje menej cukrových jednotiek, stereogénnych centier a hydroxydových skupín ako ristocetín a teikoplanín.

S mobilnou fázou acetonitril/0,1% TEAA (pH= 4,1) v pomere 20/80 (v/v) sa dosiahla separácia ibuprofenu na kolóne CHIROBIOTIC T (teplota kolóny 25°C) s hodnotu rozlíšenia 1,17. Táto hodnota je mierne vyššia a elučné časy boli nižšie v porovnaní s metanolom ako organickým modifikátorom v mobilnej fáze.

Polárno-organický mód (PO mód)

PO separačný systém sa v prvom kroku testoval pre kolónu CHIROBIOTIC T. Použitím zvolených zložiek mobilnej fázy (metanol/ acetonitril/ kyselina octová/ trietylamín) ani zmenou pomeru organických modifikátorov sa nedosiahla separácia enantiomérov cieľových látok.

Záver

Vybraná skupina NSAID liečiv sa líši hydrofóbnou časťou molekuly a to pravdepodobne súviselo s účinnosťou separácie enantiomérov. Výsledky ukázali, že na HPLC separáciu enantiomérov vybraných liečiv na kolónach s chirálnymi selektormi zo skupiny makrocyclických antibiotík bol vhodnejší RP mód. Testované typy chirálnych stacionárnych a mobilných fáz boli komplementárne pre separáciu vybraných NSAID. Pre separáciu enantiomérov ketoprofenu je perspektívna kolóna CHIROBIOTIC R. Pre separáciu enantiomérov ibuprofenu a flurbiprofenu sa javí ako vhodná kolóna CHIROBIOTIC T. Ďalšie dôkladnejšie štúdium by mohlo byť zamerané na prešetrenie vplyvu teploty na účinnosť enantioseparácie. Dosiahnuté výsledky sú príspevkom k vývoju analytickej metódy pre stanovenie vybraných NSAID v biologických a environmentálnych vzorkách.

PodĎakovanie

Práca bola finančne podporená grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (grant č. VEGA 1/0159/20).

Literatúra

- [1] Riberto, C.; Santos, C.; Goncalves, V.; Ramos, A.; Afonso, C.; Tiritan, M.E. *Molecules*. **2015**, 23, 1-36.
- [2] Li, M.; Liang, X.; Jianf, Z. *Microchem. J.* **2019**, 106, 2-8.
- [3] Ragab, M.A.A.; El-Kimary, E.I. *J. Chromatogr. A.* **2017**, 1497, 110-117.

MONITOROVANIE ÚROVNE PREČISTENIA PRIEMYSELNEJ ODPADOVEJ VODY

Frederik Pasti, Nicolette Viktoryová, Agneša Szarka

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

xpasti@stuba.sk

Úvod

Odpadová voda môže byť definovaná ako kombinácia tekutého alebo vodou prenášaného odpadu odstráneného z domácností, inštitúcií, obchodov a priemyselných zariadení spolu s podzemnou, povrchovou a dažďovou vodou [1]. Znečistenie vody chemikáliami sa stalo jedným z najhlavnejších zdrojov obáv a tiež prioritou pre spoločnosť a verejné orgány, ale čo je dôležitejšie, pre celý priemyselny svet. Akékoľvek prírodné a syntetické chemikálie, prípadne mikroorganizmy, ktoré nie sú pravidelne kontrolované v ekosystémoch, môžu mať nebezpečné účinky na ľudské zdravie a životné prostredie [2]. Odpadová voda má vysokú hodnotu chemickej spotreby kyslíka (COD) [1], obsahuje silno polárne a kyslé alebo zásadité zlúčeniny [3], ako sú farmaceutické výrobky a výrobky osobnej starostlivosti, hormóny, dioxíny, pesticídy a povrchovo aktívne látky [4,5]. V priemysle sa prioritou stal rozvoj metód na čistenie odpadových vôd. Metódy čistenia priemyselných odpadových vôd delíme na fyzikálno-chemické, biologické a elektrochemické metódy. Kombinácia rôznych metód sa často používa na dosiahnutie požadovanej kvality vody čo najhospodárnejším spôsobom. Práca sa venuje vývoju metódy elektrolytického čistenia odpadovej vody z lakovní a kontrole miery prečistenia analýzou vzoriek prečistených priemyselných vôd pomocou plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou (GC-MS).

Experimentálna časť

Čistenie odpadovej vody sa uskutočňovalo v navrhnutom prietokovom zariadení, využívajúcom princípy elektrokoagulácie a elektroflotácie, a prebiehalo v režime kontinuálnej slučky. Pri čistení priemyselnej odpadovej vody bolo použité čerpadlo LIQUIPORT NF 300 RC (KNF, Švajčiarsko), na flokuláciu bola používaná vzduchová pumpa Hailea ACO – 9905 (Hailea, Čína) a ako zdroj elektrického prúdu sa používal jednosmerný spínaný regulovaný zdroj napätia a prúdu KXN-30200D (Zhaoxin, Guangdong, Čína). Hodnoty chemickej spotreby kyslíka (COD) v pôvodnej a prečistenej priemyselnej odpadovej vode sa stanovovali pomocou prenosného zariadenia UV254 GO! (Photonic Measurements, Lisburn, Severné Írsko) na meranie COD bez potreby pridania reagentov, pri vlnovej dĺžke 254 nm, a pomocou COD fotometra MD 100 (Lovibond, Amesbury, Spojené kráľovstvo) s predúpravou vzorky pomocou termoreaktora RD 125 v rozsahu vlnových dĺžok 430-660 nm. Extrakcia kvapalina-kvapalina (LLE) bola použitá na izoláciu znečisťujúcich látok z prečistenej priemyselnej odpadovej vody. Na analýzy pôvodnej a prečistenej odpadovej vody sa použil plynový chromatograf Agilent 6890 (Agilent, Little Falls, DE, USA) s automatickým dávkovačom Autosampler 7683B (Agilent Technologies, USA) s programovanou teplotou vyparovania (PTV), spojený s hmotnostným spektrometrom (MS) Agilent 5975 (Agilent, Little Falls, DE, USA). Separácia analytov sa uskutočnila pomocou kapilárnej plynovej chromatografickej kolóny CP-Sil 8 CB (15 m x 0,15 mm I.D. x 0,15 µm) so stacionárnou fázou (5 % difenyl, 95 % dimetylsiloxán). Bola použitá nepolárna deaktivovaná predkolóna s dĺžkou 1 m

s vnútorným priemerom 0,32 mm (Agilent Technologies, Middelburg, Holandsko). Priemyselná odpadová voda, ktorá bola v tejto práci kontrolovaná, prečisťovaná a následne analyzovaná, bola z firmy na výrobu farieb a lakov Slovlak (Košeca, Slovensko).

Výsledky a diskusia

Kvalitatívnou analýzou LLE extraktov vzoriek priemyselnej odpadovej vody pomocou GC-MS vo full-scan móde bolo identifikovaných 7 analytov pomocou knižnice NIST. Najväčšie zastúpenie vo vzorke odpadovej vody mali analyty etylén glykol monododecyl éter, kyselina palmitová, kyselina olejová, kyselina steárová, adipát, N propylbenzamid, a dietyléne glykol dibenzoát. Prvá časť experimentu sa venovala výberu vhodných parametrov čistenie priemyselnej odpadovej vody, a to výberu pomeru riedenia odpadovej vody a pracovného prúdu. Úspešnosť čistenia sa najprv overovala porovnaním zmeny COD jednotlivých prečistených vôd a neupravenej priemyselnej odpadovej vody. Najlepšie výsledky sa dosiahli pri riedení 1:3 (ml vzorky:ml vody z vodovodu) za použitia pracovného prúdu 30 A. Druhá časť experimentu sa venovala analýze úspešnosti prečistenia odpadových vôd pomocou GC-MS po izolácii kontaminantov pomocou LLE. Na základe porovnania plôch chromatografických píkov sledovaných polutantov získaných analýzou vzoriek prečistených vôd a pôvodnej odpadovej vody sa zistilo, že pri každom postupe prečistenia sa dosiahol zníženie obsahu kontaminantov. Najlepšie výsledky prečistenia sa dosiahli pri riediacom pomere 1:3 s použitím pracovného prúdu 20 A.

Záver

Práca sa venovala čisteniu priemyselnej odpadovej vody na výrobu farieb a lakov. Cieľom bolo nájsť vhodné parametre pre čo najefektívnejšie odstránenie znečisťujúcich látok, aby voda bola vhodná na vypúšťanie do životného prostredia. Čistenie bolo overované meraním COD. Najlepšie výsledky sa dosiahli pri riedení 1:3 za použitia pracovného prúdu 30 A. GC-MS analýza LLE extraktov ukázala najväčší pokles pík analytov pri riediacom pomere 1:3 s použitím pracovného prúdu 20 A.

PodĎakovanie

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

Literatúra

- [1] Metcalf, L.; Eddy, H. P.; Tchobanoglous, G.; New York: McGraw-Hill (McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering). 2004, ISBN: 007124140X
- [2] Mofijur, M.; Ahmed, S. F.; Rahman, S. M. A.; Arafat Siddiki, S. K. Y.; Islam, A. B. M. S.; Shahabuddin, M.; Ong, H. C.; Mahlia, T. M. I.; Djavanroodi, F.; Show, P. L. Environ. Res. 2021, 195, 110857.
- [3] Rego, R. M.; Kuriya, G.; Kurkuri, M. D.; Kigga, M. J. Hazard. Mater.. 2021, 403, 123605.
- [4] Naidu, R.; Arias Espana, V. A.; Liu, Y.; Jit, J. Chemosphere. 2016, 154, 350–357.
- [5] Tijani, J. O.; Fatoba, O. O.; Babajide, O. O.; Petrik, L. F. Environ. Chem. Lett.. 2016, 14, 27 - 49.

Analytické metody v medicíne a kozmetike

Výber vhodných podmienok pre extrakciu kyseliny mliečnej z kozmetických výrobkov

Emma Sokolová, Katarína Hroboňová

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

xsokolovae@stuba.sk

Úvod

Kyselina 2-hydroxypropánová (kyselina mliečna) patrí do skupiny α -hydroxykyselín (AHA). Využitie kyseliny mliečnej môžeme sledovať v rôznych odvetviach, napr. chemický priemysel, potravinárstvo, farmaceutický a kozmetický priemysel a iné [1]. V kozmetickom priemysle má primárne využitie ako exfoliant – odstraňuje odumreté bunky z povrchu kože a podporuje jej obnovu. Medzi pozitívne účinky kyseliny mliečnej vplývajúce na pleť patrí schopnosť hydratácie, podpora tvorby elastínu, kolagénu a iné. Kyselina mliečna je širokospektrálne využívanou látkou, a preto je prídavnou látkou v krémoch proti akné a problematickej pleti, v krémoch proti vráskam, v sprchových a telových šampónoch, atď. Koncentrácia odporúčaného množstva kyseliny mliečnej v kozmetických výrobkoch by nemala presahovať 10 %. Nadmerné množstvo kyseliny mliečnej môže mať nežiaduce účinky, ku ktorým patria alergické reakcie a podráždenia pokožky [2].

Cieľom práce bolo navrhnúť vhodné SPE podmienky (typ adsorbentu, typ elučného rozpúšťadla) pre prípravu vzorky vlasovej vody. Na stanovenie kyseliny mliečnej sa použila HPLC-UV metóda v systéme s obrátenými fázami.

Experimentálna časť

I Extrakcia tuhou fázou: Pre SPE sa testovali typy adsorbentov Chromabond® HR-XA, NAX, PAX. Ako elučné činidlá sa testovali voda, 5 % kyselina mravčia v acetonitrile a etanole, 1 % kyselina fosforečná vo vode, v metanole a acetonitrile.

Extrakčný postup pozostával z kondicionovania metanolom (4 ml) a vodou (4 ml), aplikácie vzorky alebo referenčného roztoku s upraveným pH 9 (1 ml), sušenia vákuom (3 min) a elúcie (1 ml). Eluent bol následne odparený do sucha a rozpustený v deionizovanej vode. Takto pripravené extrakty sa analyzovali pomocou HPLC-UV.

II Podmienky HPLC-UV analýzy: Na separáciu sa použila kolóna typu C18, Separon WRP-18 (125 x 4 mm, 7 μ m). Mobilná fáza bola tvorená zmesou acetonitril:0,1 % kyselina fosforečná (5:95, v/v). Prietok mobilnej fázy bol 0,6 ml/min, dávkovaný objem 20 μ l. Separácia kyseliny mliečnej sa dosiahla pri laboratórnej teplote s elučným časom 2,2 min. Použila sa spektrofotometrická detekcia v UV oblasti s vlnovou dĺžkou 210 nm.

Referenčné roztoky kyseliny mliečnej sa uchovávali v chladničke a boli stabilné po dobu 3 týždňov. Vzorky vlasovej kozmetiky boli zakúpené v obchodnej sieti drogérií. Uskladňovali sa v originálnom obale pri laboratórnej teplote.

Výsledky a diskusia

Z dôvodu zložitosti matrice kozmetických vzoriek, ako sú vlasové vody a iná telová kozmetika je pre následné stanovenie kyseliny mliečnej metódou HPLC-UV dôležitá úprava vzorky. Pre tento účel sa používajú rôzne extrakčné techniky v systéme kvapalina-kvapalina alebo kvapalina-tuhá fáza. V práci sa pre SPE sa testovali typy iónovo-výmenných adsorbentov na báze kvartérnych amínov. Ako najvhodnejšia sa zvolila SPE kolóna Chromabond® HR-XA (silný anex). Z testovaných extrakčných činidiel sa zvolila zmes 1 % kyselina fosforečná v metanole. Pri iných testovaných extrakčných rozpúšťadlách dochádzalo k prekryvu chromatografických pík analytu a rozpúšťadla. Pre uvedené podmienky sa dosiahli výťažnosti v rozsahu 67,7 – 96,7 % (určené pomocou referenčných roztokov kyseliny mliečnej s koncentráciou od 0,05 mg/ml do 1 mg/ml). Na overenie vhodnosti SPE postupu sa analyzovali vzorky vlasovej vody s prídavku kyseliny mliečnej na troch koncentračných hladinách (0,05; 0,1 a 1 mg/ml). Päťnásobným a desaťnásobným zakoncentrovaním kyseliny mliečnej sa dosiahli výťažnosti 79,3 – 90,0 %.

Na stanovenie kyseliny mliečnej sa použila metóda HPLC na obrátených fázach so spektrofotometrickou detekciou. Metóda bola hodnotená na základe chromatografických charakteristík (retenčný faktor, počet teoretických priehradiek, výškový ekvivalent teoretickej priehradky) a niektorých validačných parametrov (LOD, LOQ, lineárny koncentračný rozsah). HPLC-UV podmienky a extrakčný postup sa použili pre analýzu vzoriek vlasových výrobkov. Navrhnutým SPE postupom sa podarilo odstrániť interferenty, ktoré koeluovali s analytom.

Záver

Výsledky preukázali, že navrhnutý SPE postup s iónovo-výmenným mechanizmom sorpcie je vhodný pre prípravu vzoriek kozmetických vlasových výrobkov pre následné stanovenie kyseliny mliečnej HPLC-UV metódou. Koncentrácia kyseliny mliečnej v testovaných vzorkách sa pohybovala v rozsahu 0,17 – 1,03 mg/ml, čo je v súlade s doporučenými množstvami.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantu Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (grant č. VEGA 1/0159/20).

Literatúra

- [1] Desiderio, C.; Aturki, Z.; Fanali, A. *Electrophoresis*. **1994**, 15, 864-869.
- [2] Ramzi, A.; Azzam, A.; Nor, Z. O.; Roslinda, A. M.; Ong, M. L.; Tamlan, A.; Hesham, A. E. J. *Chem. Pharm. Res.* **2015**, 7, 729-735.

Využití plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií pro analýzu metabolomu konopí

Michaela Zelená, Maria Filatova, Michal Stupák

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

Emailová adresa: zelenam@vscht.cz

Úvod

V posledních letech je zájem o konopí a konopné produkty výrazně zvýšen, a to především kvůli léčebným účinkům konopí. V dnešní době jsou známy tři druhy konopí *Cannabis Ruderalis*, *Cannabis Indica* a *Cannabis Sativa*. Nejvyužívanějším druhem je *Cannabis Sativa* neboli konopí seté. Mezi nejvýznamnější skupiny látek v této komoditě, které jsou zodpovědné za biologicky aktivní účinky, jsou řazeny zejména fytoKANABINOIDY a jejich kyseliny (např. CBD a THC), terpenoidy (např. limonen, β -myrcen, β -pinen) a fenolické látky. Ačkoli je z odborné literatury známo několik set různých látek nejen z výše zmíněných skupin, jejich pozitivní účinky na lidský organismus a jejich vzájemná synergie, je stále nutné vyvíjet nové analytické metody pro stanovení metabolomu (souboru všech nízkomolekulárních látek) konopí^[1-3]. Cílem této práce bylo vyvinout a optimalizovat extrakční metodu, která umožní detekovat co nejvíce látek s různými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Pro tento účel byla testována metoda deprivatizace, díky které je umožněno detekovat řádově větší množství látek (např. fytoKANABINOIDNÍ kyseliny, ve kterých je obsažena -COOH skupina. Pro detekci jednotlivých látek byla využita technika plynové chromatografie ve spojení s vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií (GC-HRMS). Dalším cílem této práce bylo vytvořit databázi hmotnostních spekter zejména fytoKANABINOIDŮ a jejich kyselin a následně bylo možné aplikovat nově vyvinoutou metodu na soubor reálných vzorů různých odrůd konopí.

Experimentální část

Analyzovány byly 4 druhy konopí (i) Critical CCL, (ii) CBD Sweet and sour widow 1, (iii) Euforia 2, (iv) CBD US – 4₇ a (iv) CBD therapy 10. Od každé odrůdy byly k dispozici 4 vzorky (1 vzorek byl reprezentován 1 kytkou) a každý vzorek byl před analýzou homogenizován. Pro kontrolu kvality analytického postupu byl připraven tzv. QC (*quality control sample*), který byl připraven smícháním jednotlivých extraktů získaných ze všech vzorků. Pro posouzení efektivit extrakce a derivatizace bylo připraveny extrakty získané pomocí ethylacetátu a hexanu a následně byly tyto extrakty derivatizovány. V rámci testování deprivatizace byly testovány následující derivatizační činidla: (i) 1-(trimethylsilyl)imidazol v pyridinu (TMSI + pyridin), (ii) N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoracetamid (MSTFA) a (iii) N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid (BSTFA). Dále byly také testovány různé teploty inkubace (25 °C, 37,5 °C a 50 °C). Inkubace byla prováděna po dobu 1 hodiny. Po inkubaci byl extrakt odebrán do vialek a byl připraven na analýzu pomocí GC-HRMS (GC/QTOF 7200b, Agilent Technologies).

Analyzované látky byly separovány na nepolární chromatografické koloně DB-5MS (Agilent Technologies) a detekovány pomocí HRMS typu analyzátor doby. Nejprve byla na naměřená data aplikována dekonvoluce a z detekovaných látek v QC vzorku byla provedena rekurzivní analýza. Pro statistické zpracování byl využit statistický program Metaboanalyst, ve kterém byla provedena

normalizace na sumu a analýza rozptylu a následně byla využita analýza hlavních komponent (PCA) a diskriminační analýza nejmenších čtverců (PLS-DA).

Dále bylo k dispozici 25 fytoKANABINOIDŮ a 14 fytoKANABINOIDNÍCH KYSELIN pro tvorbu knihovny spekter. Hmotnostní spektra o vysokém rozlišení všech identifikovaných látek spolu s informací o retenčním čase byla vložena do knihovny spekter. Díky použité funkci *retention time locking* je možné retenční časy reprodukovat při následných analýzách.

Výsledky a diskuze

V první fázi bylo jako vhodnější rozpouštědlo zvolen ethylacetát s ohledně na vyšší polaritu v porovnání s hexanem. Pomocí extrakce ethylacetátem bylo detekováno více látek o širším spektru polarit. V další fázi experimentu bylo vybráno nejvhodnější derivatizační činidlo. Při použití činidla TMSI + pyridinu nebylo dosaženo optimálních tvarů signálů přítomných derivátů fytoKANABINOIDŮ. V případě použití derivatizačních činidel MSTFA a BSTFA byly detekovány úzké vysoké signály cílových látek se symetrickým tvarem. Nakonec bylo jako derivatizační činidlo vybráno MSTFA, protože bylo dosaženo vyššího výtěžku derivatizační reakce pro karboxylové kyseliny. Dále byla testována nejhodnější teplota deprivatizace – 37°C. Během testování různých teplot nebyly pozorovány významné rozdíly, nicméně při teplotě 50°C by již mohlo docházet k degradaci některých termolabilních analytů.

Metoda byla aplikována na jednotlivé vzorky a byly měřeny jak jejich ethylacetátové extrakty, tak tyto extrakty po derivatizaci. Při porovnání detekovatelnosti látek ve vzorcích po derivatizaci a bez derivatizace bylo jasné, že díky procesu derivatizace je umožněno v analyzovaných vzorcích detekovat více než dvojnásobné množství látek.

Naměřená data z jednotlivých vzorků byla pomocí chemometrických metod PCA a PLS-DA. Díky těmto metodám je nám umožněno jednotlivé skupiny vzorků mezi sebou rozdělit a následně detekovat významné látky, které jsou prospěšné právě k rozdělení jednotlivých skupin vzorků. Tyto významné látky byly identifikovány pomocí knihovny NIST 2017 a také pomocí nově vytvořené knihovny spekter, v které je obsaženo 25 fytoKANABINOIDŮ a 14 fytoKANABINOIDNÍCH KYSELIN a jejich MSTFA derivátů.

Závěr

V rámci toho projektu byla vyvinuta metoda extrakce a následné derivatizace pro látky v konopí, které byly dále separovány a detekovány pomocí techniky GC-HRMS. Tato metoda byla aplikována na soubor reálných vzorků 5 různých odrůd konopí a naměřená data byla podrobena chemometrickým analýzám. Díky těmto analýzám je umožněna separace jednotlivých odrůd vzorků mezi sebou a také je umožněna detekce významných látek, které jsou zodpovědné právě za toto rozdělení. Při identifikaci byla využita jak konvenční knihovna NIST, tak nově vytvořena knihovna spekter o vysokém rozlišení.

Literatura

- [1] Radwan, M. M.; Chandra, S.; Gul, S.; Elsohly, M. A. Cannabinoids, Phenolics, Terpenes and Alkaloids of Cannabis. *Molecules*. MDPI AG 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26092774>.
- [2] Andre, C. M.; Hausman, J. F.; Guerriero, G. Cannabis Sativa: The Plant of the Thousand and One Molecules. *Front Plant Sci*, **2016**, 7 (FEB2016). <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00019>.
- [3] Zeki, Ö. C.; Eylem, C. C.; Reçber, T.; Kir, S.; Nemitlu, E. Integration of GC–MS and LC–MS for Untargeted Metabolomics Profiling. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. Elsevier B.V. October 25, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113509>.

Mechanizmus účinku strieborných nanočastíc ako perspektívnych nosičov liečiv: bioanalytické štúdium

Patrícia Dudoňová^{*a}, Katarína Nemčeková^a, Pavol Gemeiner^b, Veronika Svitková^a

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

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

*p.dudonova@gmail.com

Nanomateriály sa dostávajú do popredia záujmu pri vývoji nových metód na liečbu rôznych druhov rakoviny. Tieto materiály by mali ideálne zacieliť a selektívne zneškodniť rakovinotvorné bunky a zdravým bunkám by sa mali, za ideálnych podmienok, vyhnúť. Napríklad nanočastice striebra (AgNPs) sú veľmi zaujímavé hlavne pre biomedicínske aplikácie. Kľúčovým faktorom využitia nanočastíc v biomedicíne je ich povrchová úprava, ktorá ovplyvňuje interakciu biomolekúl s AgNPs. AgNPs nám ponúkajú nové poznatky pre ciele dodávanie liečiv, predovšetkým kvôli ich antimikrobiálnym a antiseptickým účinkom, z dôvodu ich stability, jednoduchých a miernych metód prípravy a nízkej toxicity. Prioritou sa stávajú systémy, pri ktorých sa nanočastice pripravujú biosyntézou (napríklad pomocou kyseliny galovej ako redukčného činidla), ktoré nie sú záťažou pre životné prostredie, tzv. „eco-friendly“ techniky. Okrem toho sa biologicky sprostredkovaná syntéza AgNPs stala predmetom záujmu z dôvodu ich lepšej biologickej odbúrateľnosti, biokompatibilitate, možnej redukcie chemických činidiel, eliminácie dodatočného kroku na zamedzenie agregácie AgNPs a šetrnosti k životnému prostrediu.

Schopnosťou AgNPs je v prvom rade produkcia reaktívnych foriem kyslíka (ROS), ktoré pôsobia pri oxidačnom strese biomolekúl. Molekuly kyslíka za vhodných podmienok sú adsorbované na povrchu AgNPs. Oxidujú povrch za vzniku kationov striebra, zatiaľ čo molekuly kyslíka sa spontánne redukujú na ROS. Na negatívne nabité bunkové fosfolipidové membrány sa viažu uvoľnené kationy striebra, čím sa ovplyvňuje ich stabilita.

AgNPs môžu byť preto efektívne použité v systémoch cieleného doručenia a uvoľňovania liečiv, v našom prípade chemoterapeutík. Takto pripravené nanočastice uvoľnia liečivo v dôsledku fyzikálnych a chemických zmien v mikroprostredí nádorových buniek, čo má za následok ich destabilizáciu. Pri uvoľnení liečiva z nanonosičov nastane oxidácia AgNPs na Ag⁺ za spontánnej tvorby ROS. Voľné radikály sú schopné spôsobiť apoptickú smrť rakovinových buniek, a teda uvoľňovanie Ag⁺ a tvorba ROS môže ponúknuť silnú synergickú protirakovinovú aktivitu.

Cieľom našej práce je komplexná multianalytická charakterizácia AgNPs špecifickej veľkosti, tvaru a mechanizmov, ktoré by mohli byť potenciálne použité v systémoch dodávania liekov na liečbu rakoviny. AgNPs sa najskôr syntetizovali pomocou kyseliny galovej ako redukčného činidla. Následne sa pomocou UV-Vis spektrofotometrie zaregistroval plazmonický signál pripravených AgNPs a tiež aj mechanizmy súvisiace s účinkom AgNPs, ako je agregácia a tvorba ROS, ako aj následné uvoľňovanie Ag⁺. SEM snímky AgNPs boli použité na definovanie sférického tvaru a veľkosti približne 15 nm. Tiež bola vykonaná komplexná elektrochemická štúdia interakcie AgNPs s nízkomolekulovou dvojvláknovou DNA (dsDNA) z lososích spermíí, ktorá ukazuje preferenčnú väzbu AgNPs na fosfátový reťazec dsDNA. Tento výsledok bol potvrdený aj analýzou v IČ oblasti.

Ďalším cieľom je optimalizácia dizajnu (koncentračný pomer medzi AgNPs a liečivom, čas inkubácie) SMART systému pre ciele doručenie a následné pH riadené uvoľňovanie chemoterapeutík.

Kľúčové slová: strieborné nanočastice, DNA interakcia, agregácia, uvoľňovanie iónov

PodĎakovanie

Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore projektu Vedeckej grantovej agentúry VEGA 1/0159/20.

Literatúra

Nemčeková K.; Svitková V.; Sochr J.; Gemeiner P.; Labuda J. (2022) Anal. Bioanal. Chem. 418(18), 5435-5444. DOI 10.1007/s00216-022-03955-2

Príprava a charakterizácia vlastností selektívneho polymérneho adsorbentu pre extrakciu DL-pantenolu zo vzoriek kozmetických prípravkov

Barbora Kučíková, Sandra Solčianska, Andrea Špačková, Katarína Hroboňová

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

zkucikovab@stuba.sk, xsolcianskas@stuba.sk

Úvod

Pantenol má široké uplatnenie vo farmaceutických a kozmetických výrobkoch, kde sa využíva pre jeho zvlhčujúce a upokojujúce účinky na pokožku, protizápalové pôsobenie a podporu hojenia rán. Vlasom dodáva hydratáciu a lesk [1].

Zložitú maticu kozmetického výrobku je potrebné pred samotnou analýzou vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou upraviť, teda eliminovať interferujúce zložky, skoncentrovať a previesť analyt do vhodnej formy na separáciu. Špecifickú adsorpciu vybraných analytov umožňujú polyméry s odtlačkami molekúl (MIP), ktoré slúžia ako selektívne adsorbenty v technikách extrakcie tuhou fázou (SPE). Syntetizujú sa technológiou molekulového odtlačania, pričom sa v polymérnej matici tvoria špecifické väzbové miesta selektívne pre odtláčanú molekulu [2]. MIP nachádzajú uplatnenie v analytickej chémii, biomedicíne, farmácii či monitorovaní životného prostredia.

Cieľom práce bolo pripraviť selektívne polymérne adsorbenty pre SPE technológiou odtlačania molekúl DL-pantenolu a ich následné testovanie z hľadiska kinetiky adsorpcie, napučievacej schopnosti a použitia v analýze vlasových kozmetických výrobkov.

Experimentálna časť

MIP adsorbenty pre templát DL-pantenol sa pripravili blokovou polymerizáciou (pri teplote 60°C, 24 h) s nekovalentným prístupom. Polymerizačná zmes pozostávala z kyseliny metakrylovej, akrylamidu alebo 4-vinylpyridínu vo funkcii monoméru, ako porogény sa testovali metanol a chloroform. Súčasťou všetkých pripravených adsorbentov bol etylénglykoldimetakrylát – sieťovacie činidlo a azoizobutyronitril – iniciátor polymerizácie. Templát sa z MIP odstránil Soxhletovou extrakciou (24 hodín, extrakčné činidlo: metanol/kyselina octová v pomere 9:1). NIP adsorbenty určené na posúdenie vplyvu nešpecifických interakcií polymérnych adsorbentov s analytmi sa pripravili rovnakým postupom bez prítomnosti templátu [3].

Na stanovenie DL-pantenolu v extraktoch sa použila metóda vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie s využitím stacionárnej fázy Nukleosil 100-5 C18 (4,6x125 mm, 5 µm). Mobilnou fázou bola zmes vody a acetonitrilu (90/10, v/v). Na detekciu sa použil spektrofotometrický detektor s diódovým poľom a chromatogramy sa snímali pri vlnovej dĺžke 210 nm.

Výsledky a diskusia

Použitelnosť adsorbentu pre SPE si vyžaduje, aby jeho vlastnosti spĺňali požiadavku vysokej sorpčnej kapacity, rýchlej kinetiky sorpcie a vhodných napučievacích vlastností ako aj zrnitosť. Blokovou polymerizáciou bolo pripravených 6 MIP adsorbentov pre templát DL-pantenol a k nim

príslušné NIP. Okrem adsorbentov zo 4-vinylpyridínu a chloroformu (čierna tvrdá živica slizovitej konzistencie) boli všetky ďalšie testované a charakterizované.

Testovanie kinetiky adsorpcie polymérnych adsorbentov naznačilo, že po 120 min miešania adsorbentu a sorbátu (koncentrácia DL-pantenolu 0,05 mg/ml) sa hodnoty nasorbovaného množstva ustálili a nedochádzalo k výrazným odchýlkam. Pre všetky testované polyméry možno kinetiku adsorpcie DL-pantenolu popísať kinetickým modelom pseudo-druhého poriadku.

Napučiavacia schopnosť MIP a NIP sa testovala pre rozpúšťadlá – voda, etanol, metanol a chloroform. Hodnoty napučiacich pomerov pre MIP boli vyššie ako pre NIP pre všetky testované rozpúšťadlá, s výnimkou polyméru pripraveného z kyseliny metakrylovej a metanolu. To naznačuje prítomnosť dutín v MIP. Najväčšie rozdiely v štruktúre pórov medzi MIP a NIP sa ukázali pre dvojicu adsorbentov, kde sa ako funkčný monomér použil 4-vinylpyridín.

Vybrané adsorbenty sa testovali pre SPE. Prešetrili sa parametre SPE extrakcie, a to potrebné množstvo adsorbentu v kolónke (200-500 mg) a objem elučného rozpúšťadla (1 ml). Na extrakciu DL-pantenolu sa zvolilo 300 mg adsorbentu v prípade MIP (monomér- akrylamid, porogén-chloroform), u zvyšných sa použilo 500 mg adsorbentu a 1 ml etanolu ako elučného rozpúšťadla (výťažnosť pri 300 mg: 83,22 %, 500 mg: 29,44 %, 63,48 % a 94,17 %).

Elúcia 1 ml etanolu sa opakovala trikrát, všetky frakcie sa odoberali. Na záver sa adsorbenty, ktoré sa vyhodnotením predchádzajúcich testov preukázali ako najvhodnejšie (polyméry pripravené z kyseliny metakrylovej a metanolu, akrylamidu a metanolu, kyseliny metakrylovej a chloroformu) na SPE, využili pre extrakciu pantenolu zo vzoriek vlasovej kozmetiky.

Záver

Podľa hodnôt špecifickej adsorpcnej kapacity Q_{spec} sa vybrali potlačené polyméry ako selektívne adsorbenty na extrakciu tuhou fázou (polyméry pripravené z kyseliny metakrylovej a metanolu, akrylamidu a metanolu, 4-vinylpyridínu a metanolu, kyseliny metakrylovej a chloroformu, akrylamidu a chloroformu). Z nich sa 3 najvhodnejšie MIP využili na extrakciu pantenolu zo vzoriek vlasovej kozmetiky.

PodĎakovanie

Práca bola finančne podporená grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (grant č. VEGA 1/0159/20).

Literatúra

- [1] BASF Aktiengesellschaft, Panthenol active ingredient for further processing in the cosmetics industry. <https://promo.basf.com/campaign/Projetos/CaringForYou/Documents/Geral/D-Panthenol%20Care.pdf> (citované Október 25, 2022).
- [2] Abedi, G.; Talebpour, Z.; Jamechenarboo, F. *TrAC* **2018**, 102, 41-59
- [3] Kučíková, K.; Hroboňová, K. Príprava a charakterizovanie selektívneho polymérneho adsorbentu pre extrakciu vybranej biologicky významnej látky zo zložitých vzoriek. Bakalárska práca, Slovenská Technická Univerzita, **2022**.

DETEKCIA MYŠIEHO HERPESVÍRUSU POMOCOU BIOSENZORA NA BÁZE PROTILÁTK

¹Lukáš Steininger, ¹Jana Blaškovičová, ²Miroslava Šupolíková, ²Eva Nováková

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

²*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mikrobiológie a virológie, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava*

xsteininger@stuba.sk

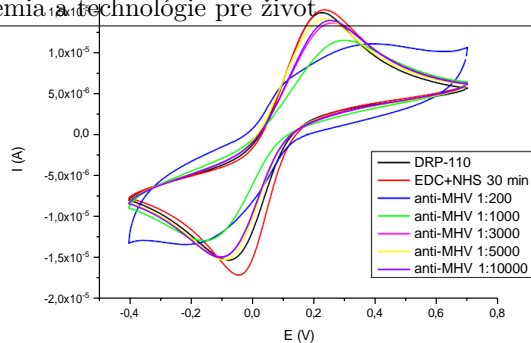
Úvod

V bioanalytickej chémii sa čoraz väčší dôraz kladie na získavanie poznatkov o interakciách jednotlivých biomolekúl a vývoj postupov na prípravu senzorov s biozložkami, tzv. biosenzorov. Najpoužívanejším typom biosenzora sú imunosenzory, ktoré využívajú protilátku ako biozložku. Protilátky sú proteíny, ktoré vykazujú vysoko špecifické väzbové schopnosti voči určitým štruktúram, antigénom. Činnosť imunosenzora je založená na vzniku biošpecifickej väzby medzi protilátkami a antigénmi za vzniku imunokomplexov [Barek, 2006].

Moderné biosenzory sa vďaka ich malým rozmerom, vysokej citlivosti a nízkej cene využívajú aj na detekciu širokej škály vírusových ochorení [Gál, 2020]. Myši herpesvírus (MHV), prirodzený patogén pôvodne izolovaný z voľne žijúcich hlodavcov, predstavuje najprístupnejší zvierací model pre ľudské gamaherpesvírusy. MHV infikuje makrofágy, B lymfocyty, pľúcne alveolárne a endotelové bunky. Z pľúc sa šíri cez krvný obeh do sleziny a kostnej drene a cez lymfatické cievy do mediastinálnych lymfatických uzlín [Šupolíková, 2015]. Ľudské gamaherpesvírusy spôsobujú ochorenia ako infekčná mononukleóza, ktorej pôvodcom je vírus Epstein-Barovej (EBV), alebo Kaposiho sarkóm, ktorý spôsobuje ľudský herpesvírus 8 (HHV8) [Blaškovičová, 2014]. Z tohto dôvodu je ich štúdium a rýchla detekcia vysoko aktuálna.

Experimentálna časť

Pomocou metódy cyklickej voltampérometrie (CV) a elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) sme sledovali odozvu redoxného indikátora $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ pre sieťotlačenú elektródu DPR-110. Po nanosení jednotlivých vrstiev v procese konštrukcie imunosenzora dochádzalo pri CV k postupnému znižovaniu prúdovej odozvy oxidačného piku redoxného indikátora $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Optimálna koncentrácia protilátky anti-MHV bola experimentálne určená metódou CV (Obr.1).



Obrázok 1 – Závislosť odozvy redoxného indikátora $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ pre DRP 110 po 30 min. inkubácii v roztoku EDC (200 mM) a NHS (50 mM) a 60 min. inkubácii v roztoku anti-MHV protilátky rôznych riedení pri teplote 37 °C

Pokrytie povrchu DRP 110 v jednotlivých fázach prípravy imunosenzora bolo sledované aj pomocou metódy EIS a získané dáta korelovali s výsledkami získanými z CV meraní.

Záver

Pomocou sieťotlačenej elektródy DRP 110 bol úspešne skonštruovaný imunosenzor pre detekciu myšieho herpesvírusu. Senzor vykazoval dobrú stabilitu v čase.

Literatúra

Dunajová, A.A., Gál, M., Kielar, F., Kolivoška, V., Kostolanský, F., Naumowicz, M., Sokolová, R., Tomčíková, K., Vaněčková, E., Varečková, E., *Journal of Electrochemical Chemistry* 2020, 858

Blaškovičová, J., Labuda, J., *Acta Chimica Slovaca* 2014, 7(2), 109-118

Betáková, T., Golais, F., Kúdelová, M., Lachová, V., Lapuníková, B., Mrázová, V., Šuplíková, M., *Intervirology* 2015, 58, 69-72

Electrochemical bioplayers for the determination of clinically relevant serum autoantibodies

**Barbora Sedmáková^{*a}, Veronika Svitková^a, Katarína Nemčeková^a,
Susana Campuzano Ruiz^b, Beatriz Arévalo Pérez^b**

^a Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Institute of Analytical Chemistry, Radlinského 9, 812 37, Bratislava

^b Complutense University of Madrid, Faculty of Chemical Sciences, Analytical Chemistry Department, Plaza de las Ciencias 2, 28040 Madrid

**xsedmakovab@stuba.sk*

Autoimmune diseases are caused by the loss of immunologic tolerance to self-antigens, causing the formation of autoantibodies which mistakenly attack the body's own organs, tissues, and cells. Therefore, autoimmune diseases occur when the immune system generates proinflammatory molecules and autoantibodies that mistakenly attack their own body.

Autoimmune diseases can be marked as an obvious problem which leads to high morbidity and mortality in up to 5-10 % of the population. This kind of diseases have become a massive burden on patients, their families, and society with high medical costs and reduced quality of life of patients.

Usually, the diagnosis of autoimmune diseases is performed by physician assessment combined with core laboratory tests. Unfortunately, these diagnosis steps are not sensitive enough to detect early molecular events in the patient body, and quite often, it is too late to control these autoimmune diseases and reverse tissue damage when conventional tests show positivity for the disease. This is the reason why during past decade, scientists have developed a lot of ultrasensitive biosensors capable of detecting early clinical biomarkers with high sensitivity and like this prevent further disease development [1].

Briefly said, biomarkers are biological indicators of given diseases in patient fluid samples. If there is detected a biomarker of a given disease in the sample of a patient, being able to predict the starting phase of the disease upon which clinicians can act. Thanks to this, a broad network of combinations of biomarkers were created, which improved sensitivity and specificity of disease detection and classification. Also, biomarkers may allow for earlier diagnosis by detecting the molecular signature of the disease before the onset of definitive, characteristic symptoms [2].

In this work a biosensor capable of determining the presence of anti-U1-snRNP70 (anti-U1-snRNP70-Ab) antibodies in real serum samples. Anti-U1-snRNP70-Ab antibodies are found in 3%–69% of patients with Systemic lupus erythematosus (SLE), which is the most common type of lupus [3].

This disease, with its high variability in autoantibody-mediated symptoms, is difficult to classify in its early stages. It is caused by a combination of genetic, environmental, and immunologic factors. SLE mostly affects women of childbearing age, but men, children, adolescents, and older individuals may also be affected. As this disease is characterized for its alternating periods of flare and quiescence, and because of the heterogeneity and range of manifestations, it is very challenging to diagnose, resulting in patients needing to be observed for a long period of time to ensure correct diagnosis [4].

Thanks to this work, rapid and simple diagnosis of SLE using electroanalytical bioplayers may be possible. The development of a reliable, simple, and low-cost tool for the detection of SLE biomarkers is one of the major goals in current lupus research.

Acknowledgment

This final work is supported by the Scientific Grant Agency VEGA (Project 1/0159/20). This final work was also created with the support of projects: RTI2018-096135-B-100 (Spanish Ministry of Sciences, Innovation and Universities), PID2019-103899RB-100 (Spanish Ministry of Sciences and Innovation), a research project and the TRANSNANOAVANSENS-CM program from the Comunidad de Madrid (Grant S2018/NMT-4349). Gratefully acknowledged.

References

- [1] Chebbi, P. P., Goel, R., Ramya, J., Gowri, M., Herick, A., Danda, D. (2021). Nailfold capillaroscopy changes associated with anti-RNP antibodies in systemic lupus erythematosus. *Rheumatol Int*, 42(8), 1355-1361.
- [2] Maecker, H. T., Lindstrom, T. M., Robinson, W. H., Utz, P. J., Hale, M., Boyd, S. D., Shen Orr, S. S., Fathman, C. G. (2012). New tools for classification and monitoring of autoimmune diseases. *Nat. Rev. Rheumatology*, 8(6), 317–328.
- [3] Ugarte-Gil, M. F., González, L. A., Alarcón, G. S. (2019). Lupus: the new epidemic. *Lupus*, 28(9), 1031-1050.
- [4] Zhang, X., Zambrano, A., Lin, Z. T., Xing, Y., Rippey, J., Wu, T. (2017). Immunosensors for Biomarker Detection in Autoimmune Diseases. *Arch. Immunol. et therapiae experimentalis*, 65(2), 111-121.

Elektrochemický aptasenzor pre rýchlu detekciu nového koronavírusu

Denis Baraniak*, Katarína Nemčeková, Veronika Svitková

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

**xbaraniakd@stuba.sk*

V posledných rokoch sa identifikácia pozitívnych ľudí na COVID-19 stala hlavným cieľom v boji proti šíreniu koronavírusu. V krátkej dobe bolo potrebné vyvinúť vhodnú testovaciu metódu, ktorá by túto iniciatívu podporila. Dodnes používané testy (PCR, LAMP a antigénový test), ktoré sa rýchlo stali súčasťou každodenného života, sú pomerne časovo a finančne náročné. Z tohto dôvodu elektrochemické „aptasenzory“ predstavujú vhodnú alternatívu pre rýchlu a spoľahlivú detekciu širokej škály molekúl analytického záujmu.

Aptaméry ako moderné biorozpoznávacie prvky sú syntetické jednovláknové oligonukleotidy, ktoré sa stávajú dôležitým terapeutickým nástrojom, najmä v diagnostike ochorení. Tieto vysoko usporiadané, častokrát modifikované uhlíkové reťazce sa vyznačujú mimoriadnou afinitou a špecifitou voči širokej škále cieľových analytov, vrátane S-glykoproteínu SARS-CoV-2, schopného viazať sa na hostiteľskú bunku. V tejto práci sa využili dva známe tiolom modifikované aptaméry, CoV2-RBD-1C a CoV2-RBD-4C (Song et al., 2020). Oba preukazujú požadovanú stabilitu v pracovnom fosfátovom pufrí (PB, pH 7.4), ktorý simuluje fyziologické podmienky zdravého človeka (Idili et al., 2021). Ukotvenie aptaméru na povrch pracovnej zlatej elektródy bolo realizované pomocou tvorby tzv. „SAM“, samovoľne organizovanej monovrstvy, čím vznikla stabilná, usporiadaná a kovalentne viazaná vrstva aptamérov na povrchu (Xiao et al., 2007). Médium zodpovedné za tvorbu vrstvy SAM obsahovalo základné chemické komponenty, z ktorých každý zohráva kľúčovú funkciu, a to TCEP (tris(2-carboxyetyl)fosfán), MCH (6-merkaptohexanol) a PB. TCEP vystupovalo ako redukčné činidlo, ktoré slúži na aktiváciu tiolovej skupiny aptaméru, čo má za následok vznik silnej kovalentnej väzby medzi aptamérom značeným tiolom a povrchom zlatej elektródy. Úlohou MCH, ako tiolu s krátkym uhlíkovým reťazcom, je redukovať nešpecificky adsorbovaný aptamér a do priestoru vzpriamiť správne naadsorbované vlákna (Zhang et al., 2015). Priestorovú stabilitu podporuje aj PB s obsahom $MgCl_2$, v ktorom bivalentné kationy Mg^{2+} potláčajú vzájomné repulzie záporne nabitých zvyškov kyseliny fosforečnej v štruktúre aptaméru.

Ako základné elektrochemické techniky sa použila cyklická voltampérometria (CV) na kontrolu kvality vznikajúcej biovrstvy a elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) na detekciu samotného S-glykoproteínu (35 kDa) v roztoku redoxného indikátora feri/ferokyanidu. Povrch zlatej elektródy sa mechanicky a elektrochemicky vyčistil/aktivoval v 0,5 M kyseline sírovej podľa protokolu (Xiao et al., 2007). Pri zhotovovaní aptasenzoru sa riešili mnohé optimalizačné parametre, ako je koncentrácia a čas inkubácie jednotlivých zložiek, teplota, vplyv svetla, a pod.

Pripravený aptasenzor sa podrobil testu stability vo viacerých médiách, vrátane uskladnenia na vzduchu, pričom biosenzor vykazoval najvyššiu stabilitu za sucha až po dobu 3 týždňov. Stabilita sa potvrdila sledovaním pomerne konštantnej hodnoty odporu na povrchu pracovnej elektródy.

Detekcia S-glykoproteínu sa vykonala inkubovaním aptasenzora v roztoku proteínu v prítomnosti iónov Mg^{2+} v PB. Na základe získaného Nyquistovho diagramu sa pozoroval nárast odporu na elektróde po naviazaní proteínu už po pár minútach. Navyše sa potvrdila dostatočná selektivita aptasenzora s použitím proteínov Histónu H1 s podobnou molekulovou veľkosťou S-glykoproteínu (33 kDa) a hovädzieho sérového albumínu s veľkosťou o niečo väčšou (66,5 kDa). Ďalším cieľom je v prvom rade zamerať sa na vyčíslenie analytických parametrov, ako je medza detekcie, medza stanovenia a lineárny dynamický rozsah, rovnako tak aj prípadná optimalizácia týchto parametrov na dosiahnutie čo najlepšej analytickej výkonnosti aptasenzora.

PodĎakovanie

"Táto práca vznikla s podporou VEGA MŠVVaŠ SR a SAV (Projekt č. 1/0159/20) a vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: „Strategický výskum v oblasti SMART monitoringu, liečby a preventívnej ochrany pred koronavírusom (SARS-CoV-2)", Kód ITMS2014+: NFP313011ASS8, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“

Literatúra

- Idili, A., Parolo, C., Alvarez-Diduk, R., & Merkoçi, A. (2021). Rapid and Efficient Detection of the SARS-CoV-2 Spike Protein Using an Electrochemical Aptamer-Based Sensor. *ACS Sensors* 6(8), 3093–3101.
- Song, Y., Song, J., Wei, Huang, M., Sun, M., Zhu, L., Lin, B., Shen, H., Zhu, Z., Yang, Ch. (2020). Discovery of Aptamers Targeting the Receptor-Binding Domain of the SARS-CoV-2 Spike Glycoprotein. *Anal. Chem.* 92, 9895–9900.
- Xiao, Y., Lai, R. Y., Plaxco, K. W. (2007). Preparation of electrode-immobilized, redox-modified oligonucleotides for electrochemical DNA and aptamer-based sensing. *Nature Protocols* 2(11), 2875–2880.
- Zhang, L., Li, Z., Zhou, X., Yang, G., Yang, J., Wang, H., Wang, M., Liang, C., Wen, Y., & Lu, Y. (2015). Hybridization performance of DNA/mercaptohexanol mixed monolayers on electrodeposited nanoAu and rough Au surfaces. *J. Electroanal. Chem.* 757, 203–209.

VSÁDZKOVÁ INJEKČNÁ ANALÝZA AKO ÚČINNÝ ANALYTICKÝ PROSTRIEDOK PRE STANOVENIE ANTIPSYCHOTICKÝCH LIEČIV

Adela Kekel'áková*, Marek Haško, Ľubomír Švorc

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

adela.kekelakova@gmail.com

V poslednom desaťročí sa v odbornej literatúre pozoruje trend plnej automatizácie analytických systémov, ktoré dokážu rýchlo a selektívne stanoviť veľký počet analyzovaných látok vo veľmi malom objeme vzorky a poskytujú reprodukovateľné a spoľahlivé výsledky. Vsádzková injekčná analýza (BIA, z anglického názvu *batch injection analysis*) je pomerne mladá analytická technika, ktorá v spojení s elektrochemickou detekciou pokrýva široké spektrum rôznych aplikácií. V dôsledku postupnej miniaturizácie sa začala využívať kombinácia BIA so sieťotlačenými elektródami (SPEs, z anglického názvu *screen-printed electrodes*) na báze rôznych materiálov [1]. Tieto elektródy sa vyrábajú hromadne a umožňujú analýzu s použitím minimálneho objemu vzoriek a rozpúšťadiel, čo korešponduje s princípmi „zelenej analytickej chémie“ [2].

Diazepam (DZP, 7-chloro-1-metyl-5-fenyl-3H-1,4-benzodiazepén-2-ón) je látka, ktorá patrí do skupiny benzodiazepínov. Celosvetovo je najčastejšie predpisovaným liekom na tlmenie kŕčov, epileptických záchvatov, liečbu nespavosti či úzkosti. Na druhej strane má množstvo vedľajších účinkov v podobe únavy, ospalosti a zmätenosti, predovšetkým pri užívaní spojeným s podávaním alkoholu. Dlhodobým užívaním DZP môže vzniknúť závislosť a tolerancia, čo vo väčšine prípadov vedie k ďalším zdravotným problémom. Práve z týchto dôvodov je dôležité vyvíjať nové a zdokonaľovať existujúce analytické metódy slúžiace na jeho detekciu a stanovenie v biologických vzorkách a farmaceutických preparátoch [3].

Príspevok sa zaoberá vývojom, optimalizáciou a validáciou novej elektroanalytickej metódy na stanovenie DZP a jej aplikáciou pri analýze farmaceutických preparátov. Metóda je založená na dávkovaní vzorky pomocou vsádzkovej injekčnej analýzy (BIA) so square-wave voltampérometrickou (SWV, z anglického názvu *square-wave voltammetry*) detekciou DZP na sieťotlačenej uhlíkovej elektróde (SPCE, z anglického názvu *screen-printed carbon electrode*).

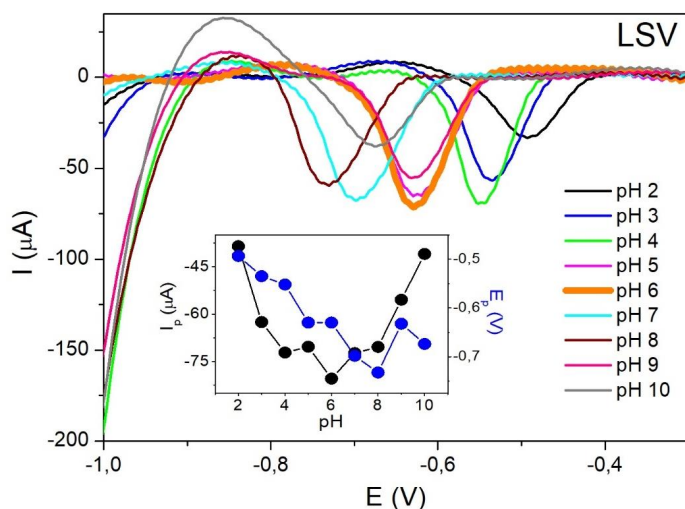
Cieľom práce bolo:

1. štúdium elektrochemického správania DZP na SPCE v stacionárnom systéme pomocou techniky voltampérometrie s lineárne premenným potenciálom (LSV, z anglického názvu *linear sweep voltammetry*),
2. zistenie vhodného spôsobu čistenia povrchu SPCE priamo v systéme BIA-SWV pre minimalizáciu vplyvu adsorpcie DZP,
3. hľadanie vhodných experimentálnych parametrov techniky SWV (amplitúda a frekvencia),
4. zostrojenie kalibračnej závislosti a validácia metódy.

Elektrochemické štúdium DZP bolo preskúmané pomocou LSV v Brittonovom-Robinsonovom (BR) pufrí v rozmedzí pH od 2 po 12. Na základe výsledkov pre elektrochemické štúdium DZP bolo vybrané pH 6, pri ktorom sa dosiahla najvyššia prúdová odozva redukcie DZP pri potenciáli

-0,6 V vs. Ag/AgCl (Obr. 1). Pri spätnom (anodickom) skene nebol pozorovaný žiadny oxidačný pík, elektródová reakcia je ireverzibilná. Pri hľadaní vhodných experimentálnych parametrov SWV (amplitúda, frekvencia) v spojení s BIA systémom sa zvolila rýchlosť dávkovania pri stupni 1 (500 r.p.m.) a objem dávkovaného roztoku DZP 100 μL , pričom sa sledoval vplyv týchto parametrov na registrovanú prúdovú odozvu DZP. Ako optimálne boli zvolené hodnoty frekvencie 10 Hz a amplitúdy 75 mV, ktoré boli používané po všetky nasledujúce merania. Ďalší krok v experimentálnej časti práce spočíval v hodnotení opakovateľnosti merania na dvoch rôznych SPCE (pre počet meraní $n = 10$) a študovaním vhodného čistenia povrchu ich pracovnej elektródy. Výsledky preukázali, že vhodný čistiaci krok spočíva v použití cyklickej voltampérometrie spojenjej s miešaním analyzovaného roztoku priamo v BIA cele medzi jednotlivými meraniami (RSD = 7%).

Ďalšie smerovanie práce bude zamerané na zostrojenie kalibračnej závislosti, validáciu metódy, interferenčné štúdium a aplikáciu metódy v analýze reálnych vzoriek farmaceutických preparátov obsahujúcich DZP.



Obr. 1: LSV záznam znázorňujúci vplyv pH BR pufru na prúdovú odozvu 0,01 mol/l DZP pri polarizačnej rýchlosti 100 mV/s na SPCE. Vložený obrázok: vplyv pH na prúdovú odozvu DZP.

Kľúčové slová: diazepam, elektrochemické štúdium, vsádzková injekčná analýza, sieťotlačené elektródy, square-wave voltampérometria

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠVVaŠ SR a SAV (projekt č. 1/0159/20) a bilaterálneho APVV projektu Slovensko – Srbsko (SK-SRB-21-0019).

Literatúra

- [1] Haššo, M.; Švorc, Ľ. *Monatsh. Chem.* **2022**, *153*, 985-1000.
- [2] Dvořák, P.; Vyskočil, V. *Chem. Listy* **2019**, *113*, 703-709.
- [3] Antunović, V.; Baošić, R.; Lolić, A. *Curr. Pharm. Anal.* **2019**, *17*, 945-950.

**Analýzy, modifikácie a ochrana polymérnych
materiálov**

SIEŤOTLAČOU ZHOTOVENÉ ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY NA BÁZE BIOCHARU

Martina Bednárová

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

xbednarova@stuba.sk

Úvod

Elektrochemický senzor je zariadenie, ktoré premeňa chemický signál zaznamenaný receptorom na elektrický pomocou elektrochemického prevodníka. Pripravuje sa najčastejšie fotolitografiou, sieťotlačou alebo ink-jetom. V porovnaní s klasickou technikou výroby senzorov výhoda sieťotlačených senzorov spočíva najmä v možnej masovej produkcii za nízku cenu, v jednoduchosťi a univerzálnosti techniky.

Typický sieťotlačený elektrochemický senzor má podobu troch elektród: pracovnej elektródy, referenčnej elektródy a protielektródy, pričom pre dosiahnutie žiadaných vlastností sa využíva možnosť modifikácie pracovnej elektródy rôznymi zlúčeninami. V tejto práci bola pracovná elektróda modifikovaná tlačovou disperziou pripravenou z biocharu, produktu pyrolýzy odpadnej biomasy, ktorý je zaujímavým materiálom najmä kvôli prispôsobivým vlastnostiam, nízkej cene a udržateľnosti. [1, 2]

Elektródy boli modifikované funkčnými disperziami biocharu líšiacimi sa spôsobom jeho úpravy v práškovej forme. Cieľom práce bolo porovnať elektrochemické vlastnosti elektród modifikovaných pripravenými disperziami.

Experimentálna časť

Pripravili sa 4 vzorky biocharu v práškovej forme, pričom jedna vzorka zostala neupravená a zvyšné 3 vzorky sa pomleli. Mleté vzorky sa líšili dobou mletia (5 hod, 15 hod, 24 hod). Mletie prebiehalo na magnetickom miešadle pri otáčkach 1500 RPM s prídavkom guľčiek ZrO₂. Prášková forma biocharu bola pomocou ručného trecieho mlyna rozdispergovaná (v intervale 4 x 30 s) v spojive (8 % EC (22 cp) v terpeneole). Obsah biocharu v disperziách bol 30 %. Takto pripravené disperzie sa použili na modifikáciu sieťotlačou zhotovených elektrochemických senzorov (Obr. 1).

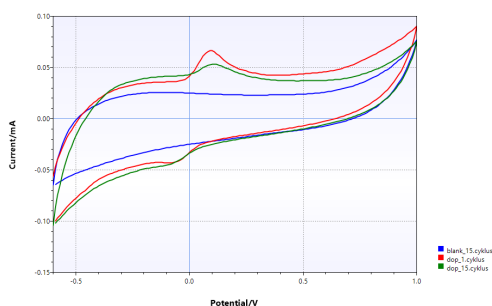


Obr. 1: Ukážka sieťotlačou zhotovených elektrochemických senzorov s pracovnou elektródou modifikovanou biocharom.

Elektrochemické vlastnosti senzorov boli hodnotené metódou cyklickej voltametrie (CV). Do kadičky sa pripravil zásobný roztok pozostávajúci z 0,0094 g dopamínu a 25 ml pufru (Potassium Phosphate Monobasic solution). Do liekovky sa napipetovalo 4,25 ml čistého pufru a pred meraním CV sa do nej pridalo miešadlo. Sensor sa vsunul do liekovky a spustilo sa meranie pozadia (blank). Po 15. cykloch sa do liekovky dopipetovalo 0,75 ml zásobného roztoku dopamínu a nechalo sa miešať po dobu približne 2 min. Následne sa spustilo meranie dopamínu (15. cyklov).

Výsledky a diskusia

Senzor modifikovaný disperziou obsahujúcou neupravený biochar mal pri meraní pozadia stabilnú prúdovú odozvu a dopamín jednoznačne detegoval v oxidačnej aj redukčnej časti krivky (Obr. 2). Pri meraní ostatných vzoriek boli voltametrické krivky nejednoznačné a ich tvar sa pri meraní pozadia aj pri meraní dopamínu v priebehu 15. cyklov menil. Príčina pozorovaných zmien a netypického tvaru voltametrických kriviek senzorov modifikovaných disperziami z mletého biocharu zatiaľ nie je jasná. S istotou však vieme zhodnotiť, že mletie biocharu v práškovej forme má vplyv na jeho elektrochemické vlastnosti.



Obr. 2: Voltametrické krivky senzoru modifikovaného disperziou z neupraveného biocharu.

Záver

Výskum v oblasti prípravy vhodnej tlačovej disperzie biocharu pre modifikáciu sieťotlačou zhotovených elektrochemických senzorov pozostáva najmä z hodnotenia vplyvu zmeny rôznych parametrov na kvalitu výsledných senzorov za účelom nájsť optimálny spôsob prípravy funkčných disperzií. Z nameraných výsledkov sa dá skonštatovať, že parameter zmenený v predkladanej práci (úprava biocharu v práškovej forme) nespôsobil za daných podmienok zlepšenie kvality zhotovených senzorov. Pokým sa nezistí príčina vyvolaných zmien a nepotvrdí sa negatívny vplyv mletia biocharu na elektrochemické vlastnosti, výskum bude pokračovať zmenou iných parametrov s použitím neupraveného biocharu.

Literatúra

- [1] SPANU, D. et al. Biochar as an alternative sustainable platform for sensing applications: A review. *Microchemical Journal*, **2020**, 159, 105506.
- [2] COUTO, R. A. S. et al. Recent developments, characteristics and potential applications of screen-printed electrodes in pharmaceutical and biological analysis. *Talanta*, **2015**, 146, 801-814.

Príprava a analýza vlastností tlačенých biocharových elektród pre hybridné solárne články

Ing. Tatiana Buchlová¹, Ing. Pavol Gemeiner, PhD.¹, Ing. Michaela Pavličková¹,
Ing. Peter Veteška, PhD.².

¹ *Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
STU, Radlinského 2101/9, 812 37 Bratislava*

² *Oddelenie anorganických materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU,
Radlinského 2101/9, 812 37 Bratislava*

buchlova.tatiana@gmail.com

Úvod

Farbivom senzibilizované solárne články (DSSC) boli navrhnuté ako lacnejšia alternatíva konvenčných kremíkových solárnych článkov, ktorých účinnosť je 20 %. Maximálna účinnosť DSSC je 14,3 % [1]. Vo všeobecnosti sa DSSC skladajú z farbivom senzibilizovanej fotoanódy, elektrolytu a protielektródy (CE). V súčasnosti sú štandardné protielektródy vyrábané z platiny, kvôli jej výborným elektrokatalytickým vlastnostiam. Avšak jej vysoká cena spojená so znižujúcou sa dostupnosťou a nestabilita v prostredí kvapalného elektrolytu sú hnacou silou pre vývoj DSSC bez obsahu platiny. Biochar ako lacný uhlíkový materiál vyrobený z biomasy by mohol byť vhodnou alternatívou platiny v CE vzhľadom na jeho nízku cenu, chemickú stabilitu, vodivosť a poréznu štruktúru [2]. Práca bola zameraná na prípravu vysoko-viskózných disperzií biocharu a tetraizopropoxidu titaničitého (TTIP) s ich použitím na prípravu sieťotlačených biocharových vrstiev a aplikáciu v protielektródach (CE) pre DSSC. Protielektródy boli skúmané ako alternatíva k platinovej protielektróde.

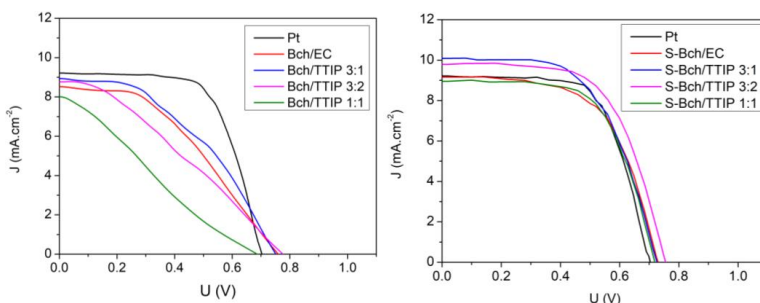
Experimentálna časť

V práci sme hodnotili vplyv prídavku TTIP v disperziách biocharu za účelom náhrady štandardného etylcelulóзовého spojiva (EC), pričom TTIP je zároveň prekursorom na syntézu TiO₂ častíc. Na základe reologických meraní boli ako vhodné sieťotlačové disperzie vybrané tie, v ktorých sa nachádzalo 30 hm.% biocharu a 10, 20, 30 hm.% TTIP. Následne boli použité na prípravu sieťotlačených katalytických vrstiev protielektród na vodivé FTO substráty. Pripravili sme sériu elektród ktoré boli sušené pri 150 °C a elektród, ktoré boli sintrované pri 500 °C v Ar atmosfére. Následne sme ich aplikovali do DSSC článkov. Fotovoltické parametre DSSC sme porovnávali so štandardným DSSC s platinovou CE, ktorú sme pripravili pomocou ovrstvovacej techniky doctor-blade.

Výsledky a diskusia

Reologické merania preukázali, že v správnom pomere biocharu a TTIP je TTIP vhodným reologickým činidlom a spojivom pre prípravu stabilných sieťotlačených biocharových elektród. TTIP bol zároveň skúmaný ako prekursor na syntézu TiO₂ častíc v hybridných protielektródach biochar/TiO₂. Ramanova spektroskopia preukázala vznik kryštalických TiO₂ častíc (anatas) v štruktúre, ktoré vznikali pri vysokej teplote pomocou procesu sintrovania. Fotovoltické parametre

DSSC sme porovnávali so štandardným DSSC s platinovou CE, ktorého účinnosť bola 4,33 %. Z DSSC s nesintrovanými biocharovými CE ani jeden nedosiahol účinnosť blízku štandardu, čo pripisujeme prítomnosti spojiva vo vrstve CE, ktoré bránilo transportu náboja medzi časticami biocharu a jodidovým elektrolytom, čo sa potvrdilo v elektrochemických meraniach. Sintrovanie biocharových elektród malo výrazne pozitívny vplyv na ich elektrochemické vlastnosti, čo sa prejavilo aj zvýšením účinnosti všetkých DSSC (Obr. 1). Sintrovaním došlo k degradácii spojiva, vďaka čomu sa odkryli vodivé častice biocharu a bol umožnený rýchlejší prenos náboja, čo sa prejavilo zvýšenou katalytickou aktivitou v elektrochemických meraniach, pričom taktiež došlo k poklesu plošného elektrického odporu elektród. Biocharové elektródy so spojivom EC boli v prostredí kvapalného elektrolytu nestabilné, pričom dochádzalo k ich úplnému rozpadu.



Obr. 1 Voltampérové charakteristiky DSSC s nesintrovanými (vľavo) a sintrovanými CE (vpravo)

Záver

Najvyššiu účinnosť nadobudol DSSC s CE Bch/TTIP 3:2 (4,53 %), čo je vyššia hodnota ako účinnosť štandardného DSSC, vďaka čomu sa protielektroda Bch/TTIP osvedčila ako sľubná alternatíva komerčnej platinovej CE. So zvyšujúcou sa koncentráciou TTIP dochádzalo vplyvom sintrovania k vzniku makrodefektov, ktoré znížili výkon DSSC. Nevýhodou sintrovania boli aj zhoršené adhézne vlastnosti protielektrod, kvôli čomu je potrebná podrobnejšia analýza vplyvu zloženia disperzií. Nedostatkou disperzie Bch/TTIP 3:2 bola nižšia viskozita a slabá regenerácia v procese sieťotlaču, čo sa prejavilo zhoršenou tlačiteľnosťou disperzie. Riešením do budúcnosti by mohla byť lepšia homogenizácia častíc biocharu, prípadne ich filtrácia, čím by sa zvýšila koncentrácia menších častíc a viskozita disperzie. Možnosťou je aj použitie biocharu v kombinácii s nanočasticami sadzí, ktoré sa bežne používajú pri príprave tlačných elektród.

Literatúra

- [1] Shadid, M. U.; Norani, M. M.; Muhsan, A. S.; Zaine, S. H. A.; Bashiri, R.; Khatani, M.; Samsudin, A. E. Solvent exfoliated graphene incorporated mixed phase TiO₂ transparent photoelectrode for the efficient and color transparent dye-sensitized solar cell. *Solar Energy*. **2020**, 206, 317–329.
- [2] Wang, Ch.; Sining, Y.; Hongfei, X.; Ziqi, W.; Feng, H.; Yangliang, Z.; Yiming, S.; Menglong, S.; Dual functional application of pomelo peel-derived bio-based carbon with controllable morphologies: An efficient catalyst for triiodide reduction and accelerant for anaerobic digestion. *Ceramics International*. **2020**, 46, 3292–3303.

ŠTÚDIUM SIEŤOVANIA ZMESNÝCH HYDROGÉLOVÝCH PREKURZOROV BIOATRAMENTOV NA BÁZE ALGINÁTU A MODIFIKOVANEJ ŽELATÍNY

Lenka Hrubiznová¹, Pavla Hájovská^{1,3}, Abolfazl Heydari^{2,3}, Igor Lacík^{2,3}

¹ Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

² Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovensko

³ Národný ústav reumatických chorôb, Nábřeží I. Krasku 4782/4, 921 12 Piešťany, Slovensko

xhrubiznova@stuba.sk

Úvod

Záujem o hydrogély na báze alginátu pri 3D biotlačí je poháňaný dopredu vďaka jeho širokému potenciálu využitia. Hydrogély sú zosieťované polyméry schopné absorbovať vodu bez rozpustenia. Zosieťovanie môže byť chemického pôvodu prostredníctvom kovalentných väzieb alebo fyzikálneho pôvodu slabými interakciami.

Vo všeobecnosti sa vyžaduje použitie sieťovacieho činidla, ktoré udrží polymérne reťazce viazané a poskytne požadovanú stabilitu. Použitie alginátu je často spojené s procesom gélovatenia, ku ktorému dochádza v prítomnosti dvojmocných kationov, napr. Ca^{2+} , iónovým zosieťovaním štruktúry. Medzi ďalšie formy sieťovania hydrogélom patrí chemické zosieťovanie, jedným z nich je fotopolymerizácia. Reakcia sa uskutočňuje vystavením polymérneho prekursora žiareniu v prítomnosti fotoiniciátora, kde polymerizácia prebieha rýchlo a umožní sieťovanie hneď na mieste. Táto metóda využíva ultrafialové žiarenie generujúce voľné radikály, ktoré umožňujú vytváranie kovalentných väzieb pozdĺž celého polymérneho reťazca. Vďaka zosieťovaniu sa hydrogély môžu správať ako pevné látky a zároveň mať viskoelastické vlastnosti [1, 2].

Cieľom štúdie je sledovanie vplyvu premenných parametrov sieťovania na vlastnosti hydrogélom. V tejto práci boli pripravené hydrogély na báze alginátu a modifikovanej želatíny pre bližšie definovanie vlastností hydrogélom za ich ďalším účelom využitia v 3D biotlačí.

Experimentálna časť

Príprava vzoriek pozostáva z prípravy roztokov metakrylovanej želatíny GelMA, roztokov alginátu a následnej prípravy hydrogélom GelMA/alginátu. Študuje sa vplyv štyroch premenných parametrov: dĺžka časovej expozície UV žiarenia zdrojom o vlnovej dĺžke 365 nm, doba pôsobenia roztoku sieťovacieho činidla 2 % CaCl_2 , koncentrácia fotoiniciátora LAP a molárna hmotnosť alginátu (VLMW – veľmi nízka, LMW – nízka, MMW – stredná molárna hmotnosť). Spracovanie dát je zobrazené vo forme závislostí pamäťového (G') modulu, stratového modulu (G'') od zvyšujúcej sa frekvencie kmitov pri konštantnej deformácii z lineárno-viskoelastickej oblasti.

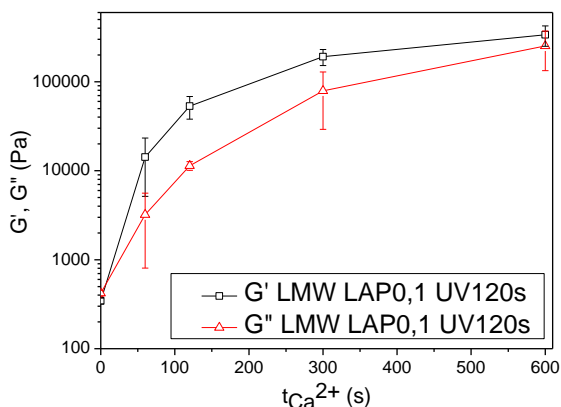
Výsledky a diskusia

Hodnoty modulov fotosieťovaných hydrogélom vplyvom expozície UV žiarenia zo začiatku stúpajú a pri 120 s expozícií dosahujú najvyššie hodnoty. Hodnoty modulov hydrogélom po vyšších

časových expozíciách UV žiarenia ako 120 s už nerastú, držia si konštantnú hodnotu a v niektorých prípadoch hydrogély vykazujú nižšie hodnoty modulov ako pri 120 s expozícii UV žiarením.

Porovnaním rôznych koncentrácií fotoiniciátora (0,05; 0,1; 0,2 a 0,5%) stabilne najlepšie vlastnosti vykazujú vzorky s koncentráciou fotoiniciátora LAP 0,1%.

Grafické znázornenie 1 vykazuje, že so zvyšovaním časovej expozície sieťovacieho činidla roztoku CaCl_2 sa oba moduly zvyšujú. Krivka je charakteristická prudkým nárastom hodnôt do 300 s, pri dlhšom časovom pôsobení je charakteristická ďalším pozvoľným narastaním. Na základe tvaru krivky je možné predpokladať, že pri dlhšom pôsobení sieťovacieho činidla dochádza k miernemu nárastu hodnôt. Pre finálnu prípravu tlačných produktov by sme volili vyšší časový interval pôsobenia sieťovacieho činidla s cieľom dosiahnutia čo najvyšších hodnôt.



Graf 1: Pamäťové (G' , \square) a stratové (G'' , Δ) moduly (frekvencia $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) hydrogélů G8A5 LMW LAP 0,1% sieťovaných 120 s UV žiarením a rôzne dlho vystavených 2% roztoku CaCl_2 .

Záver

Výsledky testov poskytujú dôležité informácie o účinku UV žiarenia so zdrojom o vlnovej dĺžke 365 nm, sieťovacieho činidla 2 % roztoku CaCl_2 a koncentracii iniciátora LAP na štruktúru vzoriek hydrogélů, ale aj na rôzne molárne hmotnosti alginátu. Pre účely ďalšieho testovania sú pre sieťovanie vybrané hodnoty 120 s expozície UV žiarenia, 1200 s pôsobenie sieťovacieho činidla 2 % roztoku CaCl_2 hydrogélů G8A5 LMW s koncentráciou iniciátora LAP 0,1%.

PodĎakovanie

Táto práca je výsledkom realizácie projektu CEMBAM – Centrum medicínskeho bioaditívneho výskumu a výroby, ITMS2014+: 313011V358 podporeného z Operačného programu Integrovaná infraštruktúra financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Práca bola podporená taktiež prostredníctvom grantu na podporu mladých výskumníkov (projekt GAB) financovaného Slovenskou technickou univerzitou.

Literatúra

- [1] BONINO, C. a kol. Real-time in situ rheology of alginate hydrogel photocrosslinking. *Soft Matter* [Online] **2011**, 7, 11510-11517.
- [2] HUANG, X. a kol. Highly efficient alginate-based macromolecular photoinitiator for crosslinking and toughening gelatin hydrogels. *Journal of Polymer Science* [Online] **2020**, 58, 10, str. 1439-1449.

PARAMETRE OVPLYVŇUJÚCE TLAČITEĽNOSŤ BIOATRAMENTOV V 3D PNEUMATICKY EXTRÚZNEJ BIOTLAČI

Dominika Tóthová¹, Pavla Hájovská^{1,3}, Abolfazl Heydari^{2,3}, Igor Lacík^{2,3}

¹ Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

² Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovensko

³ Národný ústav reumatických chorôb, Nábřeží I. Krasku 4782/4, 921 12 Piešťany, Slovensko

xtothova@stuba.sk

Úvod

Trojrozmerná (3D) biotlač založená na báze extrúzie je v súčasnosti najrozšírenejšou komerčne dostupnou a najviac študovanou technikou biotlače. Extrudovaný materiál sa ukladá na substrát vo forme kontinuálneho mikrovlákná v spôsobe vrstva po vrstve do predpísaného tvaru na základe vygenerovaného počítačového modelu. Víziou tejto vednej oblasti je príprava ľudských tkanív z buniek pacienta s následnou transplantáciou. [1]

Presnosť tlače možno charakterizovať ako mieru, do akej sa vytlačené vlákna podobajú navrhnutému modelu. Parametre, ktoré ovplyvňujú vlastnosti a štruktúru biotlačených skafoldov možno rozdeliť na dva aspekty. Prvý pohľad spočíva vo vlastnostiach bioatramentov ako sú viskozita, povrchové napätie alebo hustota buniek. Druhým aspektom sú parametre biotlače, pričom samotnú tlač ovplyvňuje teplota, tlak, rýchlosť tlače, tvar a priemer dýzy. [2]

Cieľom práce bolo optimalizovanie niektorých parametrov pre samotnú tlač pomocou 3D pneumaticky extrúzne biotlačiarne. Skúmal sa vplyv viskozity, viskoelasticity pripravených bioatramentov a rôzne priemery dýz, rýchlosti a tlaky na vytlačené štruktúry.

Experimentálna časť

Roztoky fotoiniciátora sme pripravili rozpúšťaním práškoveho LAP o hmotnostnej koncentrácii $0,001 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$ v 0,9 % roztoku chloridu sodného. Pripravené roztoky sme nechali miešať na magnetickom miešadle pri 500 rpm po dobu 10 minút. Následne sme navážili modifikovanú želatínu v liekovke a objem sme doplnili pomocou pipety roztokom fotoiniciátora tak, aby koncentrácia želatíny bola $0,08 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$. Koloidný roztok sme nechali miešať pri 200 rpm a teplote $40 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodín. Práškový alginát sodný sme navážili do liekovky a objem sme doplnili koloidným roztokom na získanie koncentrácie alginátu sodného $0,05 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$, pričom sme mali k dispozícii tri rôzne molárne hmotnosti. Vzorky sme nechali miešať na magnetickom miešadle približne 20 hodín pri teplote $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a 500 rpm. Na zabránenie reaktívnosti fotoiniciátora sme používali hnedé sklo.

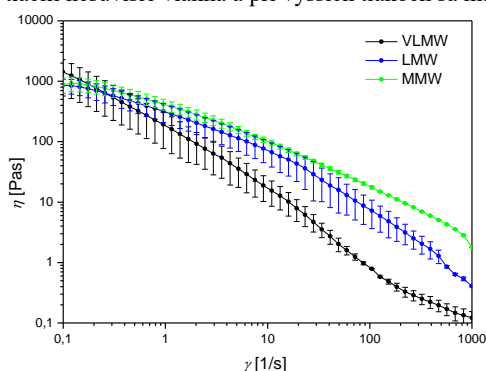
Reologické vlastnosti sme merali na reoviskozimetri Haake Mars iQ Air s použitou geometriou kužel – doska s priemerom 20 mm. Tokové krivky sme merali rotačným módom a viskoelastické vlastnosti oscilačným módom pri konštantnej amplitúde 1 % a meniacej sa frekvencii. Konštantná teplota $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bola zabezpečená termostatom v prístroji.

V programe XYZ maker sme si vytvorili súbor modelu štvorca s dĺžkou hrany 2 cm, ktorý sme tlačili rôznymi rýchlosťami a priemermi dýz pomocou pneumatickej extrúzne biotlačiarne Inkredible od výrobcu Cellink. Vyhodnocovali sme šírku vytlačeného vlákna na optickom mikroskope Leica DM 2700 M.

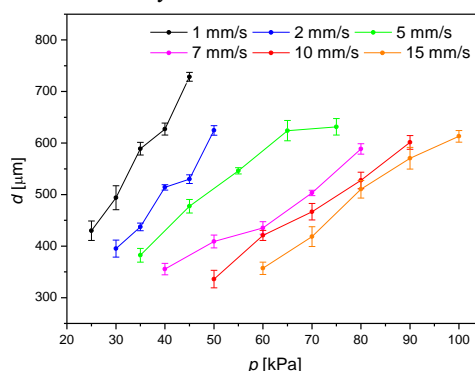
Výsledky a diskusia

Z grafickej závislosti na obr. 1 môžeme pozorovať pokles dynamickej viskozity s rastúcou šmykovou rýchlosťou. Takto sa prejavujú pseudoplastické vlastnosti materiálov a z pohľadu tlačie sa zlepši prietok bioatramentu cez dýzu. Najväčší odpor proti tečeniu bude klásť bioatrament so strednou molárnou hmotnosťou (MMW) alginátu sodného, čo pri tlači zapríčini aplikáciu vyšších tlakov.

Bioatramenty s obsahom alginátu sodného s veľmi nízkou molárnou hmotnosťou (VLMW) pri tlači bez aplikovania tlaku vykazovalo jetting, čo nie je pre kvalitu tlačie vhodné, preto sme skúmali parametre tlačie iba pre bioatramenty so strednou (MMW) a nízkou (LMW) molárnou hmotnosťou alginátu sodného. Pri všetkých použitých priemeroch dýz sú závislosti šírky vytlačeného vlákna od aplikovaného tlaku rastúce, ako je znázornené na obr. 2. So zvyšujúcou sa rýchlosťou tlačie sme aplikovali vyššie tlaky, aby sme dosiahli vytlačenie štruktúr. Pri najnižších aplikovaných tlakoch sme tlačili nesúvislé vlákna a pri vyšších tlakoch sa materiál hromadil a vytvárali sa hrubšie vlákna.



Obr. 1 Logaritmická závislosť dynamickej viskozity η od šmykovej rýchlosti γ pre vzorky s rôznou molárnou hmotnosťou alginátu sodného



Obr. 2 Závislosť šírky vytlačeného vlákna d od použitého tlaku p pri rôznych rýchlostiach tlačie s použitím dýzy 27G (200 μm) pre nízkou molárnu hmotnosť (LMW) alginátu sodného

Záver

Samotnú tlač ovplyvňuje veľa parametrov, či už od formulácie bioatramentu po nastavenie biotlačiarne, preto je potrebné ich skúmať a nájsť najideálnejšiu kombináciu pre vysokokvalitný priebeh tlačie. Namerané výsledky budú slúžiť ako východisko pre výber vhodných parametrov tlačie.

Pod'akovanie

Táto práca je výsledkom realizácie projektu CEMBAM – Centrum medicínskeho bioaditívneho výskumu a výroby, ITMS2014+: 313011V358 podporeného z Operačného programu Integrovaná infraštruktúra financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Práca bola podporená taktiež prostredníctvom grantu na podporu mladých výskumníkov (projekt GAB) financovaného Slovenskou technickou univerzitou.

Literatúra

- [1] Cui, X. et al. Advances in Extrusion 3D Bioprinting: A Focus on Multicomponent Hydrogel-Based Bioinks. *Advanced Healthcare Materials* [Online] **2020**, 9, 2070047.
- [2] Fu, Z. et al. Printability in extrusion bioprinting. *Biofabrication* [Online] **2021**, 13, 3.

Vplyv vybraných dezinfekčných metód na stabilitu historických fotografií

Zuzana Bránická, Michal Ďurovič

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

branickazuzanka@gmail.com

Fotografia predstavuje pamäť ľudstva, je akýmsi putom medzi prítomnosťou, minulosťou i budúcnosťou. Objav fotografie je dôležitým míľnikom nie len z hľadiska umeleckej hodnoty, ale taktiež kvôli získavaniu informácií z generácie na generáciu a zachytávaniu reálneho sveta v určitých dobách. Fotografia je neodmysliteľnou súčasťou kultúrneho dedičstva, aj preto je nutné, aby sa historické fotografie chránili, zachovávali a obdivovali, ale tiež hľadali najlepšie spôsoby ich obnovy a zlepšovali či vyvíjali nové konzervátorské aj reštaurátorské postupy.

Cieľom práce je sledovanie vplyvu vybraných dezinfekčných metód, ktoré boli aplikované na historické fotografie albumínového, kolódiového aj želatínového pôvodu. Pri práci sme taktiež sledovali vplyv urýchleného procesu starnutia vlhkým teplom i svetlom, ktorým boli historické fotografie vystavené.

Pri práci bolo vykonané meranie optickej denzity, počítala sa celková farebná diferencia (ΔE^*) prostredníctvom zmeraných hodnôt L^* , a^* , b^* a lesku, ďalej sa merali UV-Vis a FTIR spektrá. Všetky uvedené merania boli vykonané pred a po aplikácii dezinfekčných látok. Ďalej boli fotografie vystavené urýchlenému procesu starnutia vlhkým teplom i svetlom, ktorých vplyv sa porovnával s pôvodnými vzorkami tak ako pri dezinfekcii.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla v rámci projektu NAKI II – Biodiverzita čiernobielych fotografických a kinematografických materiálov v archívnych fondoch a metódy ich dezinfekcie.

Vplyv zväzku elektrónov na optické a mechanické vlastnosti papiera

Ing. Dušana Grešová¹, Ing. Alena Maková²

¹*Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej
Technológie, Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

²*Slovenský národný archív, Drotárska cesta 42, P.O.Box 115, 840 05 Bratislava 45*

Dusana.Gresova@minv.sk

Úvod

Vývoj neinvazívnych konzervačných techník je čoraz viac neoddeliteľnou súčasťou v oblasti ochrany kultúrneho dedičstva. Nevhodné podmienky skladovania, prírodné katastrofy a nesprávna manipulácia môžu prispieť k strate integrity papierových artefaktov uložených v pamäťových inštitúciách. Mikrobiologická degradácia archívnych a knižných zbierok môže byť účinne potlačená ožarovaním. Celulóza je prírodný polymér, ktorý je relatívne málo odolný voči ionizujúcemu žiareniu. Radiačné techniky (elektrónové lúče, gama lúče, röntgenové lúče) sú jednou z metód boja proti baktériám, plesniam a hmyzu, ktoré ohrozujú objekty dôležité pre kultúrne dedičstvo. Technológia elektrónového lúča má potenciál poskytnúť nový prístup k masovej dekontaminácii papierových artefaktov (v krátkom čase) uložených v archívoch, či iných inštitúciách. Aplikácia ožarovania zväzkom elektrónov by mohla byť navyše účinnou alternatívou k bežne využívanej etylénoxidovej sterilizácii (toxickej pre ľudské a prírodné prostredie). [1] [2]

Cieľom práce je zistiť vplyv rôznych dávok ožiarovania zväzkom elektrónov (5 – 300 kGy) na nestarnutý papier a papier umelo starnutý sledovaním zmien optických a mechanických vlastností vzoriek papiera.

Experimentálna časť

Na experiment boli vybrané tri druhy papiera – drevitý (D), bezdrevný (B) a priekleповý papier (P). Drevité papiere boli vybrané za predpokladu, že asi 75 % dokumentov v SNA sa nachádza na drevitom papieri. Bezdrevné papiere reprezentujú kvalitnejšie papiere a papiere priekleповé patria k najtenším a najkrehkejším papierom, ktoré sa nachádzajú v archívoch.

Vzorky papierov boli ožiarené požadovanou dávkou: 5, 15, 25, 50 kGy – (*I. séria*) a 75, 100, 150, 200, 250, 300 kGy – (*II. séria*) na pracovisku UCEA (University Centre of Electron Accelerators) v Trenčíne. Zariadenie pracoviska pozostáva z lineárneho elektrónového urýchľovača UELR 5-1S od výrobcu NIIEFA. Výkon zväzku je 1 kW. Energia elektrónov sa pohybuje v rozmedzí od 3,6 do 6,2 MeV.

Urýchlené starnutie vzoriek papierov prebiehalo v klimatizačnej komore KKS 240 IG Smart pri teplote 80 °C a relatívnej vlhkosti 60 % na oddelení ochrany archívnych dokumentov v Slovenskom národnom archíve (ďalej SNA). Doba starnutia vzoriek papierov sa v klimatizačnej komore pohybovala v rozmedzí 0 – 48 dní. Starnutie bolo sledované v časových intervaloch 0, 3, 6, 13, 26 a 48 dní.

Výsledky a diskusia

Optické vlastnosti

Po 48 dňovom urýchlennom starnutí vzoriek papierov v klimatizačnej komore je viditeľný značný nárast hodnoty súradnice b^* , čo je spôsobené degradáciou celulózy, sprevádzanou žltnutím papiera. Pri všetkých troch študovaných papieroch došlo vplyvom ožiarenia zväzkom elektrónov 5 – 25 kGy k poklesu hodnôt súradnice b^* (v porovnaní s rovnako starnutou neožiarenou vzorkou papiera). Vzorka drevitého papiera vykázala najnižšiu hodnotu súradnice b^* po expozícii 15 kGy. V prípade vzoriek bezdrevného a priekleповého papiera došlo k najvýraznejšiemu zníženiu súradnice b^* v prípade ožiarenia vzoriek 5 kGy (pre bezdrevný papier poklesla súradnica b^* z 14,30 na 9,50 a pre priekleповý papier zo 16,61 na 9,66). Zmeny ΔE^*_{ab} boli vyhodnocované voči hodnotám neožiarených rovnako starnutých vzoriek študovaných papierov. Najnižšie hodnoty celkovej farebnej odchýlky boli dosiahnuté v I. sérii ožiarení 5 – 50 kGy.

Ťahové vlastnosti

Výsledky ťahových vlastností drevitého papiera vyplývajú z jeho nerovnomernej štruktúry. Vzorka neožiareného drevitého papiera vykazuje v prvých dňoch starnutia (3,6,13 dní) zvýšenie ťahových vlastností – tržné zaťaženie, tržnú dĺžku ako i index pretrhnutia. Ďalším starnutím dochádza k ich poklesu. Po 48 dňoch starnutia dochádza ku 10,2 % strate tržnej dĺžky oproti vzorke nestarnutej. Pri najnižšom sledovanom stupni ožiarenia (5 kGy) sa vo všetkých 48 dní starnutých vzorkách študovaných papierov zvyšuje tržná dĺžka (oproti rovnako starnutej, neožiarenej vzorke papiera). Zmena ťahových vlastností priekleповého papiera je pri dávke ožiarenia 5 kGy veľmi výrazná (35,65 %), avšak v prospech zvýšenia tržnej dĺžky. Pri vyšších expozičných dávkach (nad 75 kGy) nastáva po 48 dňovom starnutí štatisticky výrazný pokles tržnej dĺžky u všetkých papierov.

Záver

V práci boli porovnávané optické a mechanické vlastnosti troch druhov papiera – drevitého, bezdrevného a priekleповého po expozícii rôznych dávok ožiarenia zväzkom elektrónov a umelom starnutí. Z pohľadu zmien optických a ťahových vlastností papiera sú z možností, ktoré boli použité v tejto práci, najvhodnejšie expozičné dávky 5 – 15 kGy. Je pravdepodobné, že ešte nižšie hodnoty ožiarenia (< 5 kGy) by mohli mať pozitívny vplyv na sledované vlastnosti papiera, preto v našom ďalšom výskume plánujeme testovať účinok ožarovania zväzkom elektrónov 1 – 3 kGy.

Napriek tomu, že je ožarovanie zväzkom elektrónov sprevádzané zmenami optických vlastností a chemickou degradáciou papiera (ako je štiepenie a oxidácia celulóзовého reťazca), sa využitie zväzku elektrónov javí ako metóda vhodná na ochranu papiera. Pokiaľ škody spôsobené biologickými faktormi postupujú rýchlejšie ako škody vzniknuté ožarovaním, si ožarovanie zväzkom elektrónov zaslúži pozornosť ako prostriedok prevencie biologického poškodenia. [3]

Literatúra

- [1] Chmielewska-Śmietanko, D.; Gryczka, U.; Migdał, W.; Kopeć, K. Electron beam for preservation of biodeteriorated cultural heritage paper-based objects. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 143, 89–93. doi:10.1016/j.radphyschem.2017.07.008.
- [2] Głuszewski, W. Disinfection of cultural heritage objects using electron beam accelerators. In *Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation*, 2017, 173-177. IAEA Radiation Technology Series No. 6. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/16-17821_PUB1747_web.pdf
- [3] Hwang, Y.; Park, H.-J.; Potthast, A.; Jeong, M.-J. Evaluation of cellulose paper degradation irradiated by an electron beam for conservation treatment. *Cellulose*. 2020. doi:10.1007/s10570-020-03604-w.

Materiálový prieskum cirkevnej knihy z 20.storočia

Natália Lingard; Katarína Kučíková; Katarína Vizárová

*Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

xlinaard@stuba.sk

Veľká časť kultúrneho dedičstva je tvorená objektami zaznamenanými na papierových nosičoch informácií. Knižnice, múzea, galérie a archívy sa starajú o ich zachovanie a ochranu. Jedným z hlavných problémov spojeným práve s papierom je jeho degradácia. Je potrebné poznať materiálový stav týchto objektov, aby sa následne navrhol vhodný konzervačný a reštaurátorský zásah. Na nedeštruktívnu analýzu objektov kultúrneho dedičstva sa využívajú spektrálne metódy, ktoré nám poskytujú informácie o degradačných zmenách, a zároveň slúžia aj na identifikáciu použitých materiálov.

Objektom tejto analýzy je cirkevná kniha zo začiatku 20.storočia. Využitie boli nedeštruktívne metódy. Pomocou FTIR a XRF spektroskopie sa analyzovali rôzne časti knihy (obálka, jednotlivé stránky či atrament). Zároveň bolo merané aj povrchové pH artefaktu. Vďaka tomu, že získané výsledky sa vzájomne dopĺňajú, použité metódy nám poskytli informácie o materiálové zloženie.

Povrchové pH sme merali na desiatich miestach na stránkach knihy. Týmto meraním sme získali priemernú hodnotu pH $\approx 5,505$, na základe čoho môžeme vyhodnotiť, že papier je mierne kyslý.

FTIR spektroskopiou sa merali vzorky papierových hárkov knihy, kde sa potvrdila prítomnosť celulózy a lignínu. Merali sa aj vzorky textílie, ktorá sa v knihe nachádzala v chrbáte knižničnej väzby, ako aj knižné dosky. FTIR spektrá textílie naznačujú celulóзовý pôvod, väzba knihy bude vyrobená z kože.

XRF spektroskopie ukázala prítomnosť prvkov Cu, Zn, K, Ni, Pb, Ca a Fe. Tieto výsledky budú následne podrobnejšie spracované.

Na základe subjektívneho hodnotenia možno konštatovať, že kniha je značne poškodená používaním, knižná väzba je deštruovaná a papierové hárky sú mechanicky poškodené. Chýbajú predné a zadné strany. Materiálový prieskum bude konzultovaný s reštaurátorom a následne bude spoločne navrhnutý postup ošetrovania.

Literatúra

- [1] Ďurovič, M. (2002). *Restaurování archiválií a knih*. Paseka.
- [2] Hroboňová, K., Jablonský, M., Vizárová, K., & Králik, M. (2022). Advanced sampling, sample preparation and combination of methods applicable in analysis of compounds in aged and deacidified papers. A minireview. *Journal of Cultural Heritage*. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.05.002>
- [3] Polovka, M., Polovková, J., Vizárová, K., Kirschnerová, S., Bieliková, L., & Vrška, M. (2006). The application of FTIR spectroscopy on characterization of paper samples, modified by Bookkeeper process. *Vibrational Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.01.010>

Materiálový prieskum mikrovzoriek z obrazu Kvetiny vo váze

Lenka Lopatková¹, Radka Šefců², Václava Antušková²

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*Chemicko-technologická laboratoř Národní galerie v Praze, U Milosrdných 17, 110 15 Praha 1*

xlopatkova@stuba.sk

Materiálový prieskum je dôležitý krok pri konzervovaní či reštaurovaní umeleckého diela ale i v umelecko-historickom prieskume. V materiáloch a v technike ich použitia je možné zistiť informácie o autorovi, dielni, dobe a mieste vzniku obrazu. Vďaka týmto informáciám je možné potvrdenie pravosti a historických či umeleckých tvrdení. V súčasnosti je veľký rozvoj neinvazívnych metód štruktúrnej a prvkovej analýzy, ktoré je možné priniesť k objektu bez nutnosti odobratia vzorky¹. Avšak tieto metódy neposkytnú úplne plnú informáciu o technologickej výstavbe farebnej vrstvy a jej materiálovom zložení².

Cieľom tejto práce bola komplexná analýza farebnej vrstvy odobratých vzoriek. Obraz Kvetiny vo váze bol priradený Jeanu-Baptistu Monnoyerovi (1636 – 1699) a je súčasťou zbierky „Francie“ Národnej galérie v Prahe. Vzorky boli odobraté pri systematickom prieskume tejto zbierky. Do laboratória boli odovzdané 2 vzorky: vzorka č. 1 – červená kvetina a vzorka č. 2 – modrá kvetina. Po prvotnom preskúmaní stereo mikroskopom boli vzorky vložené do formy a zaliate do metylmetakrylátovej živice. Po vytvrdnutí boli vzorky vybrúsené a vyleštené. Takto pripravené nábrusy boli pozorované pod optickým mikroskopom v dennom svetle, v temnom poli a pod UV žiarením rôznej vlnovej dĺžky. Tieto snímky slúžia na popis stratigrafie vzoriek a poskytujú prvé informácie o rozložení a zložení farebnej vrstvy danej vzorky. Vzorky boli ďalej podrobené štruktúrnej analýze metódou Ramanovej mikrospektroskopie a prvkovej analýze na elektrónovom mikroskope s mikroanalýzátorom a FTIR analýze.

Interpretácia výsledkov vychádzala z komplementárne sa dopĺňajúcich analýz a získaných dát. Na základe tejto interpretácie boli vo vzorke č. 1 identifikované pigmenty: olovnatá bieloba, zmes uhlíkovej a kostnej černe, červený oker a hlinito-kremičitany. Vo všetkých vrstvách stratigrafie bol prítomný uhličitan vápenatý, ktorý slúžil na zväčšenie mohutnosti jednotlivých vrstiev. Taktiež bola preukázaná prítomnosť prírodných živíc, vysychavého oleja a proteínového spojiva. Vo vzorke č. 2 boli identifikované pigmenty: olovnatá bieloba, zmes uhlíkovej a kostnej černe, žltý oker a hlinito-kremičitany, Pruská modrá a organický červený lak. Z organických látok bola preukázaná prítomnosť prírodných živíc a vysychavého oleja.

Väčšina použitých pigmentov bola používaná od staroveku alebo stredoveku, avšak Pruská modrá bola objavená až v roku 1704-1710³.

Literatúra

[1] Hradil D. et al. Přínos materiálových analýz pro interpretaci techniky malby a umělecko-historická bádání obecně. Praha, Akademie výtvarných umění, 2013, ISBN 978-80-87108-43-7

- [2] Kotková (ed) . Falza? Falza!; Katalog k výstavě. Praha, Národní galerie v Praze, **2021**, ISBN 978-80-7035-782-8
- [3] Eastaugh N. et al. Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments, Routledge, **2008**, ISBN 9780750689809

CHARAKTERISTIKY FYZIKÁLNO-CHEMICKÝCH PARAMETROV PAPIERA PRE ZVÝŠENIE ÚČINNOSTI KONZERVAČNÝCH PROCESOV

Lucia Mencáková, Eva Guzikiewiczová

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

xmencakoval@stuba.sk

Úvod

Papier je materiál, ktorý má významný vplyv na priebeh ľudských dejín, a spoločnosť čelí stále naliehavejšej potrebe zachovať papierové artefakty ako súčasť kultúrneho dedičstva, kým sa navždy stratia. Starnutie materiálu je neodvratný dej, ktorého dôsledkom sú zmeny fyzikálno-chemických, mikrobiologických a ďalších vlastností. Vo všeobecnosti degradácia závisí od vonkajších (napr. vlhkosť, teplota, mechanické opotrebovanie, svetelné žiarenie) a vnútorných (napr. štruktúra papiera, použité aditíva, spôsob výroby) podmienok. Zvlášť intenzívna je degradácia kyslých drevitých papierov, pochádzajúcich z prelomu 19. a začiatku 20. storočia. Degradácia spôsobuje znižovanie polymerizačného stupňa celulózy vplyvom depolymerizačných reakcií, pričom môžu prebiehať aj sieťovacie reakcie. Tento nežiadúci dej vedie ku krehnutiu papiera, čo ohrozuje životnosť mnohých rukopisov, kníh, dokumentov, máp alebo umeleckých diel, a bez vhodného zásahu predstavuje až ich zničenie. Záchrana papierových nosičov informácií spočíva v poznaní samotnej štruktúry a zloženia papiera a z hľadiska stabilizácie a deacidifikácie aj jeho správania pri interakcii s vodou. Papier je heterogénny plošný materiál tvorený viacúrovňovým systémom so základnou zložkou celulózou, ktorá vo svojej štruktúre obsahuje hydrofilné hydroxylové skupiny. Voda zabezpečuje transport látok z a do štruktúry papiera, jej zvýšené množstvo spôsobuje napučanie celulózy, čo zabezpečí lepší prienik neutralizačného činidla hlbšie do vláknitéj štruktúry papiera, avšak, príliš veľké množstvo vody papier deštruuje. Vzťah papiera a vody možno popísať sorpčnými izotermami, ktorých priebeh sa líši pre rôzne druhy papiera [1, 2, 3].

Experimentálna časť

Vzhľadom na to, že základnou štruktúrou papiera je papierenské vlákno, ktorého morfológická a chemická štruktúra závisia od použitých surovín pri výrobnom procese, technológie spracovania a rovnako aj stupňa opotrebovania [2], pre výskumné účely sme si zvolili štyri rôzne vzorky kyslého papiera – dve modelové vzorky NOVO papiera (bez obsahu lignínu a s obsahom lignínu), jednu modelovú vzorku Whatman papiera (model čistej celulózy) a prirodzene zostarnutú knihu (papier s obsahom lignínu). Experiment sa zakladá na sledovaní vlastností nezostarutých a urýchlene zostarutých vzoriek. Vzorky boli uskladnené v klimatizovanom prostredí po dobu 24 h podľa normy ISO 187 (23 ± 1 °C, 50 ± 1 % relatívnej vlhkosti) [4] a následne sa nechali starnúť v sušiarňi 10 dní pri 95 °C podľa normy ASTM D 6819-02 [5]. Všetky merania a analýzy boli vykonané v konštantných podmienkach. Zamerali sme sa na optické (využitím kolorimetrie) a mechanické vlastnosti (konkrétne odolnosť voči preháňaniu), povrchové pH, rýchlosť prieniku vody cez štruktúru papiera (prostredníctvom Cobbovho testu) a pre všetky vzorky sme namerali

sorpčné izotermy. Získané výsledky sme použili na porovnanie jednotlivých druhov papiera medzi sebou a zároveň na sledovanie zmien vlastností nezostarnutých a urýchlene zostarnutých vzoriek.

Záver

Charakteristika a poznanie prebiehajúcich zmien pri starnutí papierových dokumentov sú nevyhnutné pre efektívne navrhnutie a nastavenie nových účinných procesov stabilizácie lignocelulózových nosičov informácií. Výsledky daného experimentu môžu byť prínosné pri definovaní najmenšieho množstva vody, potrebného na zlepšenie stabilizačno-deacidifikačných procesov, pre rôzne druhy papiera.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV-18-0155 (MUFUSCEM).

Literatúra

- [1] May, E.; Jones, M. Conservation science: Heritage materials. Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2006**, ISBN 978-0-85404-659-1.
- [2] Banik, G.; Brückle, I. Paper and Water: A Guide for Conservators. Siegl: München, **2018**, ISBN 978-3-935643-91-7.
- [3] Guzikiewiczová, E. Testovanie nových hydrotalkitov pre vývoj stabilizačných sústav. Diplomová práca, STU FCHPT Bratislava, **2021**, 75 s.
- [4] ISO 187:1990 – *Paper, board and pulps – Standard atmosphere for conditioning and testing and procedure for monitoring the atmosphere and conditioning of samples.*
- [5] ASTM D6819-02 – *Standard Test Method for Accelerated Temperature Aging of Printing and Writing Paper by Dry Oven Exposure Apparatus.*

Nedeštruktívne metódy analýzy a identifikácie historických výtvarných artefaktov

**Bc. Martina Anna Mrkvicová, Ing. Michal Oravec PhD., Ing. Katarína
Kučíková PhD.**

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9, 81237 Bratislava*

mamrkvicova@gmail.com

Plasty získali veľkú popularitu takmer okamžite po začiatku ich výroby. Využitie našli nielen v priemyselných odvetviach, ale aj každodennom živote. Stali sa tak svedkami histórie a evolúcie spoločnosti a čoraz častejšie sa objavujú v zbierkach múzeí a galérií. Problémom je, že kvôli mylnej predstave o plastoch ako nezničiteľných materiáloch sa ich ochrane nevenoval dostatok pozornosti. Objekty z plastov dnes v zbierkach degradujú, mnohé oveľa rýchlejšie, ako sa predpokladalo. Okrem priameho využitia na výrobu predmetov či umeleckých diel sa plasty v kultúrnom dedičstve používajú aj vo forme náterov, a mnohé sa používajú aj pri reštaurovaní a konzervovaní iných objektov dedičstva.

Cieľom tejto práce bolo preskúmať možnosti nedeštruktívnej analýzy plastov, ich využitie v kultúrnom dedičstve a vykonať materiálový prieskum originálnych historických objektov s obsahom plastov s použitím nedeštruktívnych spektrálnych metód.

V experimentálnej časti práce sme sa zamerali na analýzu vybraných objektov zo Slovenského centra dizajnu. Správna identifikácia materiálov je pri konzervovaní kľúčovým krokom. Keďže v prípade objektov kultúrneho dedičstva nie je vždy možné odobrať vzorky materiálu, zamerali sme sa na nedeštruktívne metódy analýzy.

Pomocou FTIR, Ramanovej a XRF spektroskopie sme analyzovali vzorky z Objektu A347 – Deutsche Kunststoffe a Modelovej zbierky SCD. Interpretáciou a porovnaním výsledkov jednotlivých spektroskopických metód analýzy sme identifikovali plasty, z ktorých boli vzorky vyrobené. Analýzu pri niektorých vzorkách skomplikoval ich atypický tvar, uchytienie k podložke a obmedzené možnosti nedeštruktívnej analýzy.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu APVV-20-0410 Ochrana a konzervovanie novodobých objektov kultúrneho dedičstva s obsahom plastov.

Anorganická chémie

ŠTÚDIUM SPINOVÉHO PRECHODU METÓDOU MONTE CARLO

Bc. Martin Blaško

*Oddelenie anorganickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

martin.blasko@protonmail.com

ÚVOD

Spinový prechod (skr. SCO) je jav, pri ktorom dochádza k zmene spinového stavu centrálného iónu komplexu prechodného kovu s konfiguráciou $3d^4 - 3d^7$. Tento jav nastáva zmenou teploty, tlaku, magnetického poľa alebo pôsobením elektromagnetického žiarenia s vhodnou vlnovou dĺžkou [1]. V súčasnosti existuje veľké množstvo teoretických modelov, popisujúcich teplotne indukovaný spinový prechod, medzi ktoré patrí aj modifikovaný Isingov model. V rámci tohto modelu však nie je možné realizovať analyticky výpočet magnetizácie a mólového zlomku vysokospinovej frakcie pre trojrozmerné systémy. V praxi sa preto používajú buď iteračné riešenia, alebo Monte Carlo (MC) simulácie. V prípade dôslednej implementácie MC simulácie v rámci modifikovaného Isingovho modelu pre trojrozmerné systémy získame užitočný aparát, schopný popísať teplotne závislý spinový prechod s možnou prítomnosťou magnetickej hysterézie a smerovej anizotropie magnetickej kooperativity. Takýto aparát môže v kombinácii s výpočtami parametrov spomínaného modelu pomocou periodickej metódy funkcionálu hustoty predstavovať čisto teoretický postup predpovedania teplotného spinového prechodu [2].

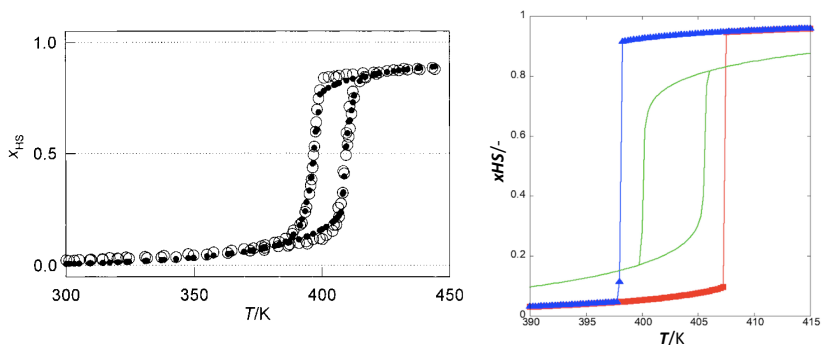
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Ako predloha pre výpočet magnetizácie SCO aktívnej látky v závislosti od teploty slúžil program sledujúci vplyv teploty na magnetické vlastnosti feromagnetickkej látky, modelovanej vo forme dvojrozmernej atómovej mriežky s periodickou okrajovou podmienkou. Tento program sme postupne prepísali tak, aby pracoval v rámci modifikovaného Isingovho modelu [3] a pôvodne dvojrozmernú mriežku sme rozšírili o tretí rozmer tak, aby simulácia prebiehala v kubickej mriežke s periodickou okrajovou podmienkou. Implementovali sme smerovú anizotropiu parametra kooperativity a možnosť zapnúť a vypnúť spätný teplotný chod, čo nám umožnilo modelovať hysteréziu. Okrem toho sme doplnili snímkovanie magnetizácie mriežky v jednotlivých teplotných krokoch, vďaka čomu sme mohli vytvoriť animáciu mriežky, pomocou ktorej môžeme sledovať spin jednotlivých molekúl v priebehu simulácie. Model sme porovnali s analytickým riešením v medziach aproximácie stredného poľa. Vytvorili sme aj verziu programu pracujúcu v jednom rozmere. Výsledky simulácie pre takúto 1D reťazku sme porovnali s exaktným riešením pre 1D modifikovaný Isingov model. Skúmali sme tiež vplyv počtu MC krokov, vedúcich k rovnováhe a počtu meracích MC krokov.

VÝSLEDKY A ZÁVER

Pomocou vytvoreného programu sme skúmali stabilitu a reprodukovateľnosť simulácií s použitím fyzikálne zmysluplných parametrov. Zistili sme, že šírka hysteréznej slučky závisí od

počtu rovnovážnych a meracích MC krokov a stanovili sme výpočtovo prijateľné hodnoty s dostatočnou spoľahlivosťou výsledkov. Porovnaním MC simulácie a exaktného riešenia v rámci jednorozmerného modelu sme overili správnosť použitého výpočtového algoritmu. Nakoniec sme modelovali spinový prechod pomocou parametrov získaných z literatúry [4]. Výsledkom tejto práce bolo získanie závislosti magnetizácie, resp. mólového zlomku vysokospinovej frakcie od teploty pomocou MC simulácie a iteratívnym riešením modifikovaného Isingovho modelu v aproximácii stredného poľa. Výsledky sme zobrazili graficky a porovnali s experimentálne nameranými dátami z literatúry (Obr. 1) [5].



Obr. 1: Závislosť mólového zlomku vysokospinovej frakcie komplexu $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ od teploty. Legenda: naľavo údaje z literatúry – experimentálne hodnoty (prázdne krúžky), fit na modifikovaný Isingov model (čierne krúžky) [5], napravo – MC simulácia – zohrievanie látky (červené štvorce a čiara), MC simulácia – chladenie látky (modré trojuholníky a čiara), riešenie pomocou aproximácie stredného poľa (zelená čiara). bzimpy = 2,6-bis(benzimidazol-2'-yl)pyridín.

Získané výsledky sa dobre zhodujú s experimentom. Tvar prechodovej krivky je pri Monte Carlo simulácii výrazne strmší v porovnaní s experimentom a s aproximatívnym riešením. Šírka hysteréznej slučky je pri MC simulácii 9,5 K, pri aproximatívnom riešení 5,8 K a z experimentálnych hodnôt 12 K.

Literatúra

- [1] Kahn, O. “Spin-crossover molecular materials”. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1996**, 1, 547-554.
- [2] Kreutzburg, L., Hübner, C., Paulsen, H. “Cooperativity of Spin Crossover Complexes: Combining Periodic Density Functional Calculations and Monte Carlo Simulations”. *Materials (Basel)*, **2017**, 10, 172.
- [3] Pavlik, J., Linares, J. “Microscopic models of spin crossover”. *C. R. Chim.*, **2018**, 21, 1170-1178.
- [4] Šalitraš, I., Madhu, N.T., Boča, R. et al. “Room-temperature spin-transition iron compounds”. *Monatsh Chem*, **2009**, 140, 695–733.
- [5] Boča, R. et al. “Strong Cooperativeness in the Mononuclear Iron(II) Derivative Exhibiting an Abrupt Spin Transition above 400 K”. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3025-3033.

MAGNETIZMUS KOMPLEXOV ŽELEZA(III) S N₂O-TRIDENTÁTNymi LIGANDMI

Adam Ďurík, Ján Moncoľ, Ivan Šalitroš, Lukáš Pogány

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

xdurik@stuba.sk

Úvod

Spin crossover (skr. SCO) je jav, ktorý je možné pozorovať u niektorých komplexov prechodných kovov s elektrónovou konfiguráciou $3d^4 - 3d^7$. Obsadenie energetických hladín elektrónmi v centrálnom atóme s takouto konfiguráciou je ovplyvnené silou kryštálového poľa a v dôsledku toho je možné pozorovať nízkospinové (LS) alebo vysokospinové (HS) komplexy. SCO efekt predstavuje (reverzibilný) prechod častice z LS stavu do HS stavu zmenou teploty, tlaku, prípadne žiarenia [1, 2, 3]. Zlúčeniny, ktoré vykazujú SCO efekt predstavujú atraktívne multifunkčné materiály s uplatnením v rôznych sférach, napríklad v pamäťových médiách, optických a zobrazovacích zariadeniach alebo ako molekulárne spínače. Pre reálne uplatnenie týchto látok v praxi sú veľmi dôležité podmienky vyvolania spinového prechodu, napr. izbová teplota, atmosférický tlak [1].

Ak je spinový prechod vyvolaný účinkom žiarenia, hovoríme o tzv. LIESST (angl. light induced excited spin state trapping) efekte. Ide o zachytenie excitovaného spinového stavu, ktorého excitácia bola vyvolaná pomocou svetelného žiarenia. LIESST efekt teda súvisí s vlastnosťou látok meniť svoj spinový stav účinkom elektromagnetického žiarenia [4].

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

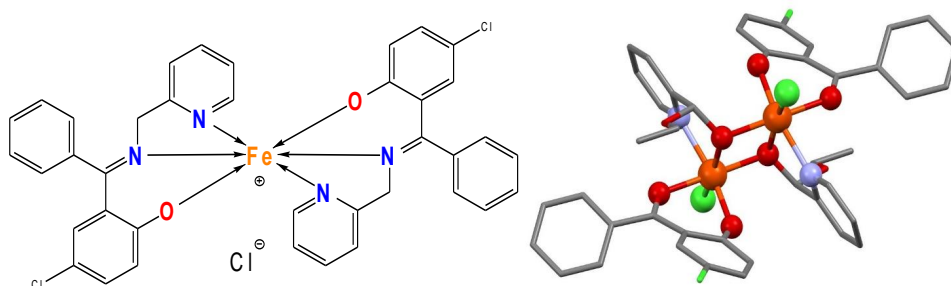
Naša práca je zameraná na hľadanie optimálneho spôsobu prípravy Fe^{III} komplexov a na skúmanie ich magnetických vlastností, pričom predpokladáme pozorovanie SCO javu, resp. LIESST efektu.

Experimentálna časť

Naša práca sa venuje syntéze komplexov Fe^{III} s ligandami imínového typu (Schiffovými bázami), na prípravu ktorých sa použili deriváty 2-hydroxybenzofenónu a 2-aminometylpyridín alebo 8-aminochinolín. Ako zdroj centrálného atómu Fe^{III} sa použil chlorid železitý a chloridový anión bol v niektorých prípadoch *in-situ* zamenený za rodanidový anión pomocou prídavku rodanidu (tiokyanatanu) draselného. Takto boli pripravené 3 komplexy.

Výsledky a diskusia

Boli pripravené tri kryštalické látky, ktorých štruktúra však vôbec nezodpovedá predpokladanej štruktúre produktu reakcie (Obr. 1). Dôvod zmeny štruktúry nám je zatiaľ neznámy. Zaujímavosťou je, že všetky tri štruktúry sú až na substitučné skupiny použitých derivátov a použité anióny rovnaké. Všetky zlúčeniny boli analyzované, pričom na dvoch z nich boli vykonané aj magnetické merania. Pre zlúčeniny sme vypočítali aj hodnoty parametrov Σ a θ .



Obr. 1 Vľavo: Predpokladaná štruktúra zlúčeniny AD256. Vpravo: Vyriešená štruktúra zlúčeniny AD256 metódou monokryštálovej RTG štruktúrnej analýzy. Atómy vodíka sú kvôli prehľadnosti vynechané. Legenda : Fe – oranžová, O – červená, N – modrá, Cl – zelená.

Záver

Boli pripravené celkovo tri Fe^{III} komplexy, ktorých štruktúra však nezodpovedá predpokladanej. Napriek tomu boli tieto zlúčeniny analyzované pomocou monokryštálovej RTG štruktúrnej analýzy. Dve zlúčeniny boli ďalej analyzované aj pomocou práškovej RTG štruktúrnej analýzy, IČ spektroskopie a SQUID magnetometrie. V IČ spektrách sa nám podarilo identifikovať vybrané charakteristické vibrácie, meranie SQUID bolo spracované do závislostí $\chi T/T$ a M_{mol}/B .

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

Literatúra

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

Syntéza komplexov niklu(II) s pentadentátnymi a hexadentátnymi Schiffovými ligandmi

Andrea Kulišková, Ján Moncol', Ivan Šalitroš, Lukáš Pogány

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

xkuliskova@stuba.sk

Úvod

Nikel sa vo svojich zlúčeninách najbežnejšie vyskytuje v oxidačnom stave +II a v koordinačných zlúčeninách býva spravidla koordinovaný štyrmi, piatimi alebo šiestimi donorovými atómami. Rôznorodosť koordinačných sfér a jej tvarov je jedným z dôvodov relatívne vysokého záujmu o preskúmanie koordinačnej chémie tohto iónu. Koordináčne polyédre komplexov Ni(II) nadobúdajú zvyčajne štvorcový, tetraédrický, trigonálne bipyramidálny, tetragonálne pyramidálny a oktaédrický tvar, pričom najčastejšími tvarmi sú štvorcový a oktaédrický [1]. V prírode sa komplexy Ni(II) vyskytujú ako súčasť redoxných (napr. superoxididismutáza, (de)hydrogenáza) a neredoxných (napr. ureáza, glyoxyláza-I) enzýmov [2]. V praxi sa komplexy niklu využívajú ako katalyzátory organických a polymerizačných reakcií (napr. cross-coupling reakcie, nukleofilná alylácia, oligomerizácia). Preskúmanie magnetických vlastností pomáha dotvoriť ucelený obraz o koordinačnej chémii Ni(II) [3].

Experimentálna časť

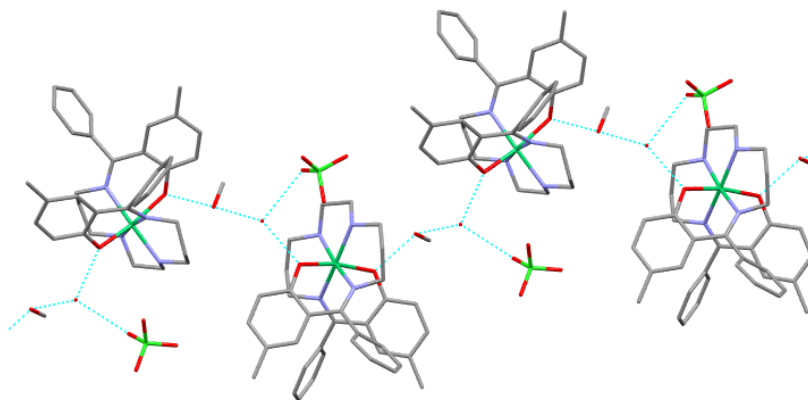
Experimentálna časť je venovaná syntéze nových komplexných zlúčenín Ni(II) s pentadentátnymi a hexadentátnymi Schiffovými bázami. Ligandy boli pripravené kondenzačnou reakciou derivátov 2-hydroxybenzofenónu s lineárnymi triamínmi (v prípade pentadentátnych báz) alebo tetraamínmi (hexadentátne bázy). V ďalšom kroku sa zaoberáme analýzou pripravených vzoriek pomocou monokryštálovej a práškovej štruktúrnej RTG analýzy, spektrálnych metód, elementárnej analýzy a meraní magnetických vlastností.

Výsledky a diskusia

Pri príprave komplexov Ni(II) s pentadentátnymi ligandmi sme získali niekoľko vzoriek vo forme zeleného prášku. Presnú štruktúru týchto vzoriek nepoznáme, keďže neboli vhodné na monokryštálovú štruktúrnú RTG analýzu, avšak domnievame sa, že by malo ísť o komplexy s pentakoordinovaným centrálnym atómom niklu. Po odfiltrovaní tuhého podielu sme z filtrátu nechali odparovať rozpúšťadlo a po niekoľkých týždňoch sme získali červené ihličkovité kryštály. Z monokryštálovej štruktúrnej analýzy sa zistilo, že ide o štvorcové (distorzné parametre $\tau_4 = 0,06 - 0,09$) komplexy niklu(II). Ich koordinačná sféra je tvorená dvoma atómami kyslíka vo vzájomnej polohe *cis* a dvoma atómami dusíka imino skupiny v polohe *cis*.

Reakciou hexadentátneho imínového ligandu s nikelnatou soľou sa nám podarilo pripraviť červené kryštály komplexnej zlúčeniny $[(HL)Ni]ClO_4 \cdot CH_3OH \cdot H_2O$. Ligand **L** bol pripravený kondenzáciou *N,N'*-bis(2-aminoetyl)propán-1,3-diamínu (3,2,3-tetraamín) s 2-hydroxy-5-metylbzenzofenónom. Monokryštálová RTG štruktúrna analýza dokázala, že atómy Ni(II) sú obklopené šiestimi donorovými atómami, pričom dva atómy kyslíka sú vo vzájomnej polohe *trans*,

dva atómy dusíka amino skupiny sú v polohe *cis* a dva atómy dusíka imino skupiny v polohe *cis*. Na Obr. 1 možno vidieť, že ide o supramolekulový polymér, ktorého monomérmé jednotky sú spojené pomocou vodíkových väzieb. Jedna z fenolových skupín ligandu ostáva protonizovaná a atóm vodíka tejto –OH skupiny sa zapája do vodíkovej väzby s atómom kyslíka z molekuly metanolu. Molekula vody vodíkovými väzbami spája molekulu metanolu, chloristanový anión a ďalšiu komplexnú jednotku (cez deprotonovaný fenoxidový atóm kyslíka). Koordinačným polyédrom je deformovaný oktaéder s distroznými parametrami $\Sigma = 54,7^\circ$ a $\Theta = 136,6^\circ$. Výrazný rozdiel v dĺžkach chemických väzieb pozorujeme medzi väzbami Ni–O fenolovej (2,180 Å) a fenoxidovej (2,034 Å) skupiny.



Obr. 1 Kryštálová štruktúra komplexu $[(HL)Ni]ClO_4 \cdot CH_3OH \cdot H_2O$. Legenda: Ni – zelená, N – modrá, O – červená, C – sivá. Atómy vodíka sú kvôli prehľadnosti vynechané.

Záver

Venovali sme sa syntéze komplexov Ni(II) s pentadentátnymi ligandmi, avšak získali sme tri komplexy s tetrakoordinovaným atómom Ni(II). Príčiny vzniku tetradentátnych ligandov sa budeme snažiť odhaliť. Taktiež sme pripravili jednu komplexnú zlúčeninu Ni(II) s hexadentátnym ligandom.

Literatúra

1. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A Chemistry of the Elements (2nd ed.). Butterworth-Heinemann, **1997**, 1364, ISBN 978-0-08-037941-8.
2. Tasker, S. Z.; Standley, E. A.; Jamison, T. F. Nature. **2014**, 509, 299-309.
3. Ananikov, V. P. ACS Catal. **2015**, 5, 1964–1971.

PENTAKOORDINOVANÉ KOBALTNATÉ KOMPLEXY S BIS(1H-BENZIMIDAZOL-2-YL)PYRIDÍNOVÝMI SUBSTITUOVANÝMI LIGANDAMI

Nikoleta Malinová^a, Ivan Šalitroš^{a,b}, Jana Juráková^b

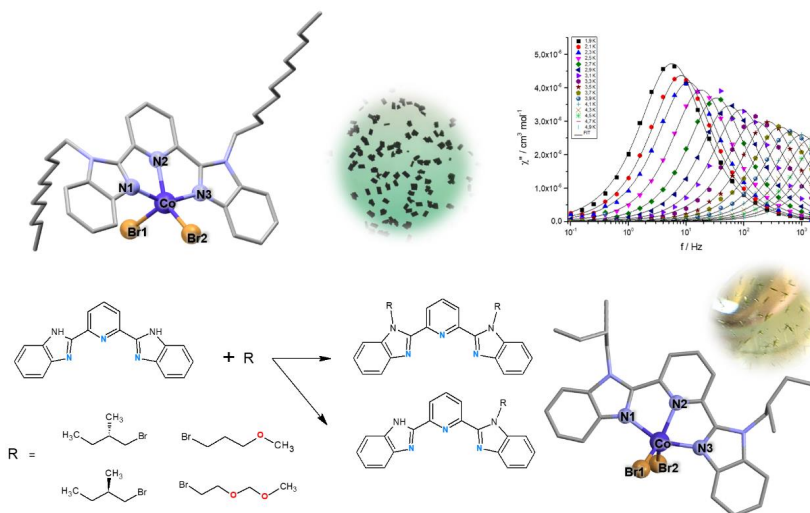
*a) Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Oddelenie anorganickej chémie, Radlinského 2101/9, 812 37 Bratislava*

*b) Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Purkyňova
123, 61200 Brno Czech Republic*

nikoleta.malinova97@gmail.com

Jednomolekulové magnety sa dostali výrazne do pozornosti v 90. rokoch minulého storočia a stali sa predmetom rozsiahlej výskumnej štúdie, predovšetkým z dôvodu ich potenciálneho využitia pri konštrukcii vysokokapacitných pamäťových zariadení, senzorov a spintronike [1]. Vysoko anizotropný charakter centrálnych atómov Co(II) viedol k štúdiu jednojadrových molekúl vykazujúcich pomalú relaxáciu magnetizácie, konkrétne jednoiónové magnety (z angl. „*Single Ion Magnets*“ skratka SIMs), ktoré sú podtriedou jednomolekulových magnetov (z angl. „*Single Molecule Magnets*“ skratka SMMs). Značná anizotropia a vysoké energetické bariéry spolu s kvantovými efektmi viedli k ich navrhovanému použitiu v niekoľkých technologických aplikáciách od zariadení na ukladanie údajov až po kvantové bity pre kvantové počítače [2]. Pomalú relaxáciu magnetizácie jednomolekulových magnetov možno študovať pomocou merania magnetickej susceptibility v striedavom magnetickom poli (AC susceptibilita) [3]. AC susceptibilita má dve zložky, reálnu χ' a imaginárnu χ'' , ktoré sú merané ako funkcia teploty T a súčasne aj frekvencie ν striedavého prúdu (Obrázok 1 hore) [4]. Jednomolekulové magnety možno jednoznačne identifikovať prítomnosťou maxima imaginárnej zložky AC magnetickej susceptibility (a jej frekvenčnej závislosti) [5].

Počas našej predošlej výskumnej činnosti sme pripravili jednojadrový pentakoordinovaný komplex $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{bbp})\text{Br}_2]$ bis(benzimidazolyl)pyridínovým ligandom funkcionalizovaný s *n*-dodecyllovými substituentami. Tento komplex vykazuje pomalú relaxáciu magnetizácie a teda je to poľom indukovaný jednoiónový magnet [5]. Na základe sľubných výsledkov sme sa zamerali na prípravu ďalších nových pentakoordinovaných kobaltnatých komplexov, ktorých ligandy obsahujú iné alifatické reťazce. Ide hlavne o enantioméne alkylové substituenty či alifatické substituenty s metoxy a etoxy skupinami (Obrázok 1, dole). Naš výskum sme orientovali aj na prípravu pentakoordinovaných kobaltnatých komplexov, pri ktorých fotoindukované cis-trans izomerizácie môžu ovplyvňovať charakter pomalej relaxácie magnetizácie.



Obrázok 1 Štruktúra a graf pre imaginárnu zložku susceptability pre pripravený komplex [Co(C10bbp)Br₂] (hore) [5], reakčná schéma prípravy tridentátnych ligandov s alifatickými substituentami (dole, vľavo) a štruktúra pripraveného komplexu [Co(R'bbp)Br₂] (dole, vpravo)

PodĎakovanie :

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: APVV-18-0197, APVV-18-0016, APVV-19-0087, VEGA 1/0029/22, GAČR 22-23760S.

Literatúra

- [1] Tang, J. – Zhang, P.: Lanthanide Single Molecule Magnets, Springer, Berlin, **2015**, ISBN: 9783662469996
- [2] Moreno-Pineda, E. et al: Quantum tunnelling of the magnetisation in single-molecule magnet isotopologue dimers, Chem. Sciences, **2019**, 10, 5138-5145
- [3] Boča, R.: Magnetické a elektrické vlastnosti látok, Bratislava, Nakladateľstvo STU, **2010**, 226s. ISBN:9788022734141
- [4] Juráková, J. et al: Pentacoordinate cobalt(II) single ion magnets with pendant alkyl chains: shall we go for chloride or bromide?, Inorg. Chem. Front., **2022**, 9, 1179-1194
- [5] Malinová, N.: Bakalárska práca, Bratislava - FCHPT STU, **2021**

RECOVERY OF MACRO-ELEMENTS FROM FLY ASH USING COMBINED LEACHING METHODS

Marko Michal*, Opravil Tomáš a Šoukal František

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

xcmakom@fch.vut.cz

Nowadays, more and more emphasis is placed on the recycling of used materials and the use of secondary raw materials to reduce the overall impact on the environment and achieve the most significant possible energy and economic savings. The primary attention is directed to bulk waste. This category also includes power plant ash, of which the Czech Republic alone produces roughly 12–14 million tons yearly. Only a tiny part of this production (less than 20%) is taken away from landfills to be incorporated into production processes, e.g., building and construction materials.

Finding new utility areas for power plant ash goes hand in hand with the global problem of gradual impoverishment and depletion of natural deposits of certain commodities. Given the knowledge that fly ash is made up of a range of compounds and minerals of silicon, calcium, iron, aluminum, titanium and others, they can be used precisely as sources of some of the contained components. Using suitable, commercially and economically available reagents and subsequently common technological operations, preparing either activated precursors for subsequent production or finished products, which can also have very high purity, from these unused solid residues after coal combustion.

To study the possibilities of obtaining selected components from the ash matrix, a wet method was chosen, i.e. extraction using an acidic solvent - sulfuric acid. The use of this extraction medium combines the advantages of dissolving all selected substances into a solution with the possibility of the potential use of waste sulfuric acid from various operations.

To achieve higher extraction efficiencies of aluminum and titanium, the iron content in the sample has a decisive influence, which, as the least noble metal selected above, has the priority of leaching and in the initial stages, it makes it difficult to extract more noble metals (especially titanium) into the solution. The extraction efficiency of the selected components was monitored depending on the concentration of the extraction agent (5%, 10%, 20%, 30%, 50% H₂SO₄), and extraction time (60, 120, 240 and 360 min). Furthermore, the effect of the addition of other mineral acids and hydrogen peroxide on the extraction efficiency was monitored.

Based on the achieved results, a general conclusion can be made that high-temperature ashes due to the combustion process, the shape and morphology of the grains are not very suitable for separating selected substances using sulfuric acid solutions. To make this process more efficient, it is advisable to modify the chemical and phase composition described in earlier works for both high-temperature and fluidised-bed ashes.

By combining suitable pretreatment methods of the input material with leaching in dilute sulfuric acid solutions (5 wt.%) for a period of 240 to 360 min, up to 96% of the aluminum present can be separated from the high-temperature ashes and more than 98% of the aluminum from the ashes of fluidised-bed combustion.

Acknowledgements

This outcome has been achieved with the financial support by the project of specific research FCH-S-22-8012.

Bibliography

- [1] FEČKO, Peter. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.
- [2] D. LUTZE. [EDS.]. *Handbook on fly ash in concrete: principles of production and use*. 2. ed. Düsseldorf: Bau Technik, 2010. ISBN 978-376-4005-276.
- [3] YAO, Z.T., M.S. XIA, P.K. SARKER a T. CHEN. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China. *Fuel* [online]. 2014, 120: 74–85 [cit. 2022-10-14]. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.12.003. ISSN 00162361. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001623611301140X>.
- [4] BAI, Guang-hui, Wei TENG, Xiang-gang WANG, Jin-guo QIN, Peng XU and Peng-cheng LI. Alkali desilicated coal fly ash as substitute of bauxite in lime-soda sintering process for aluminum production. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 2010, 1(20), 169–175 [cit. 2022-10-14]. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60034-9. ISSN 1003-6326. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632610600349>.
- [5] SHABTAI, Yossef and Igor MUKMENEV. A combined chemical-biotechnological treatment of coal fly ash (CFA). *Journal of Biotechnology*. 1996, 51(3): 209–217 [cit. 2022-10-14] DOI: 10.1016/S0168-1656(96)01598-2. ISSN 01681656. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168165696015982>.
- [6] MARKO, Michal, Tomáš OPRAVIL, František ŠOUKAL and Jaromír POŘÍZKA. Ash – the raw material base for the future. *Chemistry and Life* .018, 116-124.
- [7] MARKO, M.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; POŘÍZKA, J. *Wet Pre-treatment Methods in Macroelements Recovery from Fly Ash Combined with Acid Leaching*. Studentská odborná konference - CHEMIE JE ŽIVOT. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2020. ISBN: 978-80-214-5920-0.

Mikropórovitý materiál UiO-66(Zr)-NH₂ povrchovo modifikovaný histidínom ako nosič liečiva

Alexandra Migasová^{1*}, Ľuboš Zauška¹, Viktória Pevná², Miroslav Almáši¹

¹*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ,
Moyzesova 11, 041 54 Košice*

²*Katedra biofyziky, Ústav fyzikálnych vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ,
Jesenná, 041 54 Košice*

*alexandra.migasova@student.upjs.sk

V posledných rokoch sa venuje veľká pozornosť mikro- a mezopórovitým nanočasticiam v oblasti cieľného transportu liečiv, najmä pri liečbe rakoviny. Takéto materiály sú schopné zvýšiť bezpečnosť, farmakokinetické profily a biologickú dostupnosť podávaných liečiv, čo vedie k zlepšeniu terapeutickkej účinnosti v porovnaní s konvenčnou liečbou.^[1] Metalo-organické siete (MOF) sú poprednými kandidátmi na cieľný transport liečiv z dôvodu ich veľkého povrchu a pórovitej štruktúry pre uzatvorenie liečiva. Vďaka možnosti ich povrchovej funkcionalizácie je možné navrhnuť ich kľúčové fyzikálno-chemické vlastnosti. Medzi ďalšie výhody týchto nanomateriálov patrí ich vysoká biokompatibilita, nízka cytotoxicita, kinetická a termodynamická stabilita a stabilita vo fyziologickom prostredí.^[2]

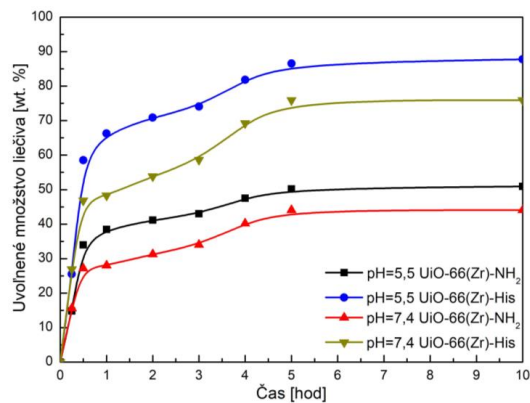
Cieľmi tejto práce boli syntéza, charakterizácia a štúdium vlastností mikropórovitého materiálu typu MOF, konkrétne UiO-66(Zr)-NH₂, s následnou post-syntetickou modifikáciou voľných -NH₂ skupín molekulami histidínu.

Syntéza základného MOF materiálu prebiehala solvotermálnou metódou. Reaktanty ZrCl₄ a H₂BDC-NH₂ boli rozpustené v roztoku HCl:DMF (1:15) a uložené do vopred vyhriatej sušiarne na teplotu 80 °C po dobu 24 hodín. Post-syntetická modifikácia UiO-66(Zr)-NH₂ bola uskutočnená amidickým couplingom s histidínom v pomere UiO-66(Zr)-NH₂:His 1:1.

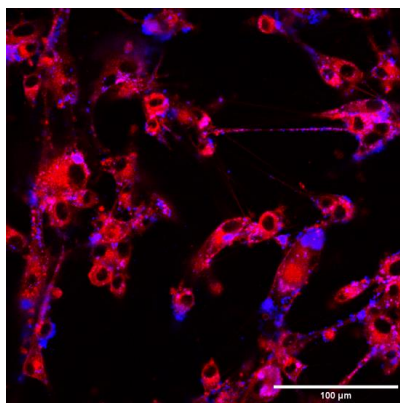
Prípravené zlúčeniny boli charakterizované dostupnými fyzikálno-chemickými metódami ako infračervenou spektrometriou (FT-IR), UV-VIS spektrofotometriou, termickou analýzou (TG), práškovou röntgenovou difrakciou (PXRD) a adsorpciou didusíka pri teplote 77 K (N₂). Bola študovaná stabilita pripravených materiálov v prostrediach s hodnotami pH=5,5 a pH=7,4 ako aj afinita k 5-fluorouracilu. Štúdium kinetiky uvoľňovania liečiva z matrice bolo uskutočnené pri teplote 37 °C do simulovaného fyziologického prostredia buniek a medzibunkového priestoru (pH=7,4) a nádorových buniek (pH=5,5) pomocou UV-VIS spektrofotometrie.

Výsledky uvoľňovania liečiva dokázali, že post-syntetická modifikácia materiálu UiO-66(Zr)-NH₂ ovplyvnila celkové množstvo uvoľneného liečiva (Obr. 1) a to o 37%-ný nárast oproti nemodifikovaným časticiam v oblasti pH=5,5. Taktiež samotné pH ovplyvňuje uvoľňovanie liečiva z matric. Pre nemodifikované častice bol pozorovaný nárast o 6% pri prechode z pH=7,4 do pH=5,5 a pre modifikované častice ide o 10%-ný nárast pri rovnakom prechode pH.

Na pripravených materiáloch bola študovaná biologická aktivita na gliomových bunkových líniah U87 MG. Z predbežných meraní (Obr. 2) možno pozorovať nanočastice materiálu UiO-66(Zr)-His (ružová farba), kde dochádza k interakcii s hypericinom (červená farba), ktorý sa nachádza v intrabunkovom priestore. Nanočastice (modrá farba) sa nachádzajú v medzibunkovom priestore. Súčasne bol pozorovaný transport častíc medzi bunkami cez bunkové spojenia. Materiál s uskladneným liečivom dokáže nielen cielene transportovať liečivo do nádorových buniek, ale aj ich detekciu, nakoľko častice vykazujú fluorescenciu bez fluorescenčných látok.



Obr. 1 Grafické znázornenie priebehu uvoľňovania 5-fluorouracilu



Obr. 2 Schéma nanočastíc UiO-66(Zr)-His a gliomových buniek

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou APVV ITMS2013+: 313011AUW7 NANO VIR a vvgS-2022-2184.

Literatúra

[1] Kumari, P.; Ghosh, B.; Biswas, S.; Journal of Drug Targeting. **2016**, 24, 179-191.

[2] Bunzen, H.; ChemNanoMat. **2021**, 7, 998-1007

Benchmarking Hirshfeld Atom Refinement of $\text{NH}_4[\text{Zn}(\text{cma})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ – the case of suboptimal data

Yogeswara Rao Pateda, Erik Rakovský

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

rao2@uniba.sk

Introduction

Quantum crystallography methods can overcome pitfalls of IAM model, however, having its own problems. Multipolar refinement based on Hansen & Coppens model [1] allows studying details of electron density distribution in the crystal and calculation of derived parameters (ESP, interaction energies), but it needs high-quality high-resolution data, still having problems with H atoms localisation and correlations between parameters. By using the databases of transferrable multipolar parameters/aspherical scattering factors based on experimental results [2] or theoretical calculations [3, 4], using of chemical resolution ($d \leq 0.83 \text{ \AA}$) high quality data is viable, which allows applications of the method in macromolecular crystallography. The construction of transferrable aspherical scattering factors for supramolecular synthons is also possible [5].

Obtaining accurate H atoms positions, better figures of merit and ADPs with improved physical significance with standard deviations of derived parameters reduced proportionally to the improvement in the R -factor can be considered the most important result of these methods. Reduction of Flack parameter [6] standard deviation is important to absolute structure determination.

Hirshfeld/Generalized Atom Refinement (HAR/GAR) [7] allows to calculate individually tailored aspherical scattering factors (i.e. pseudoatoms) by using *Olex2* [8] and *NoSpherA2* [9] software together with quantum chemical packages like *Orca* [10]. However, the choice of the electron density calculation method is usually experience based. With a high-quality data, using a large basis set with the functionals from the top of the “Jacob’s Ladder” [11] can be meaningful [12, 13]. Dealing with a structure of $\text{NH}_4[\text{Zn}(\text{cma})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [14], we did some benchmarking of HAR methods using *Orca* version 4.2.1 with the data suffering from suboptimal absorption correction. This work is an extension of these benchmarks by using *Orca* 5.0.3.

Methods

As a starting point for HAR, the result of the $\text{NH}_4[\text{Zn}(\text{cma})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ structure refinement using IAM with X–H distances free to refine was used. The refinements for all combinations of selected LDA (PWLDA), GGA (BLYP, PBE), meta-GGA (TPSS, R2SCAN), hybrid GGA (B3LYP, PBE0), hybrid meta-GGA (M06-2X) and range separated hybrid (ω B97X) functionals with 6-31G(d,p) and def2-SVP – def2-TZVPPD basis sets were performed by *Olex2 1.5* in combination with *NoSpherA2* and *Orca 5.0.3*. The results were compared with previous results in [14] and with the values obtained from neutron diffraction [15].

Results and discussion

Computing times were significantly reduced between *Orca 4.2.1* and *Orca 5.0.3* by 14 % for B3LYP/6-31G(d,p), 17 % for PBE0/def2-SVP and 45 % for PBE0/def2-TZVPP. The residuals and standard deviations of refined parameters were unchanged or slightly better ($\Delta\rho_{\min}$, $\Delta\rho_{\max}$) except for $\text{Z}_2\text{-Csp}^3\text{-H}_2$ bonds being systematically shorter when using *Orca 5.0.3*.

Surprisingly, PWLDA functional worked best for $Z_2\text{-Csp}^3\text{-H}_2$ bond lengths (followed by PBE, PBE0 and ω B97X) and for N-H^+ bond lengths (followed by PBE0 and R2SCAN), but the N-H^+ bond lengths were systematically underestimated using any method. For $d(Z_3\text{-Csp}^3\text{-H})$, the best results were obtained by using ω B97X functional, followed by PBE0. For $d(Z_3\text{-Nsp}^3\text{-H})$, B3LYP followed by ω B97X and PWLDA had the best results. The best water $d(\text{O-H})$ distances were obtained by using PBE0 and ω B97X functionals. Regarding the basis set choice, for the best agreement between obtained bond lengths and neutron defaults, triple-zeta basis sets should be used. The best $wR(F^2)$ values were obtained by PWLDA functional with double-zeta basis sets and PBE0 with triple-zeta basis sets.

Conclusions

Compared to the HAR using higher quality data, the decrease of residuals and standard deviations of derived parameters was less pronounced. Although hybrid DFT functionals (PBE0, ω B97X) still performed well, there were surprisingly good results for some parameters obtained by using PWLDA functional. Non-empirical (PBE, PBE0) functionals usually outperform empirical (BLYP, B3LYP) ones.

Acknowledgement

This work was supported by the Operation Program of Integrated Infrastructure for the project, UpScale of Comenius University Capacities and Competence in Research, Development and Innovation, ITMS2014+: 313021BUZ3, co-financed by the European Regional Development Fund.

References

- [1] Hansen, N. K.; Coppens, P. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34* (6), 909–921.
- [2] Domagała, S.; Fournier, B.; Liebschner, D.; Guillot, B.; Jelsch, C. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2012**, *68* (3), 337–351.
- [3] Dittrich, B.; Weber, M.; Kalinowski, R.; Grabowsky, S.; Hübschle, C. B.; Luger, P. *Acta Crystallogr. B* **2009**, *65* (Pt 6), 749–756.
- [4] Jha, K. K.; Gruza, B.; Sypko, A.; Kumar, P.; Chodkiewicz, M. L.; Dominiak, P. M. *J. Chem. Inf. Model.* **2022**, *62* (16), 3752–3765.
- [5] Hathwar, V. R.; Thakur, T. S.; Guru Row, T. N.; Desiraju, G. R. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (2), 616–623.
- [6] Flack, H. D.; Bernardinelli, G. *Chirality* **2008**, *55* (May 2008), 681–690.
- [7] Chodkiewicz, M. L.; Woźnińska, M.; Woźniak, K. *IUCrJ* **2020**, *7*, 1199–1215.
- [8] Bourhis, L. J.; Dolomanov, O. V.; Gildea, R. J.; Howard, J. a. K.; Puschmann, H. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, *71* (1), 59–75.
- [9] Kleemiss, F.; Dolomanov, O. V.; Bodensteiner, M.; Peyerimhoff, N.; Midgley, L.; Bourhis, L. J.; Genoni, A.; Malaspina, L. A.; Jayatilaka, D.; Spencer, J. L.; White, F.; Grundkötter-Stock, B.; Steinhauer, S.; Lentz, D.; Puschmann, H.; Grabowsky, S. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (5), 1675–1692.
- [10] Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2022**, *12* (5), 1–15.
- [11] Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (42), 10439–10452.
- [12] Plevová, K.; Kisszékelyi, P.; Vargová, D.; Andrejčák, S.; Tóth, V.; Fertál, L.; Rakovský, E.; Filo, J.; Šebesta, R. *Chem. - A Eur. J.* **2021**, *27* (62), 15501–15507.
- [13] Peňaška, T.; Modrocká, V.; Stankoviánka, K.; Mečiarová, M.; Rakovský, E.; Šebesta, R. *ChemSusChem* **2022**, *15* (7), e202200028.
- [14] Chrappová, J.; Pateda, Y. R.; Rakovský, E. *J. Chem. Crystallogr.* **2022**. <https://doi.org/10.1007/s10870-022-00961-1>.
- [15] Allen, F. H.; Bruno, I. J. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2010**, *66* (3), 380–386.

Vliv ne vazebných interakcí na strukturu a magnetické vlastnosti Co(II) jedno-iontových molekulových magnetů

Petr Přecechtěl

Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, 17. listopadu 1192/12

petr.precechtel01@upol.cz

Potenciálními kandidáty k dosažení zvýšení hustoty paměťových médií na malém fyzickém objemu mohou být jedno-iontové magnety (SIMs – Single Ion Magnets). Místo magnetické domény tvořené až 10^{12} atomy, ionty či molekulami, by každá magneticky aktivní molekula figurovala jako nosič informace. SIMs jsou jednojaderné komplexy, kde je centrálním atomem (dále CA) přechodný či vnitřně přechodný kov s nepárovými elektrony. SIMs vykazují pomalou relaxaci magnetizace mezi dvěma kvantovými stavy, které jsou odděleny magnetickou bariérou U_{eff} . Ta je popsána jako $U_{eff} = S^2 \cdot |D|$ pro celočíselné systémy a $U_{eff} = (S^2 - 1/4) \cdot |D|$ pro neceločíselné systémy, kde S je spin základního stavu a D je axiální parametr magnetické anizotropie.

Obecně platí, že komplexy Co(II) s koordinačním číslem 4 (dále KČ 4) vykazují zajímavé magnetické vlastnosti.^[1] U těchto Co(II) SIMs hraje významnou roli tzv. *elongation effect* ϵ , který je roven podílu tupých a ostrých úhlů mezi CA a ligandy a udává axiální prodloužení tetraedru. U tohoto efektu je patrná korelace s magnetickou anizotropií, kdy vyšší hodnota ϵ je přímo úměrná vyššímu parametru D , jelikož je schopen efektivněji přecházet mezi základním a excitovaným stavem.^[2]

Nižší chemická stabilita tetrakoordinovaných Co(II) komplexů je limitujícím faktorem při depozicích těchto komplexů na povrchy, ať již sublimační či mokrou cestou.^[3,4] Proto byly připraveny formálně tetrakoordinované komplexy s poměrně vysokým ϵ a nekovalentními interakcemi mezi pyridinovým atomem dusíku (dále N_{py}) a CA, u kterých by ne vazebná interakce mohla vést k vyšší chemické stabilitě. Obecný vzorec těchto komplexů je $[Co(5Xsal-6Rpy)_2]$. Jako ligand zde vystupují bidentátní Schiffovy báze (5Xsal-6Rpy) vzniklé kondenzací různě substituovaných salicylaldehydů v poloze 5 a 2-aminopyridinů substituovaných v poloze 6.

Cílem práce bylo zjistit, jestli tyto ne vazebné interakce mohou zvyšovat stabilitu komplexů, či dokonce ovlivňovat jejich magnetické vlastnosti. Byly pozorovány tři různé orientace ligandu vzhledem k CA, kdy byly buď oba N_{py} natočeny ven (KČ 4), oba směrem k CA (KČ 4 + 2) nebo každý jiným směrem (KČ 4 + 1).

Komplexy byly připraveny metodou *in situ* anebo dvoukrokovou syntézou, kdy byl nejprve izolován čistý ligand a od něj byla následně připravena čistá koordinační sloučenina. Dvoukroková syntéza byla použita v případech, kdy byla koordinační sloučenina připravena metodou *in situ* znečištěná ligandem nebo jeho prekurzory.

In situ postup: V 10 ml methanolu byl rozpuštěn derivát salicylaldehydu (0.8 mmol) a derivát 2-aminopyridinu (0.8 mmol). Poté byl přidán $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.4 mmol) a následně i triethylamin (0.8 mmol). Roztok byl za stálého míchání ohříván k teplotě varu pod zpětným chladičem po dobu 1 hodiny. Následně byl zfiltrován a ponechán krystalizovat pomalou difúzí diethyletheru za snížené teploty. Po několika dnech byly izolovány krystaly vhodné k rentgenové analýze na monokrystalu.

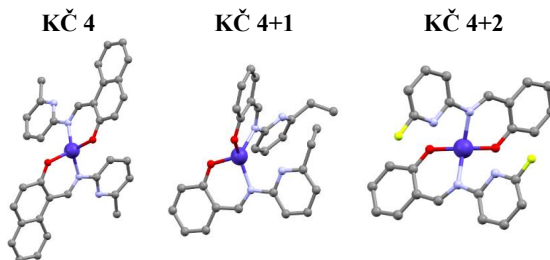
Dvoukrokový postup: V 10 ml methanolu byl rozpuštěn derivát salicylaldehydu (0.8 mmol) a derivát 2-aminopyridinu (0.8 mmol) a následně 30 minut zahříván za stálého míchání pod zpětným chladičem. Poté byl zahuštěn ohřevem a následně byl ligand vysrážen ochlazením roztoku. Nakonec byl ligand izolován odsátím na fritě a promyt studeným methanolem. Poté byl ligand (100 mmol) ponechán reagovat v 10 ml methanolu s $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.4 mmol) a triethylaminem (0.8 mmol). Zbylé kroky byly provedeny totožně jako v předchozím bodu.

Struktúra získaných komplexů byla určena rentgenovou difrakční analýzou na monokrystalu (XtaLAB Synergy-i, Photon-Jet-*i* (Cu, K_{α}), Rigaku). Čistota byla ověřena práškovou difrakční analýzou (MiniFlex600 (Cu, K_{α}), Rigaku), infračervenou spektroskopií (FT-IR-4700, Jasco) a elementární analýzou (Flash 2000 CHNS, Thermo Scientific). Magnetické vlastnosti byly studovány pomocí magnetometrie (MPMS SQUID 3, Quatum design Inc.) a také teoreticky kvantově-chemickými výpočty. Ligandy byly charakterizovány NMR spektroskopií (400 MHz NMR, Varian), infračervenou spektroskopií a elementární analýzou.

U 22 komplexů byla zjištěna struktura rentgenovou difrakcí na monokrystalu, přičemž v dostatečném množství a dostatečné čistotě (dle práškové difrakční analýzy) bylo zatím připraveno 10 vzorků. Hlavním problémem při izolaci čistých produktů bylo znečištění nezreagovanými ligandy nebo jejich prekurzory. Dále byla pro 4 vybrané látky provedena magneto-chemická měření ve střídavém magnetickém poli, podle kterých tyto látky vykazují pomalou relaxaci magnetizace v externím magnetickém poli. Rovněž byly na základě experimentálně získaných strukturálních dat provedeny DFT a CASSCF/NEVPT2 výpočty a byla hledána korelace mezi strukturálními parametry a vypočítaným parametrem D , popř. porovnán s experimentálními hodnotami D . Rovněž bylo studováno, zda mezi $\text{Co}\cdots\text{N}_{\text{py}}$ je přítomna ne vazebná interakce za pomoci DFT a QT-AIM (Quantum Theory of Atoms In Molecules) výpočtů. Dále byla u tří látek s různým natočením N_{py} měřena termická analýza k porovnání stability jednotlivých typů komplexů.

Tabulka 1: Vybrané strukturální parametry pro různé orientace N_{py} . Legenda: T_d - tetraedr, C_{2v} - houpačka (značení programu Shape^{15,6}); d - vzdálenost

	$K\check{C} = 4$	$K\check{C} = 4 + 1$	$K\check{C} = 4 + 2$
T_d	1,742	1,747–1,997	2,425–10,97
C_{2v}	7,806	6,665–7,059	3,905–6,966
ϵ	1,237	1,227–1,240	1,249–1,291
$d(\text{Co}\cdots\text{N}_{\text{py}})$ [Å]	-	2,666–2,737	2,614–2,816



Byla připravena široká škála komplexů se složením $[\text{Co}(5\text{Xsal}-6\text{Rpy})_2]$. Čtyři komplexy vykazovaly polem indukované chování SMM. Byl pozorován trend, kdy zvyšující se počet atomů N_{py} orientovaných vůči atomu Co, vedl k vyšší distorzi od ideálního tetraedru a nižší distorzi od ideálního tvaru houpačky. S tímto trendem bylo pozorováno zvýšení parametru ϵ .

Poděkování

Poděkování patří Mgr. Ondřeji Františku Fellnerovi za vedení práce a provedení teoretických výpočtů. Děkuji rovněž Ing. Ivanu Nemcovi Ph.D. za krystalografická měření na monokrystalu, teoretické výpočty a interpretaci magnetických dat, doc. Ing. Ivanu Šalitrašovi Ph.D. za měření a interpretaci magnetických dat, doc. Mgr. Pavlu Štarhovi Ph.D. za měření termické analýzy a paní Richterové za měření elementární analýzy.

Literatura

- [1] Frost J. M.; Harriman K. L. M.; Murugesu M. *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 2470
- [2] Ziegenbalg S.; Hornig D.; Görls H.; Plass W.; *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 8, 4047–4058
- [3] J. Hrubý, D. Dvořák, L. Squillantini, M. Mannini, J. van Slageren, R. Herchel, I. Nemeč and P. Neugebauer, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 11697
- [4] Hrubý, J.; Vavrečková, Š.; Masaryk, L.; Sojka, A.; Navarro-Giraldo, J.; Bartoš, M.; Herchel, R.; Moncol, J.; Nemeč, I.; Neugebauer, P.; *Molecules* **2020**, 25, 5021
- [5] Alvarez, S. Polyhedra in (Inorganic) Chemistry. *Dalton Trans.* **2005**, 2209–2233.
- [6] *SHAPE, Version 2.1*; University of Barcelona: Barcelona, Spain, **2013**

Elektrochemicky pripravený TiO₂ nanoprášek jako efektivní fotokatalyzátor

**Adéla Šlachtová¹, Marcel Šihor¹, Viktoriia Liapun², Guru Karthikeyan
Thirunavukkarasu², Martin Motola², Olivier Monfort²**

*¹Institut Enviromentálných technológií, CEET, VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu
15, 708 00 Ostrava, Česká republika*

*²Laboratoř fotoaktivních materiálů, Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta,
Univerzita Komenského v Bratislavě, Ilkovičova 6, Mlynská Dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská
republika*

adela.slachtova@vsb.cz

Úvod

V posledních letech dochází k čím dál většímu výskytu kontaminantů v různých vodních tocích. Mezi kontaminanty, které jsou přítomné, se nejčastěji řadí přípravky osobní hygieny a léčiva, mezi které se řadí i kofein. Kofein (1,3,7-trimethylxanthin), je přírodní alkaloid, který se vyskytuje v řadě rostlin. Kofein se přirozeně vyskytuje v přibližně 60 rostlinných druzích a je velmi používaným stimulantem obsaženým v kávě, čaji, kofeinových nápojích a také ve farmaceutických produktech [1, 2], který byl identifikován v různém vodním prostředí [3].

Mezi nejvíce využívaný materiál v oblasti fotokatalýzy se řadí v posledních letech oxid titaničitý (TiO₂). Tento materiál je využíván díky svým nízkým finančním nákladům na přípravu, silným oxidačním vlastnostem, netoxicitou a chemické stabilitě [4, 5].

Experimentální část

V tomto příspěvku byly zkoumány fotokatalytické vlastnosti TiO₂ připraveného anodickou oxidací. Takto připravený materiál následně sloužil jako fotokatalyzátor pro degradaci roztoku kofeinu (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Německo). Elektrody pro zmíněnou metodu byly z titanové folie o rozměrech (Sigma-Aldrich Darmstadt, Německo, čistota 99,7 %, tloušťka 0,127 mm). Roztok elektrolytu byl složen ze Síranu sodného a Fluoridu amonného (Centralchem, Bratislava, Slovensko) v určitém molárním poměru. Připravený materiál byl následně kalcinován při teplotách 100–1000 °C v muflové peci. Následné fotokatalytické testování probíhalo na intenzivně míchaném reaktoru, kdy jako názorný polutant sloužil zmíněný roztok kofeinu o dvou různých koncentracích (5 ppm a 10 ppm). Degradace kofeinu byla následně zjištěna pomocí UV-VIS spektrometru (Jasco V530, Kyoto, Japonsko) v rozpětí vlnových délek 200–400 nm.

Výsledky

Materiál, připravený metodou anodické oxidace a následné kalcinace při teplotě 400 °C vykazoval nejúčinnější odbourání roztoku kofeinu o koncentraci 5 ppm. Při této teplotě byl kofein zcela zdegradován.

Záver

Hlavním cílem bylo vyvinout účinný materiál pro degradaci názorného polutantu, kterým byl roztok kofeinu o koncentraci 5 ppm. Fotokatalýza byla studována pro materiál připravený anodickou oxidací, který byl následně kalcinován při teplotách 100-1000 °C. Výsledky fotokatalytického testování prokázaly nejlepší degradační účinky pro materiál, který byl kalcinován při teplotě 400 °C. Při této teplotě byl kofein odbourán zcela.

PodĎakování

Tento práce vznikla za podpory projektu Věda bez hranic MŠMT ČR č. CZ.02.2.69/0.0/0.018_053/0016985.

Literatura

1. Buerge, I.J., et al., *Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(4): p. 691-700.
2. Palo, A.K. and R.C. Choudhury, *Modulation of methotrexate-induced cytogenotoxicity in mouse spermatogonia and its transmission in the male germline by caffeine*. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2006. **21**(3): p. 254-259.
3. Sauve, S., et al., *Fecal coliforms, caffeine and carbamazepine in stormwater collection systems in a large urban area*. Chemosphere, 2012. **86**(2): p. 118-123.
4. Ali, T., et al., *Synthesis of Graphite Doped TiO₂ Nanotubes, and Their Structural, Electronic, and Photocatalytic Characterization*. Electronic Materials Letters, 2022. **18**(1): p. 69-78.
5. Chen, C., et al., *Improved conversion efficiency of CdS quantum dot-sensitized TiO₂ nanotube-arrays using CuInS₂ as a co-sensitizer and an energy barrier layer*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(41): p. 16430-16435.

Oktatopické karboxyláto ligandy v zlúčeninách typu MOF

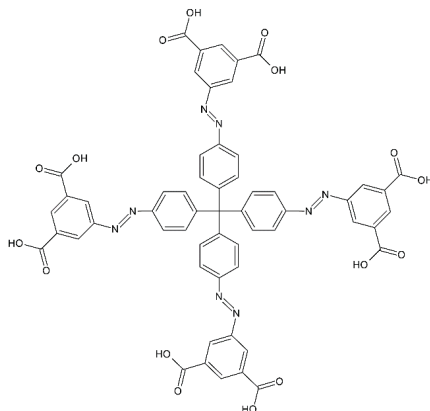
Nikola Vargová^{1*}, Nikolas Király¹, Miroslav Almáši¹

¹*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ,
Moyzesova 11, 041 54 Košice*

**nikola.vargova2@student.upjs.sk*

Metal-organic frameworks (MOF) je možné opísať ako hybridné pórovité koordinačné polyméry skonštruované z organickej a anorganickej zložky, ktoré vznikajú koordináciou iónov kovov alebo kovových klastrov s organickými ligandami v priebehu solvotermálnych, elektrochemických alebo mechanochemických procesov.¹ Tieto zlúčeniny vynikajú vo viacerých fyzikálno-chemických vlastnostiach ako veľký špecifický povrch, vysoká pórovitosť a variabilná veľkosť pórov vďaka čomu, sú využiteľné v rôznych aplikačných oblastiach. Ich aplikácia sa sústreďuje hlavne na oblasť uskladňovania a separácie plynov, heterogénnu katalýzu, magnetizmus, senzoriku, biomedicínu a uskladňovanie energie.²

Cieľom práce bol návrh reakčnej schémy a následná realizácia syntézy objemného oktatopického karboxyláto ligandu, ktorý by bol vhodný ako konštrukčný materiál na tvorbu zlúčenín typu MOF. Konkrétne sme zvolili rozmernú oktatopickú kyselinu s centrálnou tetraédrickou metántetrabenzoovou jednotkou. Štvorkrokovou organickou syntézou bola nasynetizovaná kyselina H₈MOA, metántetrayltetrakis(benzén-4,1-diyl)tetrakis(aza)tetrakis(metán-1-yl-1-ylidén)tetraizoftálová (Obr.1). Štruktúra nasynetizovanej kyseliny bola potvrdená elementárnou analýzou, infračervenou spektroskopiou a ¹H, ¹³C nukleárnou magnetickou rezonanciou. Po charakterizácii pripravenej organickej časti nasledovala syntéza koordinačných polymérov s využitím MOA⁸⁻ ligandu a iónov kovov, pričom sa prednostne využívali ióny kovov v oxidačnom stave 2+ (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺) v kombinácii s jedno-, dvoj- alebo trojzložkovou zmesou rozpúšťadiel za autogénnych podmienok. Vykonalo sa viac ako 200 syntéz a úspešne sa nám podarilo nasynetizovať polyméry chemického zloženia {[M₄(MOA)]·xDMF·yH₂O}_n (M = Sr²⁺, Zn²⁺), ktoré boli charakterizované dostupnými fyzikálno-chemickými metódami. Infračervená spektroskopia potvrdila prítomnosť rozpúšťadiel v systéme pórov ako aj prítomnosť objemnej oktatopickej jednotky. Termická analýza dokázala odstraňovanie molekúl rozpúšťadiel z pórovitej mriežky a tepelnú stabilitu zlúčenín do 300 °C. Komplex {[Sr₄(MOA)]·3DMF·10H₂O}_n bol podrobený aj adsorpčným meraniam argónu pri kryogénnych podmienkach a adsorpčným meraniam oxidu uhličitého pri teplotách 0 a 20 °C. Bližšie výsledky budú prezentované na konferencii formou prednášky.



Obr. 1 Štruktúra ligandu H₈MOA.

Pod'akovanie

Tento výskum vznikol s podporou grantov VEGA 1/0865/21, APVV VBLT (SK-CZ-RD-21-0068), VVGS-2022-2123.

Literatúra

- [1] Razavi, S. A. A.; Morsali, A. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 399, 213023.
- [2] Long, J.; Seow, J. Y. R.; Skinner, W. S.; Wang, Z. U.; Jiang, H-L. *Mater. Today.* **2019**, 27, 43-68.

Anorganické materiály

Veľkosť častíc vs. vlastnosti „green“ energetických materiálov

Oskár Tomek, Milan Olšovský

Fakulta prírodných vied Univerzity Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica

mr.oskar.tomek@gmail.com

Úvod

Pod pojem energetické materiály zahŕňame všetky skupiny výbušnín, t. j. traskaviny, trhaviny, pyrotechnické zložky a tuhé pohonné hmoty. V našej práci sme sa zamerali na vlastnosti pyrotechnických zložiek, ktoré ako zmesi chemických látok, musia spĺňať čoraz prísnejšie požiadavky chemickej legislatívy, tzv. REACH [1]. Je preto nevyhnutné hľadať náhrady nebezpečných zložiek za ekologicky prijateľné, resp. prichádzať s formuláciami pyrotechnických zložiek, ktoré budú spĺňať aktuálnu legislatívu a budú prijateľné z hľadiska pracovného prostredia a environmentu. Zároveň musia ostať zachované fyzikálne a úžitkové vlastnosti a správna funkčnosť. Jedným z kľúčových parametrov v tomto ohľade je veľkosť častíc, významne vplývajúca na vlastnosti výbušnín a ich funkciu. Cieľom práce bolo zistiť pomocou analýzy funkčných vlastností rozličných frakcií novej kompozície ekologickej pyrotechnickej zložky, ich vplyv na výsledné vlastnosti.

Experimentálna časť

V našej práci sme na ekologickej oneskorovacej pyrotechnickej zložke, v ktorej sme nahradili zlúčeniny olova za ekologicky prijateľné látky, vykonali fyzikálno-chemický rozbor a testovali jej funkčné vlastnosti na rôznych sitových podieloch, aby sme dokázali zužitkovať čo najväčší objem pyrotechnickej zložky. Vzorku pyrotechnickej zložky sme rozfrakcionovali na automatickom sitovacom zariadení RETCH na frakcie, ktoré sú uvedené v tabuľke 1.

Keďže chemické zloženie všetkých vzoriek bolo rovnaké a teda neobsahovali žiadne nebezpečné látky z environmentálneho a bezpečnostného hľadiska, zamerali sme sa na testovanie základných výbušninárskych parametrov frakcií - teplota vzbuchu, rýchlosť horenia a citlivosť na trenie.

Stanovenie teploty vzbuchu prebiehalo zahrievaním vzorky v skúmavke uloženej v elektrickej peči rýchlosťou zahrievania 5 °C/min [2]. Pri dosiahnutí vzbuchu vzorky prístroj graficky zaznamená výchylku na grafe (pík).

Strednú dobu horenia sme merali pomocou automatického záznamového zariadenia (s presnosťou merania na 0,01 s). Pyrotechnickú zložku sme nalisovali do skúšobných puzdiere a následne zapálili elektrickým odporom v skúšobnom zariadení. Pre stanovenie strednej doby horenia sme urobili aritmetický priemer z 5 meraní [3].

Citlivosť na trenie zložky sme stanovovali pomocou špeciálneho trecieho prístroja typu BAM. Skúška fungovala na princípe zisťovania sily záťaž F50 trecieho kolíka, ktorá zodpovedá 50 % pravdepodobnosti aktivácie zážihu výbušniny v priebehu trenia medzi kolíkom a porcelánovými plochami doštičiek [4].

Výsledky a diskusia

Významným parametrom, ktorý vplýva najmä na rýchlosť horenia energetických materiálov, je hodnota pH. Pyrotechnické zložky by nemali obsahovať zložky, ktoré sú kyslé, pretože spôsobujú nepravidelnosti v horení. Preto sme zmerali aj vplyv pyrotechnickej zložky automatickým pH-metrom HANNA. Namerané hodnoty pH boli v intervale 8,4 – 8,8. To sú vyhovujúce hodnoty.

Pri stanovovaní teploty vzbuchu ani jedna frakcia nevzbuchla do 400 °C, čo je pozitívne zistenie, keďže požiadavkou pre daný typ pyrotechnickej zložky je minimálna teplota vzbuchu 250 °C.

Naše namerané hodnoty pre strednú dobu horenia zlože už vykazovali závislosť na veľkosti častíc. So zvyšujúcou sa veľkosťou častíc rástla aj doba horenia, čo je v súhlase s literárnymi poznatkami [5, 6]. Stredná doba horenia pre daný typ zloží je v rozpätí 0,09 – 0,16 s pre „rýchly typ“ pyrotechnickej zlože a 0,16 – 0,24 s pre „pomalý typ“ pyrotechnickej zlože. Preto môžeme konštatovať že z hľadiska doby horenia sú všetky frakcie vhodné pre použitie ako oneskorovacie pyrotechnické zlože, samozrejme závisí na aplikácii. Hodnoty citlivosti na trenie sú rovnaké pre všetky veľkosti častíc (resp. frakcie), takže veľkosť častíc neovplyvňuje tento parameter. Citlivosť je v prvom rade závislá na zložení, a to je v tomto prípade rovnaké vo všetkých frakciách.

Tabuľka 1: Namerané hodnoty fyzikálnych parametrov

Frakcia	Veľkosť častíc (μm)	Teplota vzbuchu (°C)	Doba horenia (s)	Citlivosť na trenie (N)	pH
štandard	---	min. 250	0,09 – 0,24	min. 100	min. 7,5
1	500 <	> 400	0,11	400	8,4
2	400 – 500	> 400	0,17	400	8,8
3	355 – 400	> 400	0,20	400	8,6
4	200 – 355	> 400	0,21	425	8,7
5	100 – 200	> 400	0,21	425	8,8
6	100 >	> 400	0,22	425	8,5

Záver

Na základe nameraných výsledkov možno konštatovať, že novovyvinutá ekologická oneskorovacia pyrotechnická zlož spĺňa nielen požiadavky z hľadiska nariadenia REACH, ale spĺňa aj fyzikálne a funkčné požiadavky, ktoré sú kladené na daný typ zlože. Dokonca je možné využiť všetky frakcie, takže je možné využiť celý objem.

Pod'akovanie

Práca vznikla v rámci projektu *NFP 304010X023 Ekologicky prijateľné energetické materiály spĺňajúce požiadavky REACH*, ktorý bol podporený Európskym fondom regionálneho rozvoja v rámci programu INTERREG V-A SK-CZ.



INTERREG V-A
SLOVENSKÁ REPUBLIKA
ČESKÁ REPUBLIKA



EURÓPSKA ÚNIA
EURÓPSKY FOND
REGIONÁLNEHO ROZVOJA
SPOLOČNE BEZ HRANÍC

Literatúra

- [1] Nariadenie Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 z 18. 12. 2006 o registrácii, hodnotení, autorizácii a obmedzovaní chemikálií (REACH) a o zriadení Európskej chemickej agentúry.
- [2] STANAG 4491, Ed. 1: *Explosives, Thermal Sensitiveness and Explosiveness Tests*.
- [3] Technické podmienky č. TP-VD-565-70 (interný dokument výrobcu).
- [4] STANAG 4487, Ed. 2: *Explosive, Shock Sensitivity Tests*.
- [5] BRINCK, T. (ed.): *Green Energetic Materials*. John Wiley & Sons, 2014. ISBN 978-1-119-94129-3.
- [6] CUMMING A. S. (ed.): *Energetic Materials and Munitions*. Wiley-VCH, 2019. ISBN 978-3-527-34483-3

Optimization of the sintering temperature of ceramic objects prepared by 3D printing

Kseniia Novikova, Peter Veteška, Martina Orlovská

Oddelenie anorganických materiálov, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov

FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava 812 37

novikovakseniia777@gmail.com

Introduction

Production of ceramics using technology Fused Filament Fabrication of Ceramics (FFFC) is an additive manufacturing (AM) method for the production of ceramic bodies with complex shapes. It can be used, for example, in the development of human implants with a complex three-dimensional (3D) internal structure with excellent mechanical properties or complex geometry for functionalized ceramics, such as materials with a positive temperature coefficient of resistance [1, 2].

To date, there are ceramic composite filaments on the market that require special temperature regimes, respectively, use of backfilling materials at temperature processing, which limits the possibilities of domestic production of ceramics by 3D printing.

Experimental part

During the experimental part of the work, we tested two filament compositions, both samples contained 65% by weight of ceramic component based on mullite. Sample "A", served as a reference sample for comparison of sintering temperatures and other process parameters. The normal sintering temperature for these samples is in the range of approximately 1300-1400 °C.

In sample "B", the original sintering additive was replaced by an alternative additive based on recycled glass in order to reduce the firing temperature of the ceramic component. By adding this additive, we expected a decrease in the temperature of the material by about 100-200 °C.

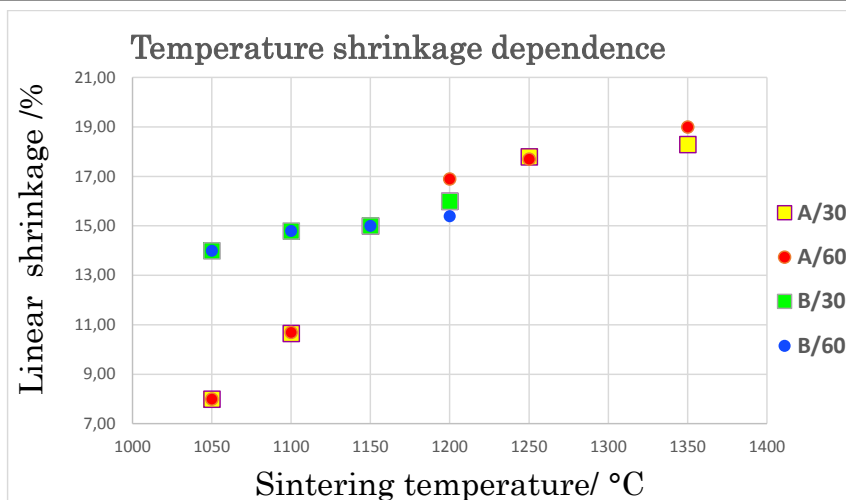
For each filament and fill density level (30 % and 60 %), a total of 7 samples of cylindrical shape with a standard size of 20x5 mm were printed.

Before sintering itself, we made a preliminary test for removing the polymer binder on the Zero series of samples, during which we made sure that this stage would not affect the structure of the sample (there were no errors that could be green body when printing), in connection with which we could proceed to the sintering stage in one step.

Burning our samples at 6 different temperatures to determine the optimum firing temperature. We used the following temperatures for the examination: 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C, 1350 °C (1350 °C is the temperature normally used for firing "A" Samples).

Results and discussion

Samples B were well sintered at temperatures up to 1200 °C with the preservation of the internal structure, like samples A at higher temperatures, they also began to melt at 1250 °C, at 1350 °C they were completely melted.



Picture 1: Dependence of shrinkage on firing temperature

After sintering, we calculated the percentage of shrinkage, the percentage of weight loss for both samples A and B. Sample B could be sintered at a temperature about 100-150 °C lower than the reference sample while maintaining similar shrinkage and weight loss values.

Conclusion

Our material can be printed on a simple 3D printer, the diameter of the nozzle allows you to print products with complex shapes, the sintering temperature allows you to use commonly available pottery furnaces at temperatures up to 1250 °C, which makes 3D ceramics more accessible to hobby users.

Gratitude

This contribution was made with the support of the following projects: the Operational Programme integrated infrastructure for the major project improving University capacities and competences in research, development and innovation - ACCORD, ITMS code: 313021X329, co-financed by the European Regional Development Fund, and the programme to support excellent teams of young researchers STU ADIKOMAT.

Literature

- [1] VETEŠKA, P., Z. HAJDÚCHOVÁ, J. FERANC, K. TOMANOVÁ, J. MILDE, M. KRITIKOS, Ľ. BAČA a M. JANEK. Novel composite filament usable in low-cost 3D printers for fabrication of complex ceramic shapes. *Applied Materials Today* [online]. 2021, 22. ISSN 23529407. Dostupné z: doi:10.1016/j.apmt.2021.100949
- [2] ÖZDEN, İpeknaz, Aljaž IVEKOVIĆ a Andraž KOCJAN. Additive manufacturing of ceramics from thermoplastic feedstocks. *Open Ceramics* [online]. 2021, 6(December 2020). ISSN 26665395. Dostupné z: doi:10.1016/j.oceram.2021.100129

Influence of raster angle in the fabrication of highdensity objects using 3D printing

Shut Biana, Martina Horváth Orlovská

*Department of Inorganic Materials, Institute of Inorganic Chemistry, Technology and Materials
FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava 812 37*

ShutBiana@gmail.com

Additive manufacturing offers several advantages over traditional shaping techniques, such as the ability to produce complex designs with the possibility of creating internal structures, fast prototyping, and freedom of design while minimising waste. These advantages are key enablers for transitioning traditional shaping methods to 3D manufacturing. Of all the 3D printing technologies, the Fused Filament Fabrication (FFF) is considered the most cost-effective and accessible method from the general public point of view. Fused Deposition of Ceramics (FDC) is a modified FFF technology for the production of advanced ceramics using composite filaments containing ceramic powder and a thermoplastic binder. During 3D printing of such composite filament, the polymer matrix acts as both, a carrier and a binder for the ceramic particles [1].

Additive manufacturing (3D printing) has increased the attractiveness of inorganic materials, especially in recent years. Not only does it make it possible to create parts with complex shapes and internal structures that are currently impossible to create by any other process. Still, it is also more economical and faster than producing ceramic parts in the traditional way, especially for its application in industry. The optimization of 3D printing parameters allows reduction of the cost and time of the production itself and its related processes. This is one of the main reasons why studying their influence on the properties of both composite and ceramic materials is a constant subject of research.

One of the most important steps when working on a 3D printer is to find the optimal parameters for printing the source material - the filament. In this work, a composite ceramic filament with a solid loading of 65 wt.% was used. This work dealt with finding suitable printing parameters for avoiding internal voids and pores, specifically using Fused Deposition of Ceramics (FDC) technology. Internal voids negatively affect the bulk density in the case of dense ceramics preparation requirements. This work investigated the influence of printing parameters, such as different orientation of layer deposition during printing (raster angle) or the ratio between the infill and the thickness of the outer shell, on the bulk density of composite objects.

In the first part of the work, the effect of different raster angles on the bulk density of the printed composite cylindrical samples was tested. At the beginning, 4 raster angle orientations were chosen:

- 45/-45°
- 0/60/120°
- 0/45/90°
- 0/30/60/90/120°

Based on the bulk density results and visual inspection of the samples through optical microscopy was concluded that some printing parameters needed to be changed in order to eliminate the cavity problems that arose.

In the second part of the work, the best results from the first part - raster angles 45/-45° and 0/60/120° were therefore selected, and some other printing parameters were changed:

- the parameter determining the overlap percentage between the infill and the outer shell, from 15 % to 20 %,
- the parameter defining the width of the print trace - the width of the printed raster - from 100 % to 120 %,
- and the printing temperature from 200 °C to 205 °C.

When examining these results, it was found that the highest relative density values of 99 % were obtained when using a raster angle of 0/60/120°.

In the third part of the work, the influence of the correlation between the thickness of the outer shell (P) and the infill (I) was investigated. The best result (99 % of the theoretical density) was obtained using a ratio of 1:0 (P:I), i.e. using only the outer shell. The best specimens were then subjected to CT scanning which confirmed the correlation with the results from the bulk density measurements.

By systematically varying the printing parameters and measurements, using Archimedes' method for bulk density analysis and CT scanning, the highest relative density of the prepared composite objects was obtained to be 99 % of the theoretical density with a minimum amount of internal pores. To conclude, using optimized parameters studied in the work, it is possible to prepare highly dense composite objects with comparable properties to those achieved by standard shaping techniques, even when using FFF 3D printing technology.

Acknowledgements

This paper was created thanks to the support of the Operational Programme Integrated infrastructure for the project: Advancing University Capacity and Competence in Research, Development and Innovation ("ACCORD") ITMS2014 +: 313021X329, co-financed by resources of European Regional Development Fund. The authors would also like to thank for financial contribution from the STU Grant scheme for Support of Excellent Teams of Young Researchers ADIKOMAT.

References

- [1] Silitech 27. In: [online]. 2022. ISBN 9788022752190. Available from : http://www.sss.sav.sk/files/Silikatnik_2022-1.pdf#page=8

VLASTNOSTI OXIDOVEJ KERAMIKY NA BÁZE HYDROXYAPATITU PRIPRAVENEJ PRI VYSOKÝCH TEPLOTÁCH PRE BIOMEDICÍNSKE APLIKÁCIE

Roman Fialka* , Marián Janek

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

*roman.fialka@icloud.com

Úvod

V dnešnej dobe existuje približne 1 milión prípadov kostných deformácií ročne, ktoré si pre svoju liečbu vyžadujú kostné štepy. Preto regenerácia kostí pomocou chirurgickej aplikácie štepev vopred pripraveného tvaru vyvoláva vysoký záujem. Biomateriály v tomto výskume zohrávajú dôležitú úlohu, pretože okrem mechanickej stabilizácie regenerujúceho sa tkaniva umožňujú usmernenie jeho rastu do správneho tvaru a štruktúry. Navyše dokážu samy stimulovať a usmerňovať hojenie živého tkaniva aktiváciou špecifických biologických procesov alebo vypúšťaním látok či liekov stimulujúcich jeho rast. Zo všetkých anorganických biomateriálov, najväčšiu pozornosť v oblasti tvrdých tkanív vzbudila biokeramika na báze fosforečnanov vápenatých a to najmä hydroxyapatitu a bioskiel, hlavne pre svoju blízku chemickú podobnosť s minerálnymi fázami ľudských kostí, ktorá zaručuje ich excelentnú biokompatibilitu. [1-3]

Hlavnou úlohou tejto práce bolo zistiť optimálny spôsob prípravy materiálu na báze hydroxyapatitu modifikovaného prídavkom bioskla alebo silikátu a študovať vplyvy týchto modifikácií a vysokoteplotných úprav na výsledný kompozit a jeho chemické vlastnosti pre jeho využitie pri výrobe budúcich biokeramických náhrad s využitím 3D tlače.

Experimentálna časť

Hlavnú prísadu vzoriek tvoril komerčne dostupný práškový hydroxyapatit. Časť vzoriek hydroxyapatitu (HA) bola zmiešaná s práškovými spekaciami prísadami (jednalo sa o práškové biosklo – BG a o práškovú prísadu na báze smektitu – kremičitanu horečnatého). Použité prášky v požadovaných množstvách boli zhomogenizované, vysušené a následne lisované na uniaxiálnom lise, čím sme pripravili sadu tabliet s hmotnosťou ~0,5 g. Pripravené tablety boli zahriate v elevátorovej peci, na teplotu 550 °C na odstránenie spojiva a následne spekané pri konečnej teplote 1300 °C. Vzorky boli udržiavané pri tejto teplote po dobu jednej hodiny, po čom nasledovalo chladenie s porovnaním troch rôznych režimov.

Po spekaní boli tablety analyzované pomocou žiarovej mikroskopie, infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FTIR), röntgenovej práškovej difrakčnej analýzy (PXRD) a energeticky disperznej röntgenovej spektroskopie (EDX). Zároveň bola študovaná mikroštruktúra vzoriek pomocou optického a skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM), pričom boli určené aj zmeny v objemovej hmotnosti (OH) vzniknutého materiálu Archimedovou metódou.

Výsledky a diskusia

Z výsledkov FTIR spektroskopie bolo možné sledovať vplyv teploty na dehydroxyláciu čistého hydroxyapatitu a vznik oxyhydroxyapatitu. V súlade s výsledkami uverejnenými v

dostupnej literatúre bolo potvrdené, že biosklo kombinované s hydroxyapatitom pri zvolenej teplote kryštalizuje za vzniku minerálu komebitu. [4]

Z výsledkov merania objemových hmotností pred a po spekaní, boli zistené relatívne vyššie hodnoty OH pre vzorky obsahujúce prídavok silikátu, pričom tieto hodnoty prakticky nezáviseli od množstva overovaného prídavku. Zhutňovanie štruktúry potvrdila aj SEM analýza, ktorá ukázala, že materiál po spekaní nedosahuje vysokú pórovitosť. Nepriaznivý efekt na mechanické vlastnosti môžu mať trhliny odhalené v materiáloch obsahujúcich biosklo, ale ich tvorba bola potlačená optimalizovaným režimom chladenia vzoriek po spekaní.

Vplyv spekacích prísad na morfológiu a chemické zloženie, študované SEM analýzou aj EDX analýzou, potvrdilo difúziu prvkov zo spekacieho prídavku do zŕn HA. V kompozite obsahujúcom biosklo, bola matrica vytvorená z vápnika a fosforu tvoriaceho β -TCP, pričom kremík z bioskla tvoril oblasti s oddelenými zrnami. Pri vzorkách s prídavkom silikátov, bol pozorovaný nadbytok kremíka a jasne oddelené oblasti pôvodného hydroxyapatitu. Zároveň bola dokázaná difúzia prvkov ako sodíka a v menšej miere aj horčíka z použitej spekacej prísady. XRD analýzou bolo dokázané, že čistý hydroxyapatit sa pri teplotách dosahujúcich 1300 °C nepremieňal na čistý β -Trikalcium fosfát, avšak zmes obsahujúca 30 % bioskla dokázala posunúť rovnováhu v prospech jeho tvorby.

Záver

Výsledky ukázali vplyv prídavku bioskla a silikátu na mikroštruktúru a dokázali difúziu niektorých prvkov z prídavanej fázy do štruktúry hydroxyapatitu, spojenú so zmenou vlastností hydroxyapatitu. Bol ukázaný vplyv prídavku bioskla na posun rovnováh v prospech tvorby β -Trikalcium fosfátu. Navyše bol nájdený režim chladenia spekaných vzoriek, ktorý zabránil vzniku pozorovateľných trhlín a mikrotrhlín po spekaní týchto keramických kompozitných materiálov.

PodĎakovanie

Touto cestou by som sa chcel poďakovať pracovníkom Oddelenia anorganických materiálov FChPT STU a Ing. K. Tomanovej, PhD. a Mgr. M. Matejdesovi, PhD. za ich pomoc pri meraniach SEM, EDX a PXRD spojené s touto prácou. Zároveň ďakujeme finančnej podpore projektom VEGA 1/0342/21 a APVV-21-0173.

Literatúra

- [1] WANG, Y. et al., 2018. Electrospun nanosilicates-based organic/inorganic nanofibers for potential bone tissue engineering. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 172, pp.90-97
- [2] PITJAMIT, S. & NAKKIEW, W., 2021. Fatigue Analysis Model for Applying Bioglass-Hydroxyapatite Biocomposite LCP Bone Fixation Plates to Fix Humeral Shaft Fractures. *Chiang Mai Journal of Science*, 48(1), pp.231-251.
- [3] BELLUCCI, D. et al., 2013. A new hydroxyapatite-based biocomposite for bone replacement. *Materials Science and Engineering: C*, 33(3), pp.1091-1101.
- [4] CHEN, Q.Z. et al., 2010. A new sol-gel process for producing Na₂O-containing bioactive glass ceramics. *Acta biomaterialia*, 6(10), pp.4143-4153.

Mechano-chemická syntéza práškov

Erik Znášik¹, Marián Matejdes², Peter Veteška¹

¹Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava

²Ústav anorganickej chémie SAV, v. v. i., Dúbravská cesta 9, 845 36, Bratislava 45

xznasik@stuba.sk

Úvod

Zirkoničitany lantanoidov sú látky s mnohými pomerne vzácnymi vlastnosťami. Jedná sa najmä o vlastnosti ako sú nízka tepelná vodivosť, vysoká iónová vodivosť a fázová stálosť. Tieto vlastnosti sú nevyhnutné pre materiály ktoré nachádzajú využitie vo forme tepelných bariérových povlakov Tepelné bariérové povlaky (thermal barrier coatings, TBC) sa v súčasnosti používajú v moderných plynových turbínach a naftových motoroch na zabezpečenie tepelnej izolácie voči horúcim plynom s cieľom predĺženia ich životnosti a zvýšenia účinnosti [1]. Jedným z cieľov práce je pripraviť zirkoničitan vhodný na použitie vo forme TBC, ktorý bude mať up-konverzné vlastnosti. Schopnosť luminiscencie materiálu umožňuje monitorovanie procesu delaminácie (jav pri ktorom dochádza k rozpadu na tenšie vrstvy) [2-7]. Zirkoničitany sa dajú pripraviť rôznymi spôsobmi, v tejto práci sa sústreďujeme na prípravu mechano-syntetickou metódou pričom jedným z cieľov bolo overenie prípravy prostredníctvom suchého a mokrého postupu.

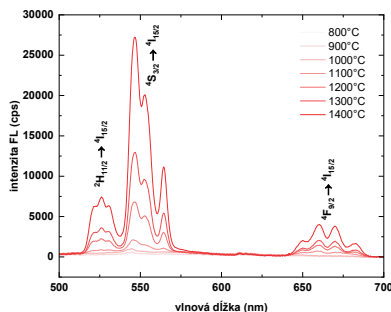
Experimentálna časť

Táto práca sa venuje príprave zirkoničitanu s nominálnym zložením $\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_{2}\text{O}_7$. Prípravu tohto zirkoničitanu dosiahneme dopovaním $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ iónov za cieľom vzniku pridaných vlastností, v tomto prípade to budú up-konverzné vlastnosti látky. Materiál sa pripravoval pomocou tzv. mechanickej syntézy, kedy sa využil vysoko energetický guľový mlyn Emax (Retsch GmbH, Nemecko). Vzorky boli pripravené dvoma spôsobmi: suchou cestou teda bez prítomnosti akéhokoľvek kvapalného média a mokrou cestou kedy sa ako kvapalným médium použil etanol. Pripravené prášky sme následne podrobili teplotnému spracovaniu pri teplotách 800 – 1400 °C s výdržou 1h. Čistotu východiskových látok a rozdiel medzi suchým a mokrou postupom sme zisťovali pomocou RTG merania pričom porovnanie vzniknutých práškov sa uskutočnilo aj analýzou pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM). Prostredníctvom vysoko teplotného RTG in-situ merania bolo umožnené dôsledne preskúmať fázové transformácie odohrávajúce sa v rozmedzí teplôt od 25 do 1400 °C. Pomocou emisných meraní fotoluminiscencie sa zistil vplyv teploty kalcinácie na up-konverzné vlastnosti pripravovaných materiálov

Výsledky a diskusia

Röntgenovou difrakčnou analýzou vzoriek sa podarilo preukázať prítomnosť výsledného produktu iba v prípade vzoriek pripravených suchým postupom. Ako vhodný čas mletia sa javí 120 minút čím sa dosiahne, že v materiáli sa nachádza len jedna fáza a to požadovaný zirkoničitan. Pomocou HT XRD sa zistilo, že pre vzorku po 120 minútovom mletí sa pyrochlórová štruktúra začína tvoriť pri 1100 °C. Up-konverzné vlastnosti boli výrazne ovplyvnené teplotou kalcinácie vzoriek po mletí. Ukázalo sa, že intenzita emisie dopantov je výrazne vyššia ak sú zakomponované v pyrochlórovej štruktúre dominujúcej pri teplotách vyšších ako 1100 °C. Tento jav možno vidieť aj v grafe na obrázku 1 kedy pri 1100 °C dochádza najprv k miernemu nárastu intenzít, následne

s ďalším zvyšovaním teploty kalcinácie intenzita rastie so značnou mierou. Vďaka nameraným výsledkom sa ako ideálna príprava zirkoničitanu s up-konverznými vlastnosťami, vhodného pre TBC aplikáciu, javí mletie za sucha po dobu 120 minút a následná kalcinácia pri 1400 °C.



Obrázok 1: Zmena intenzity fluorescence vzhľadom k teplote kalcinácie

Záver

V tejto práci sa podarilo pripraviť $\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$ mechano-syntézou a poukázať tak na jednoduchosť a efektivitu mechano-syntetickej metódy pri príprave práškov v gramových množstvách s up-konverznými vlastnosťami vhodnej pre prípravu podobných materiálov.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou s podporou projektov: Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre veľký projekt Zlepšenie univerzitných kapacít a kompetencií vo výskume, vývoji a inováciách - ACCORD, kód ITMS: 313021X329, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja, a Programu na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov STU ADIKOMAT ako i projektov APVV-21-0173 a VEGA 1/0342/21.

Literatúra

- [1] Clarke, D. R.; Phillpot, S. R. Thermal Barrier Coating Materials. *Mater. Today* 2005, 8 (6), 22–29.
- [2] Darolia, R. Thermal Barrier Coatings Technology: Critical Review, Progress Update, Remaining Challenges and Prospects. *Int. Mater. Rev.* 2013, 58 (6), 315–348.
- [3] Gleeson, B. Thermal Barrier Coatings for Aeroengine Applications. *J. Propuls. Power* 2006, 22 (2), 375–383.
- [4] Vaßen, R.; Kagawa, Y.; Subramanian, R.; Zombo, P.; Zhu, D. Testing and Evaluation of Thermal-Barrier Coatings. *MRS Bull.* 2012, 37 (10), 911–916.
- [5] Clarke, D. R.; Oechsner, M.; Pature, N. P. Thermal-Barrier Coatings for More Efficient Gas-Turbine Engines. *MRS Bull.* 2012, 37 (10), 891–898.
- [6] Vassen, R.; Stuke, A.; Stöver, D. Recent Developments in the Field of Thermal Barrier Coatings. *J. Therm. Spray Technol.* 2009, 18 (2), 181–186.
- [7] Eldridge, J. I.; Bencic, T. J.; Spuckler, C. M.; Singh, J.; Wolfe, D. E. Delamination-Indicating Thermal Barrier Coatings Using YSZ:Eu Sublayers. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006, 89 (10), 3246–3251.

Optimization of the standard procedure for the determination of liquid water permeability for samples surface-treated using a lithium silicate solution

Vladislav Cába¹, Lukáš Kalina¹, Josef Fládr²

¹Faculty of Chemistry, Brno University of Technology

²Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague

vladislav.caba@vut.cz

Introduction

In recent decades, the possibility of using concrete surface treatments has been intensively studied. In this direction, treatment using silicate solutions is becoming more and more popular. The main reason is to prevent damage to concrete exposed to extreme conditions. Sodium, potassium and lithium silicates are mainly used. Nowadays, the share of produced lithium silicates intended for surface treatment of concrete is increasing significantly at the expense of sodium or potassium [1,2].

One of the main parameters according to which lithium silicates can be compared as surface treatments is water absorption according to EN 1062-3 "Paints and varnishes – Coating materials and systems of exterior masonry and concrete – Part 3: determination of liquid water permeability". However, it was necessary to modify the procedure from this standard to emphasize all the differences between the individual coating recipes. Therefore, the goal was to optimize this procedure.

Materials and methods

In the first step, the intention was to optimize the preparation process of the samples for this test, so that the test specimens have the greatest possible porosity and thus absorb the greatest possible amount of water during the test. The tests were carried out on test specimens with dimensions of 40×40×160 mm made of cement paste or mortar. Accelerated aging of these test samples was chosen for good repeatability and faster test preparation. After preparing the mixture, the samples were left in the mold at laboratory temperature for 24 hours. This was followed by demolding and wrapping the samples in foil to ensure autogenous conditions, or instead of autogenous conditions, the test specimens were transferred to water, where they were left at 40 °C for 3 days. The samples were taken out of the foil or water storage and left at 40 °C for 24 hours, and in the last step, before the surface treatment, the specimens were allowed to temper at room temperature for 24 hours.

When choosing the mixture for the test specimens, several options were explored to ensure the greatest porosity. First, cement pastes prepared from CEM I 42.5 R (Mokrá cement plant, HeidelbergCement Group, Czech Republic) were tested. Furthermore, cement mortar from same cement was used. The samples are then completely immersed in the prepared coating. Both the soaking time of lithium silicate solutions and subsequently the curing time were tested. Tested soaking times were 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 10 min and 24 hours. Tested curing times were from 1 day to 1 week. Since the measurement of water absorption directly depends not only on the surface treatment, but also on the test sample itself, all samples were prepared in series of three species and three references were prepared for them. The reference samples underwent the same process as the samples except for the surface treatment with lithium silicate.

The water absorption test itself takes place for 24 hours. Samples and references are immersed in water. They are weighed in time intervals of 10 min, 30 min, 60 min, 2 h, 3 h, 6 h and 24 h. From

the weighed values, the amount of water soaked into the samples is obtained as a function of time. These data were then corrected using reference samples.

Conclusion

Using the measured data, the initial method was adjusted so that the test samples showed the greatest possible porosity and thus the greatest increase in weight during the water absorption test. Cement mortar from CEM I 42.5 R proved to be the most effective mixture for the preparation of test specimens according to the EN 196-1 standard. In accelerated aging of the test bodies, aging in water for 3 days after demolding gave the best results. The most effective times for application and subsequent drying of the lithium silicate coating were 24 hours of application and 7 days of curing.

Acknowledgment

This outcome was achieved with financial support within the project: GA22-04828S “Advanced lithium silicate sealers: on the way to sustainable building materials”.

Literature

- [1] Pan, X., et al., A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms. *Constr. Build. Mater.*, 2017. 132, 578-590.
- [2] Song, Z., et al., Experimental exploration of the waterproofing mechanism of inorganic sodium silicate-based concrete sealers. *Constr. Build. Mater.*, 2016. 104, 276-283.

Possibilities of using brick waste

Palovčík Jakub, Opravil Tomáš, Šoukal František

Brno University of Technology, Faculty of chemistry, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

xcpalovcik@fch.vut.cz

The use of fired bricks became more widespread during the Industrial Revolution (18th and 19th centuries). With the development of agglomerations, there was a shortage of building stone, which was replaced by bricks. Currently, high demands are placed on the accuracy and speed of masonry. For this reason, at the end of production, the bricks are ground to exact dimensions. This results in the creation of a specific type of waste from the production of precision bricks. This fine fraction of brick waste is either partially reprocessed or landfilled. It should be noted that this brick dust has undergone all the operations known from the brick production process, including drying and firing. The motivation for eliminating or using this waste is therefore both economically and ecologically motivated, because the energy spent on production, especially drying (up to $6,300 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) and firing (up to $2,100 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) is considerable and irreversibly invested [1]. These brick wastes are advantageous for processing mainly because they are not contaminated with other building materials, such as plaster, concrete, wood or insulating material residues [2]. Due to their natural origin and production process, brick are rich in terms of mineral phases content and porous, resulting in an water absorbency of up to 20 wt. % [2].

This work deals with possibilities of the brick-grind-dust application as a precursor for hydrothermal synthesis under different conditions. The basic idea was to investigate the reaction possibilities of the phases that occur during the reaction of brick recycle in the alkaline environment of calcium hydroxide under hydrothermal conditions. The goal of the synthesis was to prepare the tobermorite and to investigate the possibilities of influencing the synthesis by external conditions, but also by the composition of the mixture and by the origin of the recycled brick. The tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) is one of the basic mineralogical phase occurring in autoclaved aerated concrete and other naturally occurring mineral [3]. Physical and chemical properties of the brick-grind-dust were studied, and then a series of samples in special containers under increased pressure with different heating methods were prepared. Structure of products was observed by scanning electron microscope. Phase composition of raw material and products of hydrothermal synthesis were analysed by powder X-ray diffraction analysis and differential thermal analysis.

It has been verified that the preparation of tobermorite from brick recycles is possible. The optimal amount of lime for the preparation of tobermorite was around 25%. An interesting finding is that, apparently, even after longer reaction times, tobermorite does not convert to xonotlite, apparently due to the content of iron and aluminium in the minerals contained in the brick recycles [4] [5].

Acknowledgment

This work was supported by the project of specific research: FCH-S-22-8012 “Nové perspektivní materiály a materiálové technologie“ with the financial support of Brno University of Technology.

References

- [1] Pytlík, P. *Cihlářství*; Učební texty vysokých škol; CERM: Brno, **1995**
- [2] Svoboda, L. *Stavební Hmoty*, 4. vydání.; Luboš Svoboda: Praha, **2018**
- [3] Taylor, Hf.w. Nanostructure Of Csh: Current Status. *Adv. Cem. Based Mater.anced Cement Based Materials* **1993**, 1 (1), 38-46.

- [4] Matsui, K.; Kikuma, J.; Tsunashima, M.; Ishikawa, T.; Matsuno, S. -ya; Ogawa, A.; Sato, M. In Situ Time-Resolved X-Ray Diffraction Of Tobermorite Formation In Autoclaved Aerated Concrete: Influence Of Silica Source Reactivity And Al Addition. *Cem. Con. Res.* **2011**, 41 (5), 510-519.
- [5] Hastrup, S.; Yu, D.; Yue, Y. Impact Of Minor Iron Content On Crystal Structure And Properties Of Porous Calcium Silicates During Synthesis. *Mater. Chem.Phys.* **2018**, 205, 180-185.

The possibility of using calcium formate and potassium formate or propionate to increase the workability of RPC

Nikola Šuleková, Radoslav Novotný

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

nikola.sulekova@vut.cz

This work deals with the effect of potassium formate (PF), potassium propionate (PP) and their combination with calcium formate (CF) on the flow, mechanical properties (compressive strength, flexural strength) and hydration of RPC (reactive powder concrete).

RPC have a reduced water/binder ratio and optimized granulometry with the use of fine powders (maximum particle size 600 μm) and elimination of coarse aggregates. This leads to increased homogeneity of particle size and higher compactness, which helps to create a dense microstructure. Microsilica is used, which provides secondary hydrates by the pozzolanic reaction. Additional C - S - H chains from secondary hydrates reduce the total pore volume. The described preparation conditions would lead to the creation of a matrix with high compressive strength but low toughness. Therefore, steel microfibers are added to increase toughness. The resulting material achieves high compressive strength (up to 230 MPa at standard conditions/treatment, in the case of pre-setting pressurization and heat-treating up to 680 MPa), but also high flexural strength (60 MPa at standard conditions/treatment, in the case of pre-setting pressurization and heat-treating up to 141 MPa). [1]

In order to achieve a low water/binder ratio, superplasticizers (SP) are added, which make it possible to reduce the content of mixing water while maintaining suitable workability. [2] SP based on polycarboxylates seems to be the most suitable for RPC. [1] However, by using SP workability cannot be increased indefinitely, as the use of a higher amount of SP than its corresponding optimal dose leads to reduced workability. [3] Therefore, the ideal solution would be to find other substances that - together with SP - would lead to a further increase in the workability of RPC. The subject of this work is the study of the influence of PF and PP on the flow of RPC. This paper also deals with their effect on RPC hydration and focuses on whether these additives do negatively affect the mechanical properties of RPC. In the literature, it is possible to find a positive effect of sodium acetate [4] and molar mixtures of formate anion and sodium or potassium cation [5] on the workability of concrete.

CF belongs to the accelerating ingredients. Its addition decreases the flow of the cement paste, however, according to the literature, this phenomenon can be partially suppressed by replacing part of the CF with sodium formate. [6] Therefore, the influence of CF in combination with PF or PP is also monitored in this work.

For the preparation of RPC samples was used cement CEM I 52.5 R Aalborg White, white microsilica RW Fühler Q1, micro-ground sand ST2, Micro - dorsilite 110, fine sand, SP BASF - ACE 446, steel microfibers KrampeHarex 12.5 x 0.2 mm and deionized water. The water/binder ratio was 0.27.

Two sets of RPC samples were prepared to measure flow, compressive strength, and flexural strength. In the 1st set, 3.97 wt. % of PF (by weight of the cement) was added to the described mixture. According to previous experiments, this content was found to be optimal in terms of RPC flow. Furthermore, RPC samples were prepared in which the content of PF gradually decreased at the expense of which CF was added, until 50% of PF was replaced by CF. In the 2nd set,

5.30 wt. % of PP (the content was chosen so that the mixture contained the same amount of moles of PP as the previous set contained moles of PF) was added to the described mixture. In the same way as in the previous series, samples were prepared in which PP was replaced by CF up to a replacement of 50%. A reference without the addition of these substances and a specimen containing only CF (3.97 wt. %) were also prepared. After mixing and placing in the molds, the samples were left in the air for 1 hour and then placed (while still in the mold) in water. After 24 hours, they were unmolded and placed in water again. All samples were prepared in the form of beams measuring 40 x 40 x 160 mm, and the entire process of preparing and storing the beams took place at room temperature. Immediately after mixing, all samples were subjected to a flow test using a flow table test apparatus with a flow cone with a bottom diameter of 100 mm, a top diameter of 70 mm and a height of 60 mm. Compressive strength and flexural strength were monitored after 7; 28 and 90 days. The effect of additives on the hydration of RPC was monitored using isothermal calorimetry. For isothermal calorimetry, steel fibers were omitted but the other than that, their composition reminded same.

It was observed that replacing of PF or PP with CF resulted in increased flow. Replacing 20 % of the PF/PP with CF appeared to be optimal, as flow decreased with further increases in the CF content. The addition of only CF resulted in a significant reduction of flow. The addition of PP led to a more significant decrease in compressive strength (9 % lower after 90 days than the reference) and flexural strength (a 14 % decrease after 90 days compared to the reference). By increasing the content of CF, the compressive strength of both sets of samples increased. In calorimetric measurements, it was observed that the addition of PP increases the total amount of heat developed in the induction period. Replacing PP with CF led to suppression of this phenomenon. The addition of PF caused a decrease in the total amount of heat developed in the induction period.

Thus, the obtained data show that PF and PP in combination with CF lead to an increase in the workability of RPC, but it is necessary to add these additives in an appropriate ratio, since the addition of a larger amount of CF has a negative effect on workability.

Acknowledgements

This outcome has been achieved with the financial support by the project of specific research FCH - S - 22 - 8012.

Bibliography

- [1] Richard, P.; Cheyrezy, M. Composition of Reactive Powder Concretes. *Cement and Concrete Research* 1995, 25 (7), 1501-1511. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00144-2.
- [2] Aitcin, P.-C. *Vysokohodnotný beton*, Betonové stavitelství ed.; Bilek, V., Krátky, J., Smolík, I., Translators; Informační centrum ČKAIT: Praha, Česká republika, 2005.
- [3] Dashti, M.; Kazemi, H. H.; Shahabian, F. Effects of Different Water and Super Plasticizer Amount, Pre-Setting and Curing Regimes on the Behavior of Reactive Powder Concrete. *Civil Engineering Infrastructures Journal-Cej* 2014, 47 (2), 291-304.
- [4] Al-Kheetan, M. J.; Rahman, M. M. Integration of Anhydrous Sodium Acetate (ASAc) into Concrete Pavement for Protection against Harmful Impact of Deicing Salt. *Jom* 2019, 71 (12), 4899-4909. DOI: 10.1007/s11837-019-03624-3.
- [5] Berry, D.; Black, B. D.; Kirby, P. Acid formates for use as setting and early strength development accelerators in cementitious compositions, April 14, 1981.
- [6] Gebler, S. Evaluation of Calcium Formate and Sodium Formate as Accelerating Admixtures for Portland-Cement Concrete. *Journal of the American Concrete Institute* 1983, 80 (5), 439-444.

Vplyv vysokej teploty a tlaku na zmesové cementové spojivá do geotermálnych vrtov

Kristína Compeľová, Eva Kuzielová

USTARCH SAV, Dúbravská cesta 9, 845 03 Bratislava

FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

kristina.compelova@savba.sk

Úvod

Proces vytvrdzovania cementu a cementových zmesí ovplyvňuje viacero faktorov. K tým najdôležitejším patrí teplota, ktorá spolu s tlakom dosahuje v geotermálnych vrtoch vysoké hodnoty. S rastúcou hĺbkou teplota rastie v priemere o 30 °C/km a tlak o 10 MPa/km [1]. Tieto činitele významne vplývajú na fázové zloženie, pórovú štruktúru a následne aj mechanické vlastnosti cementových materiálov.

Experimentálna časť

Základnou zložkou každej skúmanej vzorky je cement triedy G (D; Dyckerhoff GmbH). V zmesových cementových vzorkách sa 30 hm. % cementu substituovalo doplnkovými cementovými materiálmi – metakaolínom L05 (M; Mefisto, České lupkové závody a. s.), kremičitým úletom (SF; Oravské ferozliatinárske závody, a.s.) a jemne granulovanou vysokopecnou troskou (BFS; Kotouč Štramberk, spol. s r. o) (Tab. 1). Pripravené vzorky boli uložené pri vysokej teplote a tlaku (150 °C, 18 MPa) vo vode, a to po dobu 7 dní. Všetky vzorky sa analyzovali pomocou termogravimetrickej analýzy (TGA, 50 ± 0,1 mg práškovej vzorky, otvorený Pt téglík, do 1000 °C, syntetický vzduch s čistotou 5,0) a röntgenovej práškovej analýzy (RTG; CuK α , $\lambda = 0,1540598$ nm, 40 kV, 30 mA, $2\theta = 5$ až 90°). Stanovená bola tiež pevnosť v tlaku.

Tab. 1 Zloženie pripravených vzoriek [v hm %] a použitý pomer vody k spojivu (v/c).

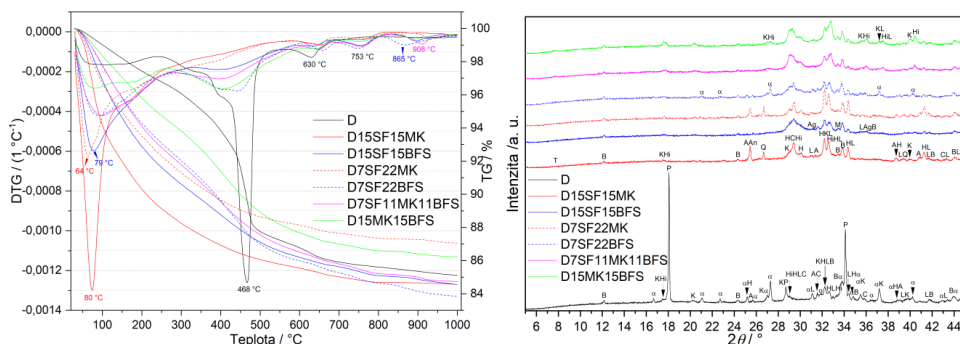
Vzorka	w _D	w _{MK}	w _{SF}	w _{BFS}	v/c
D	100	–	–	–	0,44
D15SF15MK	70	15	15	–	0,44
D15SF15BFS	70	–	15	15	0,44
D7SF22MK	70	22,5	7,5	–	0,44
D7SF22BFS	70	–	7,5	22,5	0,44
D7SF11MK11BFS	70	11,25	7,5	11,25	0,44
D15MK15BFS	70	15	–	15	0,44

Výsledky a diskusia

Pomocou zmienených analýz sme získali nasledovné výsledky. Vplyvom hydrotermálnych podmienok došlo vo vzorke D, teda v cementovej paste bez prímiesi, k značnej premene C-(A)-S-H gélu na nežiadúcu kryštalickú fázu α -C₂SH. TGA a RTG (Obr. 1) bolo u tejto vzorky detegované preto len malé množstvo amorfných hydratačných produktov a stanovená bola najnižšia pevnosť v tlaku (5,1 ± 0,8 MPa).

V prípade viaczožkových cementových pást sa *portlandit* vo väčšej miere spotreboval v puzolánových a latentne hydraulických reakciách použitých prímiesí, ktoré viedli k vytvoreniu C-(A)-S-H fáz s nižším CaO/SiO₂ pomerom. Synergický efekt kremičitého úletu a metakaolínu, ktoré boli použité v rovnakom pomere, mal za následok vytvorenie najväčšieho množstva tepelne stabilných C-(A)-S-H vo vzorke D15SF15MK. Spomedzi všetkých vzoriek bola pre túto vzorku preto stanovená aj najvyššia pevnosť v tlaku ($47,9 \pm 2,3$ MPa).

Vo všetkých vzorkách bola pomocou röntgenovej analýzy detegovaná aj prítomnosť nezreagovaných slinkových fáz.



Obr. 1 TG/DTG krivky (vľavo) a RTG záznamy (vpravo) vzoriek po 7 dňovom uložení v autokláve pri 150 °C a 18 MPa. Skratky: α – α -C₂SH, A – *anhydrit*, Ag – *akermanit-gehlenit*, An – *anatas*, B – *brownmillerit*, C – *kalцит*, H – *hatrurit*, Hi – *habschit*, K – *katoit*, L – *larnit*, M – *merwinít*, P – *portlandit*, T – *tobermorit*, Q – *kremeň*.

Záver

Za zvolených hydrotermálnych podmienok sa jednoznačne prejavil priaznivý vplyv použitých prímiesí. V porovnaní s referenčnou cementovou pastou sa v zmesových vzorkách vytvorilo väčšie množstvo tepelne stabilných hydratačných produktov, v dôsledku čoho mali tieto vzorky aj lepšie mechanické vlastnosti.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-19-0490 a vďaka finančnej podpore grantu VEGA 2/0032/21.

Literatúra

[1] Meer, B. (2005). Carbon Dioxide Storage in Natural Gas Reservoir. Oil Gas Sci. Technol. 60, 3, 527-536.

Effect of calcinated clay on the mechanical properties of cement

Barbora Šmírová¹, Jana Čepčianska²

¹*Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, ústav chemie materiálů.
Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Česká republika*

²*Slovenská akadémia vied, Ústav stavebníctva a architektúry SAV, v.v.i. ,
Dúbravská cesta 9, 845 03 Bratislava 45, Slovenská republika*

barbora.smirova@vut.cz

Emission reduction has been the main focus of the concrete industry in the recent years. Portland cement, with the annual production of 4.4 billion tons worldwide, is responsible for 7–9 % of total anthropogenic CO₂ emissions [1]. One way of reducing the environmental impact is partial replacement of clinker by supplementary cementitious materials (SMCs). Most commonly used SMCs are granulated blast furnace slag and fly ash from coal power plants. However, due to the high price and relatively low amount of blast furnace slag and decreasing supply of fly ash tied to decommissioning of coal power plants, alternative SMCs are required in order to satisfy the demand for these materials [2].

Clays are highly abundant and accessible worldwide. Calcinated clays show the highest pozzolanic reactivity. Calcination of clays between 550–900 °C leads to dehydroxylation of clay minerals and formation of partially disordered silica and alumina rich phases, making them a suitable candidate for use as SMC. Furthermore, compared to conventional SMCs, they can be supplied locally and independently on other industrial sectors. This eliminates the long-distance transport, commonly required with the use of i.e. blast furnace slag and provides long term stability of supply required for sustainability of production [3].

This paper deals with the use of calcinated clay and slag as SMCs for preparation of blended Portland cement CEM II/B-M (S-Q). Two calcinating temperatures (600 °C and 700 °C) were used in order to produce two types of calcinated clays. 30 % of the cement was replaced by the combination of slag and calcinated clay. The ratios of calcinated clay to slag were 1:1, 2:1 and 3:1 for both calcinating temperatures. The influence of the calcination temperatures and the amount of the clay addition on the mechanical properties of the cement was studied.

Pozzolanic activity of the calcinated clay was assessed by modified Chappelle test according to NF P18-513 standard (annex A) [4]. The chemical and phase composition of the calcinated clay was determined by x-ray fluorescence spectrometry (XRF). Crystalline phases were analysed by x-ray diffraction (XRD). Samples intended for mechanical testing were prepared according to ČSN EN 196-1 standard. Homogenized mixture was placed into moulds with the dimensions 4×4×16 cm. Samples were demounted after 24 h and placed in water. Compressive and flexural strengths were measured at 1, 7 and 28 days.

Pozzolanic activity of calcinated clay with calcinating temperature 600 °C was 205 mg_{Ca(OH)₂}/g_{pucolánů} and for calcinated temperature 700 °C the pozzolanic activity was 276 mg_{Ca(OH)₂}/g_{pucolánů}. Chemical composition of calcinated clay was rich in silica oxide and aluminium oxide. The amount of silica influences the amount and type of formed hydration products [5]. The main minerals were quartz, illite, kaolinite and feldspars. The best mechanical properties showed the material prepared from the clay calcinated at 700 °C with the clay to slag ratio of 1:1. This type of composition is in accordance with the EN-197-1 – CEM II/B-M standard.

The lower calcinating temperature resulted in poor mechanical properties and the limits for the standard were not met.

Acknowledgements

This work was created with the support of Slovak academy of sciences, Institute of Construction and Architecture.

Bibliography

- [1] *Statista* [online]. New York, 2021 [cit. 2022-10-20]. Dostupné z: <https://www.statista.com/>
- [2] Jaskulski R, Józwiak-Niedźwiedzka D and Yakymchko Y 2020 Calcinated Clay as Supplementary Cementitious Material *Materials* **13**
- [3] Tironi A, Trezza A M, Scian N A, Irassar F E and Martirena F 2014 Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcinated kaolinitic clays *J. Therm. Anal. Calorim* **117** 547–556
- [4] Metakaolin - measuring the total quantity of fixed Calcium Hydroxide (Chapelle test modified) (online <http://www.metakaolin.info/quality-criteria/chapelle-test.html>)
- [5] Lothenbach B, Scrivener K and Hooton R D 2011 Supplementary cementitious materials *Cem. Concr. Res.* **41** 1244–1256

Aplikovaná organická chémie

Štruktúrne analógy psammaplyzínov

Bc. Stanislava Berzáková

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

stanka.berzakova00@gmail.com

Psammaplyzíny sú prírodné biologicky aktívne alkaloidy izolované hlavne z morských húb radu *Verongiida*. Základná štruktúra psammaplyzínov a ich derivátov pozostáva z dvoch hlavných podjednotiek - spirooxepínizoxazolínovej a aminovej časti, ktoré sú navzájom spojené amidovou väzbou (Schéma 1).¹ Deriváty psammaplyzínov sa vyznačujú rozmanitými farmakologickými vlastnosťami, hlavne cytotoxicitou, antivírusovými, antimikrobiálnymi, antimalarickými a antioxidačnými účinkami. Predpokladá sa, že práve spirooxepínizoxazolínový systém je zodpovedný za dané farmakologické vlastnosti a mohol by slúžiť ako štruktúrna predloha pri vývoji nových liečiv.^{2,3}

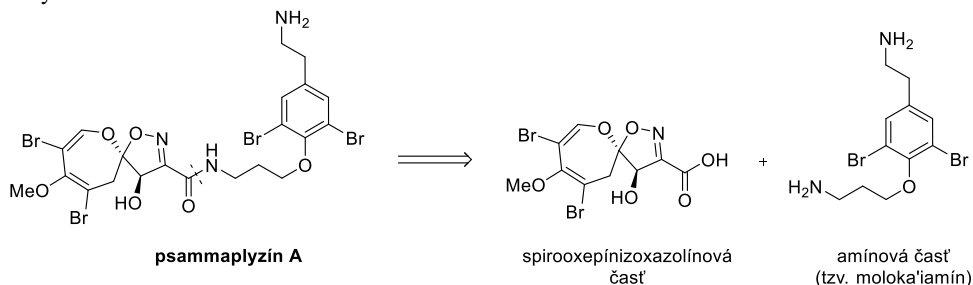


Schéma 1: Základná štruktúra psammaplyzínov demonštrovaná na príklade psammaplyzínu A

Komplikovaná štruktúra spirooxepínizoxazolínovej časti, na ktorej sú oxepínový atóm kyslíka a hydroxyskupina na izoxazolíne vo vzájomnom *trans*-usporiadaní, je dôvodom, že do dnešného dňa nebola publikovaná žiadna jej totálna organická syntéza. Literárne známe sú však syntézy štruktúrne podobných a jednoduchších spiroizoxazolínov, a to hlavne s halogénovým substituentom v polohe C4 izoxazolínového kruhu (Schéma 2). Mnohé z týchto zlúčenín sa vyznačujú sľubnou farmakologickou aktivitou, ako napríklad izoxazolín **1** (cytostatický účinok na bunky karcinómu prsníka) alebo **2** (antivírusový účinok voči ľudskému cytomegalovírusu).⁴

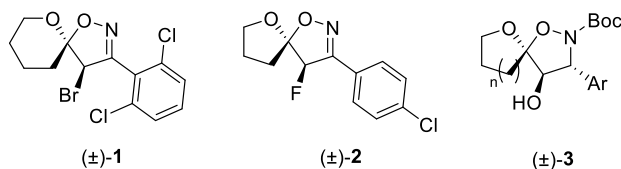


Schéma 2: Hydroxylované a halogénované spiro-N,O-heterocyklické zlúčeniny

Cieľom prezentovanej práce je štúdium prípravy hydroxy-substituovaných spiroizoxazolidínov **3**, ktoré sú kľúčovými medziproduktami v syntéze doposiaľ nepopísaných hydroxylovaných spiroizoxazolínov (Schéma 3).

Príprava zlúčenín typu **3** je založená na epoxidácii *N*-Boc-ochránených 2,3-dihydroizoxazolov **7** s *in situ* generovaným 3,3-dimetyldioxiránom (DMDO). Vzniknuté izoxazolidínové oxirány **8** podliehajú spontánnej cyklizácii s atakom hydroxyskupiny bočného reťazca prednostne z opačnej strany voči atómu kyslíka epoxidu.

Východiskovými substrátmi na prípravu 2,3-dihydroizoxazolov **7** sú aromatické aldehydy **4** a *O*-silylovaný terminálny alkinol **5**, ktoré nukleofilnou adíciou poskytujú propargylové alkoholy **6**. Po nukleofilnej výmene ich aktivovanej hydroxyskupiny s *N*-Boc-hydroxylaminom a Lewisovou kyselinou katalyzovanej cyklizácii príslušných *N*-propargyl-*N*-hydroxykarbamátov vznikajú požadované produkty **7**.

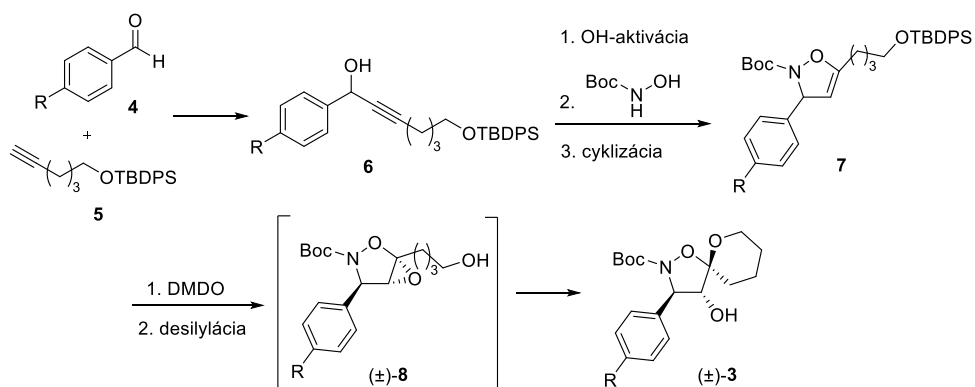


Schéma 3: Návrh syntézy hydroxylovaných spiroizoxazolidínov

Literatúra

- [1] Shaala, L. A.; Youssef, D. T. A. *Biomolecules* **2019**, *9*, 841-851.
- [2] Youssef, D. T. A.; Asfour, H. Z.; Shaala, L. A. *Mar. Drugs* **2021**, *19*, 433-441.
- [3] Kumar, R.; Bidgood, C. L.; Levrier, C.; Gunter, J. H.; Nelson, C. C.; Sadowski, M. C.; Davis, R. A. *J. Nat. Prod.* **2020**, *83*, 2357-2366.
- [4] Das, P.; Boone, S.; Mitra, D.; Turner, L.; Tandon, R.; Raucher, D.; Hamme, II, A. T. *RSC Advances* **2020**, *10*, 30223-30237.

Syntéza a vlastnosti nových vonných molekúl

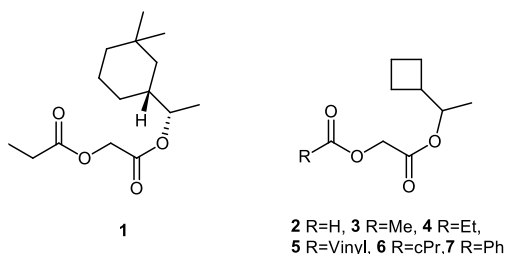
Artem Nikipelov*, Vladimír Dacho, Peter Szolcsányi

FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

xnipelov@stuba.sk

Vonné molekuly predstavujú akademicky zaujímavú a komerčne úspešnú skupinu zlúčenín. Štruktúrny dizajn, efektívna syntéza, počítačové modelovanie a senzorický výskum nových derivátov umožňuje hlbšie pochopenie ich mechanizmu účinku.

V rámci nášho výskumu sa venujeme SAR štúdiu nových analógov Romandolidu **1**, ktorý vykazuje intenzívnu pižmovú vôňu [1]. Naším cieľom bola syntéza a senzorická analýza jeho racemických demetylovaných analógov **2-7** s kontrahovaným cyklobutylovým kruhom (Obrázok 1).



Obrázok 1: Romandolid **1** a jeho cyklobutylové analógy **2-7**.

Syntéza racemických analógov **2-7** vychádza z komerčného ketónu **8**, ktorý bol s LiAlH_4 zredukovaný [2] na alkohol **9** a ten sa následne použil na Steglichovu esterifikáciu [3] kyseliny chlóractovej. Finálna substitúcia [4] chlórósteru **10** karboxylátmi príslušných kyselín poskytla sériu cieľových zlúčenín **2-7** v celkových výťažkoch 10-16% (Schéma 1).

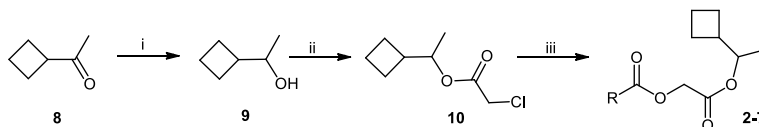


Schéma 1: Syntéza analógov **2-7**. Reakčné podmienky: i) LAH (0.77 ekv.), Et_2O , reflux, 30 min, 51%; ii) kyselina chlóractová, DMAP (0.1 ekv.), EDC·HCl (1.1 ekv.), DCM, lab. t., 45 min, 56%; iii). RCO_2H , NaH (1.1 ekv.), NMP, 50 °C, 2 h, 30-50%.

Všetky pripravené analógy boli následne podrobené senzorickej analýze (*Tabuľka 1*)

Zlúčenina	Popis vône
2 (R=H)	intenzívna, sladká, kvetinová, príjemná, mäkká, ovocná, perzistentná
3 (R=Me)	intenzívna, ovocná, tropická, sladká, mango, kvetinová, príjemná, perzistentná
4 (R=Et)	mierna, svieža, kvetinová, jarná so zelenými aspektmi, konvalinková, príjemná
5 (R=Vinyl)	svieža, jarné kvetiny, konvalinková, zelená, príjemná, silné akrylové podtóny
6 (R=cPr)	slabá, kvetinová, masná, sladká
7 (R=Ph)	bez špecifickej vône

Z výsledkov senzorickej analýzy je možné postulovať, že zámena cyklohexylového kruhu Romandolidu **1** za cyklobutylový kruh jeho analógov **2-7** kompletne mení vonný profil týchto derivátov. Vo väčšine prípadov, tieto vykazovali intenzívnu kvetinovú, sladkú a ovocnú vôňu bez akéhokoľvek náznaku pižma. Výsledky taktiež naznačujú, že zväčšovaním postranného reťazca kyselinového zvyšku molekuly a/alebo mólovej hmotnosti analógov, klesá intenzita ich vône. Pre detailnejšie závery je nutné rozšíriť sadu dizajnovaných a syntetizovaných derivátov, čo bude predmetom ďalšieho výskumu.

Podakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR pre projekt č. 1/0162/20.

Literatúra

- [1] Kawasaki M., Kuroyanagi S., Ito T., Morita H., Tanaka Y., Toyooka N.: *Tetrahedron*, **2017**, *73*, 2089-2099.
- [2] Cheang D. M. J., Armstrong R. J., Akhtar W. M., Donohoe T. J.: *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 3543-3546.
- [3] Kraft Ph., Eichenberger W.: *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 354-365.
- [4] Ozenil M., Pacher K., Balber T., Vraka Ch., Roller A., Holzer W., Spreitzer H., Mitterhauser M, Wadsak W., Hacker M., Pichler V.: *Eur. J. Med. Chem*, **2020**, *204*, 112623.

Fluorescenčne značené analógy berkeleylaktónu A

Ema Freudová, Ing. David Scherhauser, doc. Ing. Dušan Berkeš, CSc.
*Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, Oddelenie organickej chémie
FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava
ema.freud@gmail.com*

Berkeleylaktón A **1** je účinné 16-článkové makrolidové antibiotikum, ktoré bolo izolované v roku 2017 z jazera Berkeley Pit v USA. Štúdie preukázali jeho vysokú antibakteriálnu aktivitu proti meticilín-rezistentným kmeňom zlatého stafylokoka (MRSA) [1,2].

Prvá totálna syntéza berkeleylaktónu A bola uskutočnená v desiatich reakčných krokoch s celkovým výťažkom 9,5%. Syntetizovaný makrolaktón bol následne podrobený biologickým testom, kde sa potvrdila jeho antibakteriálna účinnosť.

Ďalším krokom v štúdiu potenciálnej biologickej aktivity bola príprava analógov Berkeleylaktónu A, pričom tieto sa dajú rozdeliť do dvoch kategórií:

1. modifikácia funkčných skupín na makrocykle
2. modifikácia sirmého nukleofilu

Biologické testy ukázali vyššiu antimikrobiálnu aktivitu analógov s voľným 4-oxokrotonylovým systémom, než *sulfa*-Michaelových aduktov. Druh substituentu na sirmom nukleofile nemá žiaden významný vplyv na aktivitu, ako ani konfigurácia uhlíka, na ktorom je sirmý nukleofil naviazaný. Dôležitosť 4-oxokrotonylového systému bola dokázaná prípravou jej redukovanej formy na 4-oxobutyryl, kedy makrocyklus stratil biologickú aktivitu voči zlatému stafylokokovi. Prítomnosť metylovej a hydroxylovej skupiny nepreukázala žiadnu súvislosť s pozorovanou antimikrobiálnou účinnosťou [3].

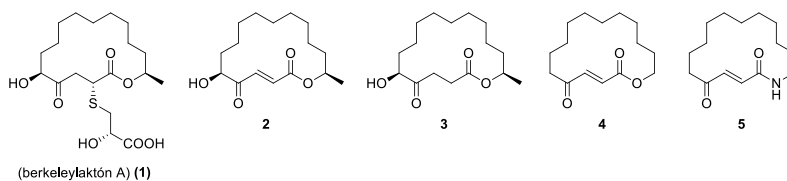


Schéma 1. Berkeleylaktón A a analógy makrocyklu berkeleylaktónu A

V súčasnosti existuje mnoho štruktúrnych typov makrolidových liečiv a doteraz nie je úplne známy mechanizmus pôsobenia týchto látok. Na lepšie pochopenie mechanizmu sa bežne využíva možnosť fluorescenčne označiť študované látky.

Zavedenie fluorescenčnej značky do molekuly má vplyv na veľkosť molekuly, ako aj jej 3D štruktúru a fyzikálno-chemické vlastnosti. Bežne používanou fluorescenčnou značkou je NBD (nitrobenzoxadiazol), ktorý je stericky nenáročná, komerčne dostupná fluorescenčne aktívna molekula, ktorá bola použitá aj na značenie iných makrolidových antibiotík [4]. Z tohto dôvodu sme sa rozhodli syntetizovať fluorescenčné NBD značené analógy berkeleylaktónu A.

Naša syntéza vychádza z furylundekanolu **6**, ktorý je substrátom aj pre prípravu nesubstituovaného analógu makrocyklu berkeleylaktónu A. Oxidáciou hydroxylovej skupiny

a následnou nestereoselektívnou adíciou organozinčnatého reagentu pripraveného z propragyl bromidu sa syntetizuje homopropargylalkohol **8**. Otvorením furánového jadra v podmienkach Achmatowiczovej reakcie a oxidáciou vzniknutého nenasýteného aldehydu sa pripraví kyselina **10**. Yamaguchiho makrolaktonizáciou sa uzavrie 16-článkový makrocyklus **11**. Posledným krokom syntézy bola „klik“ [3+2] cykloadičná reakcia. Finálny NBD analóg berkeleylaktónu **12** bude podrobený biologickým testom na kultúrach *candida albicans* s využitím fluorescenčného mikroskopu.

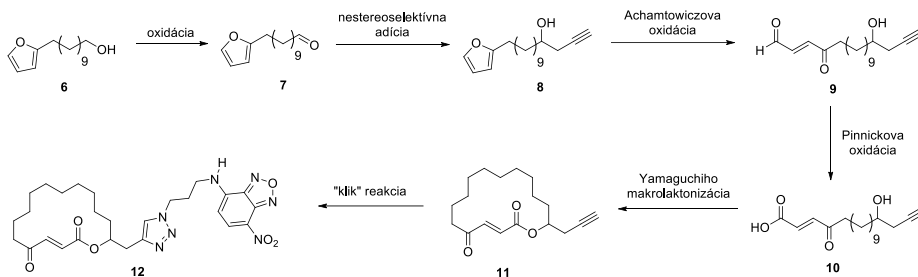


Schéma 2. Syntéza fluorescenčne značeného analógu berkeleylaktónu A

PodĎakovanie:

Tento príspevok vznikol s podporou grantu VEGA 1/0411/22 .

Literatúra:

- [1] Stierle, A.; Stierle, D.; Decato, D.; Priestley, N.; Alverson, J.; Hoody, J.; McGrath, K.; Klepacki, D.; *J. Nat. Prod.*, **2017**, *80* (4), 1150-1160.; doi.org/10.1021/acs.jnatprod.7b00133
- [2] Ferko, B.; Zeman, M.; Formica, M.; Veselý, S.; Doháňošová, J.; Moncol, J.; Olejníková, P.; Berkeš, D.; Jakubec, P.; Dixon, D.; Caletková, O.; *J. Org. Chem.*; **2019**, *84* (11), 7159-7165. doi.org/10.1021/acs.joc.9b00850
- [3] Malatínsky, T.; Valachová, D.; Pincekova, L.; Scherhauser, D.; Olejníková, P.; Májková, M.; Varga, J.; Gaálová, B.; Bujdakova, H.; Nováčiková, J.; Farley, A.; Berkes, D.; Jakubec, P.; Kolarovič, A.; Caletkova, O.; *Org. Biomol. Chem.*; **2022**, *20*; doi.org/10.1039/D2OB01452A
- [4] Stone, M. R. L.; Łapińska, U.; Pagliara, S.; Masi, M.; Blanchfield, J. T.; Cooper, M. A.; Blaskovich, M. A. T.; *RSC Chem. Biol.*; **2020**, *1* (5), 395-404. doi.org/10.1039/d0cb00118j

Towards the total synthesis of ampelopsin F

Miroslav Stroka, Ing. Bc. Václav Chmela, Dr. habil. Ullrich Jahn

*Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, Dejvice, 166 28 Praha 6
Ústav organické chemie a biochemie Akademie věd České republiky, Flemingovo nám. 542,
160 00 Praha 6*

strokam@vscht.cz

Ampelopsin F belongs to a growing class of polyketides distributed in *Vitaceae* plants.¹ This molecule has various biological properties such as antimalarial activity² and hepatoprotective function.³ Infrequent distribution of ampelopsin F leads to inefficient extractability from Nature. With respect to further biological evaluation, a short and efficient approach towards this challenging molecule is demanded.

The total synthesis is envisaged by tandem reaction consisting of two consecutive 1,4-additions and subsequent oxidation reactions to construct the core of ampelopsin F.

Literatúra

- [1] Jeong, H. Y.; Kim, J. Y.; Lee, H. K.; Ha, D. T.; Song, K. S.; Bae, K.; Seong, Y. H. *Arch. Pharm. Res.* **2010**, *33*, 1655–1664.
- [2] Indriani, Takaya, Y.; Puspaningsih, N. N. T.; Aminah, N. S. *Chem. Nat. Compd.* **2017**, *53*, 559–561.
- [3] Kou, X.; Chen, N. *Food Sci. Hum. Wellness* **2012**, *1*, 14-18.

Syntéza konjugátov metronidazolu a linkomycínu s derivátmi berkeleylaktónu A

Kristína Pecárová, Ing. Tomáš Malatinský, PhD., Ing. Oľga Caletková, PhD.

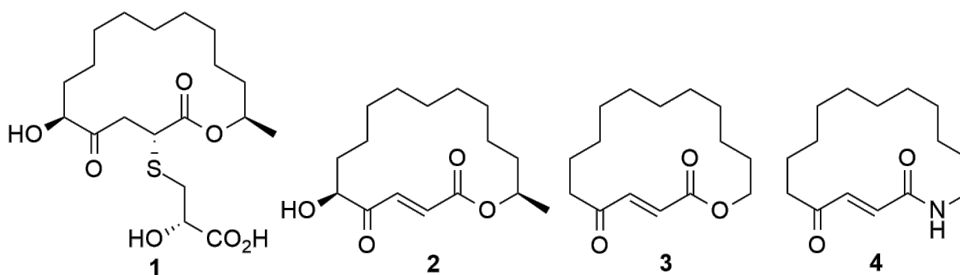
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 210/9, 821 37 Bratislava

xpecarova@stuba.sk

Jednou z najväčších výziev súčasného zdravotníctva je zvyšujúci sa počet viaciekovo rezistentných baktérií, čo znižuje možnosti liečby ochorení bakteriálneho pôvodu.¹

Berkeleylaktón A (1) je novoobjavený makrolid s nízkou minimálnou mikrobiálnou aktivitou 1-2 µg/ml voči štyrom kmeňom meticilín-rezistentného zlatého stafylokoka (MRSA).² Potenciálnu stratégiu riešenia problému zvyšujúcej sa rezistencie baktérií predstavujú duálne antibiotiká. Dva farmakofóry viazané kovalentnou väzbou majú predpoklad vykazovať synergický účinok ako kombinácia individuálnych farmakofórov.³

V našej výskumnej skupine sa venujeme príprave derivátov berkeleylaktónu A (1), ktorý retro-Michaelovou reakciou uvoľňuje aktívnu časť makrolaktón (2). Ten, rovnako ako jeho zjednodušené analógy makrolaktón (3) a makrolaktám (4) plánujeme hetero-Michaelovou reakciou spájať s antibiotikami linkomycínom a metronidazolom.⁴



Obrázok 1: Berkeleylaktón A (1), makrolaktón (2) a (3), makrolaktám (4)

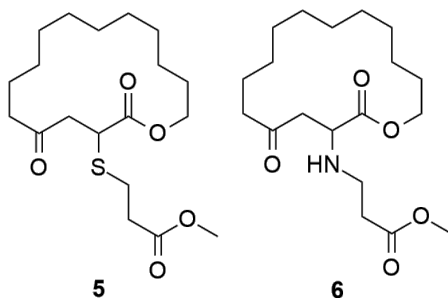
Tabuľka 1: Antibakteriálna aktivita zlúčenín 1-4 charakterizovaná hodnotami MIC₅₀/MIC₉₀ [µg/ml].

bakteriálny kmeň/zlúčenina	1	2	3	4
<i>Staphylococcus aureus</i> CCM 3953 ^a	0,78/0,78	0,78/1,56	0,78/1,56	0,39/0,78
<i>Staphylococcus aureus</i> L12 MRSA ^b	3,13/3,13	3,13/3,13	0,78/0,78	0,39/0,78

^a Czech collection of microorganisms, meticilín senzitivne

^b meticilín-rezistentný *Staphylococcus aureus*

S cieľom úvodného prieskumu SAR sme Michaelovou adíciou pripravili adukty makrolaktónu (3). Následne bola zameraná ich antibiotická aktivita.



Obrázok 2: Sírný adukt (5) a dusikátý adukt (6) makrolaktónu (3)

Tabuľka 2: Antibakteriálna aktivita zlúčenín 5-6 charakterizovaná hodnotami IC_{50}/MIC_{90} [$\mu\text{g/ml}$].

bakteriálny kmeň/zlúčenina	5	6
<i>Staphylococcus aureus</i> CCM 3953 ^a	4,3/12	1,9/5
<i>Staphylococcus aureus</i> L12 MRSA ^b	4,2/9	1,5/4,5

Pod'akovanie:

Tento príspevok vznikol za finančnej podpory Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ a SAV (VEGA 1/0411/22) a Agentúry na podporu výskumu a vývoja (APVV-20-0298).

Literatúra:

- [1] Vivas, R.; Barbosa, A. A. T.; Dolabela, S. S.; Jain, S. *Microb. Drug Resist.* **2019**, 25 (6), 890–908.
- [2] Stierle, A. A.; Stierle, D. B.; Decato, D.; Priestley, N. D.; Alverson, J. B.; Hoody, J.; McGrath, K.; Klepacki, D. *J. Nat. Prod.* **2017**, 80 (4), 1150–1160.
- [3] Pokrovskaya, V.; Baasov, T. *Expert Opin. on Drug Discovery* **2010**, 5 (9), 883–902.
- [4] Malatinský, T.; Valachová, D.; Pinčková, L.; Scherhauser, D.; Olejníková, P.; Májeková, M.; Vargová, J.; Gaálová-Radochová, B.; Bujáková, H.; Nováčiková, J.; Farley, A. J. M.; Berkeš, D.; Jakubec, P.; Kolarovič, A.; Caletková, O. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20 (39), 7821–7832.

α -Fluorinated azides as potential substrates for bioorthogonal chemistry

Matúš Tomčo^{1,2}, Lucie Bednářová¹, Svatava Voltrová¹, Petr Beier¹

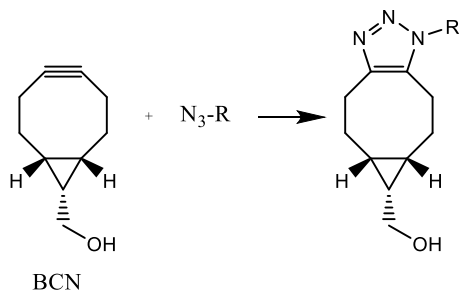
¹ *The Institute of Organic Chemistry and Biochemistry of the Czech Academy of Sciences, Flemingovo náměstí 2, 166 10 Prague, Czech Republic*

² *University of Chemistry and Technology, Prague, Technická 5 166 28 Praha*

tomcoa@vscht.cz

Abstract

Strain promoted azide-alkyne cycloaddition (SPAAC) is an important tool for investigation of biomolecules behaviour in vivo. For this, the reaction must meet strongly restrictive criteria – it needs to be selective, biocompatible and have fast reaction kinetics. Over the past years a broad library of strained alkynes has been developed, while azides used remained mostly the same. The aim of this work is to show, that α -fluorinated azides, recently synthesized by our group, could be used as reagents in bioorthogonal reactions. Their reactivity with a strained alkyne (BCN) was investigated in the presence of water and potentially problematic biomolecules, such as glutathione and lysine. The reaction rate constant was determined by IR monitoring. Moreover, the corresponding nonfluorinated azide was also studied for a reactivity comparison.



Literature

- [1] Dommerholt, J.; van Rooijen, O.; Borrmann, A.; Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M.; van Delft, F. L. *Nature Communications* **2014**, 5 (1)
- [2] Voltrová, S.; Muselli, M.; Filgas, J.; Matoušek, V.; Klepetářová, B.; Beier, P. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2017**, 15 (23), 4962–4965.
- [3] Sletten, Ellen M.; Bertozzi, Carolyn R. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48 (38), 6974–6998.

Syntéza a charakterizácia nových psychoaktívnych látok odvodených od *S*-katinónu

Martin Paškan^a, Žaneta Javorská^a, Dita Spálovská^b, Silvie Rimpelová^c,
Michal Kohout^a

^aÚstav organickej chémie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha

^bÚstav analytickej chémie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha

^cÚstav biochémie a mikrobiológie VŠCHT Praha, Technická 3, 166 28 Praha

paskanm@vscht.cz

Úvod

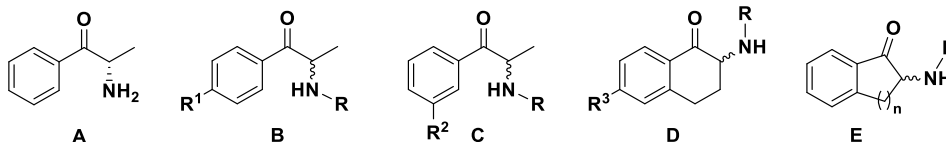
„*Legal highs*“ predstavuje zavádzajúci, no bežne používaný anglický názov pre nové psychoaktívne látky (NPS – z angl. *new psychoactive substances*). NPS sú veľkou a rôznorodou skupinou syntetických zlúčenín, ktoré vznikajú ako analógy existujúcich a kontrolovaných látok. Napodobňovanie psychoaktívnych účinkov a vyhýbanie sa legislatívnemu postihu, vedie každoročne k príprave nových látok. V roku 2020 Európske monitorovacie centrum pre drogy a drogovú závislosť (EMCDDA) zachytilo viac ako 800 nových psychoaktívnych látok¹.

Druhou najviac zastúpenou skupinou NPS sú syntetické katinóny¹. Tieto látky sú odvodené od prírodnej substancie, *S*-katinónu, ktorý sa nachádza v listoch rastliny Kata jedlá (*Catha edulis*)². Katinóny sú štruktúrne β -keto analógy amfetamínov a vzhľadom na ich podobné farmakofóry sú príbuzné aj ich psychoaktívne účinky³⁻⁴.

Cieľom tejto práce je syntéza derivátov syntetických katinónov, ich charakterizácia a objasnenie biologickej aktivity pre potreby legislatívy, či prípadného využitia vo farmaceutickom priemysle.

Výsledky a diskusia

Úlohou tejto práce bolo vypracovať syntetickú cestu k príprave štyroch skupín nových psychoaktívnych látok odvodených od katinónu a ich formálnych metabolitov. Prvou skupinou (**SDK-1**) sú deriváty ktoré sa líšia substituentom v *p*- polohe ku karbonylovej skupine. Druhou skupinou (**SDK-2**) pripravovaných látok sú katinóny, ktoré majú substituent v *meta* polohe ku karbonylovej skupine⁵. Treťou skupinou (**SDK-3**) sú látky odvodené od α -tetralónu, ktoré sa líšia *p*-substitúciou na aromatickom jadre a poslednou skupinou (**SDK-4**) boli substancie, ktoré sa líšia veľkosťou benzo- kondenzovaného kruhu.



Obrázok č. 1: Vzorec *S*-katinónu a všeobecných štruktúr pripravovaných skupín látok; A – *S*-katinón, B – **SDK-1**, C – **SDK-2**, D – **SDK-3**, E – **SDK-4**

V rámci prvej série syntetických katinónov sa nám podarilo vypracovať syntetickú cestu, pomocou ktorej sme syntetizovali halogén substituované deriváty a ich formálne metabolity (*N*-demetylované deriváty). Do tejto skupiny látok sa nám podarilo syntetizovať aj derivát s *iso*-butylovou a trifluórmetylovou skupinou.

Syntéza *m*- substituovaných derivátov bola optimalizovaná a pre syntézu bola využitá reakcia s Weinrebovým amidom, kde sme boli schopný pripraviť materiály s trifluórmetylovou a kyano skupinou v *meta* polohe ku karbonylovej skupine aj s ich formálnymi metabolitmi.

Pre skupinu látok **SDK-3** boli medzi produkty pripravené cyklizačnou radikálovou reakciou príslušne substituovaných cyklobutanolov a následnou sekvenciou reakcií bola dokončená syntéza cyklických derivátov a ich metabolitov.

Pri syntéze látok **SDK-4** boli optimalizované a testované štyri rôzne syntetické postupy prípravy intermediátov. Iba v dvoch prípadoch došlo k uspokojivému výsledku a príprave všetkých medzi produktov. Následnou sekvenciou reakcií boli pripravené rôzne benzo-kondenzované deriváty a ich formálne metabolity.

Záver

V rámci tejto práce boli pripravené štyri série nových syntetických katinónov. V prvej skupine látok sa nám podarilo pripraviť šesť nových syntetických katinónov a ich formálnych metabolitov. Pre *meta*- substituované deriváty sa nám navrhnutou syntézou podarilo pripraviť 2 nové deriváty a ich formálne metabolity. Skupina látok odvodených od α -tetralónu poskytla desať nových látok s ich formálnymi metabolitmi a posledná skupina benzo-kondenzovaných derivátov 3 nové látky a ich metabolity. Celkovo bolo teda pripravených viac ako 30 nových derivátov a formálnych metabolitov syntetických katinónov. Ďalšou snahou je nájsť optimálnu mobilnú fázu pre chirálne separácie pripravených látok, určenie ich absolútnej konfigurácie a zistenie ich prípadných biologických aktivít.

Literatúra

- [1] European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction (2022), *European Drug Report 2022: Trends and Developments*; Publications Office of the European union; Luxembourg, **2022**.
- [2] Kelly, P. *Drug Test. Anal.* **2011**, 3, 439-453.
- [3] Valente, M. J.; Guedes de Pinho, P.; Bastos, M.; Carvalho, F.; Carvalho, M. *Arch. Toxicol.* **2014**, 88, 15-45.
- [4] Simmler, L.D.; Buser, T.A.; Donzelli, M.; Schramm, Y.; Dieu, L.H.; Huwyler, J.; Chaboz, S.; Hoener, M.C.; Liechti, M.E. *Br. J. Pharmacol.* **2013**, 168, 458-470.
- [5] Dobšíková, K.; Javorská, Ž.; Paškan, M.; Spálovská, D.; Trembulaková, P.; Herciková, J.; Kuchař, M.; Kozmík, V.; Kohout, M.; Setnička V. *Appl. Spectrosc.*, **2022**, submitted.

**Biochémia, výživové a mikrobiologické
aspekty v potravinářstve**

TESTOVANIE BIOKOMPATIBILITY ZDRAVOTNÍCKYCH POMÔCOK V IN VITRO PODĽA ISO 10993-12

Júlia Kubalcová¹, Peter Pôbiš², 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

Pred viac ako tridsiatimi rokmi bola prijatá norma ISO 10993, ktorá je základným dokumentom pre biologické hodnotenie zdravotníckych pomôcok. Odvtedy prešla norma ISO viacerými zmenami, nakoľko sa zvyšovalo povedomie ohľadom nepriaznivých účinkov. Zdravotnícke pomôcky sa najčastejšie využívajú v medicíne, ale svoje uplatnenie nájdu aj v domácnosti. Využívajú sa pri diagnostike chorôb, liečení rán, monitorovaní liečby, na pomoc ľuďom s hendikepom, prípadne na liečbu akútnych alebo chronických chorôb (WHO, 2022). Tieto pomôcky sa vyznačujú rôznymi mechanickými, fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, avšak zloženie zdravotníckych pomôcok môže byť dosť zložitá a v určitých prípadoch môže byť komplikované dodržiavať postupy, ktoré sú stanovené normou ISO 10993. Norma ISO 10993-12, ktorá bola prepracovaná v roku 2021, podrobne opisuje prípravu vzorky, ktorá sa testuje v *in vivo* alebo v *in vitro* podmienkach (extrakcia do polárnych a nepolárnych rozpúšťadiel). Nanešťastie zatiaľ existuje len čiastočný návod na materiály, ktoré absorbujú extrakčné rozpúšťadlá (ISO, 2018; ISO, 2021a; ISO, 2021b).

V našom experimente sme sa venovali testovaniu zdravotníckych pomôcok, ktoré sa využívajú v zubnej/orálnej starostlivosti, či už ide o lepiace pasty určené na zubné protézy alebo krémy na liečbu vredov. Po uskutočnení experimentu sa ukázalo, že tieto produkty sú vysoko absorbujúce rozpúšťadlá. Na extrakciu takýchto materiálov sme použili niekoľko postupov, pričom sme sa zamerali na použitie rôznych pomerov extrakčného činidla (materiálu) a s použitím/vynechaním orbitálneho trepania vzorky. Extrakty, ktoré sme pri našej práci získali, sme následne testovali v súlade s normou ISO 10993-5 využitím testu 3T3 NRU a normy ISO 10993-23, pričom sme použili 3D rekonštruovaný model ľudského tkaniva *epidermis* a iného nekeratinizovaného epitelu, ktorý nám poslúžil ako napodobenina mäkkých tkanív v ústnej dutine.

Na základe výsledkov môžeme skonštatovať, že postup prípravy extraktu mal značný vplyv na výsledky experimentov. Prípravky, ktoré boli v statických podmienkach, vykazovali výrazne nižšie cytotoxické vlastnosti v porovnaní so zmiešanými extraktmi. Model nekeratinizovaného 3D epitelového tkaniva bol citlivejší na prípravky ako 3D kožné tkanivo, ako sa očakávalo. Na základe testovania je možné predpovedať prípadné vedľajšie účinky vybraných zdravotníckych pomôcok používaných v ústnej dutine.

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

Literatúra

[1] ISO 10993-5:2009, Biological evaluation of medical devices — Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity. **Rev. 2017**. 34p

[2] WHO. (2022). https://www.who.int/health-topics/medical-devices#tab=tab_1

Sledovanie rastu *L. monocytogenes* v syntetickom syrovom médiu

Bohach K.^{1,2*}, Minarovičová J.², Véghová A.², Vavreková A.¹, Valík, E.¹

¹Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

²Odbor mikrobiológie, molekulárnej biológie a biotechnológií, Výskumný ústav potravinársky, Národné poľnohospodárske a potravinárske centrum, Priemyselná 4, 824 75 Bratislava

bohachseniia@gmail.com

Úvod

Rod *Listeria* patrí do čeľade *Corynebacteriaceae* a tvorí grampozitívne nepohyblivé paličky. Z 23 rôznych druhov je pre človeka patogénna iba *Listeria monocytogenes* (ŠVPS SR, 2021).

Táto baktéria dobre rastie v širokom rozmedzí teplôt, od -1,5 po 45 °C, pričom najlepšie podmienky pre svoj rast má pri teplotách 30 až 37 °C, pH 4,4-9,4 ($pH_{opt} = 7,0$), $a_v = 0,92$. Rastie v médiách obsahujúcich do 10 % NaCl. Je odolná voči vysušeniu a zmrazeniu (Thornley *et al.*, 2002).

Listeria monocytogenes spôsobuje ochorenie, ktoré nazývame listerióza. Zdrojom nákazy pre človeka sú hlavne zvieratá, svalové mäso, klobásy, plesňové zrejúce syry, nepasterizované mlieko, ovčí hrudkový syr a bryndza z nepasterizovaného ovčieho mlieka, údené lososy, vákuovo balené filety z lososov; pre zvieratá nesprávne fermentovaná siláž. Takisto môže byť zdrojom nákazy čerstvá zelenina (zeler, paradajky, šalát), ktorá bola hnojená čerstvým hnojom (ŠVPS SR, 2021).

Mliečne výrobky sú najviac ohrozenými potravinami, ale najmä mäkké syry, ktoré sa vyrábajú zo surového mlieka. Keď sa patogén dostane do výrobného procesu je potravinový výrobok vystavený nebezpečenstvu kontaminácie a *L. monocytogenes* má výnimočné schopnosti prekonať väčšinu mikrobiologických prekážok (Schrama *et al.*, 2013).

Experimentálna časť

Na uskutočnenie pokusu sme používali dva druhy izolátov: *L. monocytogenes* DK 9611, PFGE profil NS1 – perzistentný, *L. monocytogenes* 120/5, PFGE profil NS4 – sporadický, ktoré pochádzali z ovčieho mlieka.

Na inokuláciu do 300 ml syntetického syrového média s úpravou pH na 7,0 bola použitá 18 h kultúra vyrastená v TSB pri 37 °C (Schrama *et al.*, 2013 a Kagkli *et al.*, 2006). Následne bola zriedená, a potrebné množstvo bolo inokulované do rastového média tak, aby počiatočná koncentrácia buniek bola 10^3 KTJ/ml. Následná inkubácia prebiehala pri 6 °C, 22 °C, 37 °C, pričom vo vopred stanovených časových intervaloch boli stanovené aktuálne počty izolátov na TSA agare. Na základe získaných logaritmov počtov mikroorganizmov v čase boli zostrojené rastové čiary, tzv. primárne modelovanie pre jednotlivé teploty skladovania. Pomocou DMfit modelu podľa Baranyi a kol. (1995) boli z rastových čiar určené rastové parametre, t.j. špecifická rastová rýchlosť μ a trvanie lag fázy λ .

Výsledky a diskusia

Cieľom tejto práce bolo skúmať účinky teploty skladovania na rast dvoch odlišných izolátov potravinového patogénu *Listeria monocytogenes* v syntetickom syrovom médiu tak, aby sme simulovali potenciálny rast *L. monocytogenes* v prevádzkach výroby syrov.

Podľa získaných údajov, ktoré sú zosumarizované v tab. 1, bol rast *L. monocytogenes* pri nižších teplotách prirodzene pomalší, ako pri vyšších teplotách. Pri porovnaní rastových údajov možno konštatovať, že perzistentný izolát NS1 pri 6 °C dosiahne stacionárnu fázu za 312 hodín, pri 22 °C za 30 hodín a pri 37 °C za 16 hodín. Sporadický izolát NS4 pri 6 °C dosiahne stacionárnu fázu za 336 hodín, pri 22 °C za 33 hodín a pri 37 °C za 18 hodín, i keď ich špecifické rastové rýchlosti sú porovnateľné a dĺžka trvania lag fázy perzistentného izolátu je o niečo kratšia (tab. 1).

Tabuľka 1: Hodnoty špecifickej rastovej rýchlosti (h^{-1}) a dĺžky lag fázy (h) pre izoláty *L. monocytogenes* v závislosti od teploty inkubácie.

t [°C]	μ [h^{-1}]		λ [h]	
	Kmeň NS1	Kmeň NS4	Kmeň NS1	Kmeň NS4
6 °C	0,023	0,022	108,098	109,608
22 °C	0,214	0,203	6,234	8,285
37 °C	0,396	0,393	3,135	4,190

Záver

Listeria monocytogenes je dôležitý patogén, ktorý sa v životnom prostredí vyskytuje vo veľkom množstve. Z okolitého prostredia sa môže dostať do surovín a následne do potravinového reťazca, a tým je schopný ohrozovať zdravie spotrebiteľa. Je pôvodcom závažného ochorenia prenášaného potravinami, známeho ako listerióza, ktoré postihuje zvieratá aj ľudí. Modelovanie správania sa perzistentných a sporadických izolátov listérií v rôznych potravinách za rôznych podmienok poskytuje poznatky, ktoré môžu pomôcť účinnejšie eliminovať a znížiť riziko.

Získané experimentálne výsledky ukazujú, že rastová rýchlosť *L. monocytogenes* závisí od teploty skladovania. Čím je teplota skladovania vyššia, tým je rastová rýchlosť vyššia. Z uvedených údajov možno zhrnúť, že rastová rýchlosť perzistentného izolátu je porovnateľná so sporadickým izolátom, a nie sú významné rozdiely v ich rastových rýchlostiach.

Literatúra

- [1] Kagkli, D. M., Tâche, R., Cogan, T. M., Hill, C., Casaregola, S., Bonnarne, P.: *Kluyveromyces lactis* and *Saccharomyces cerevisiae*, two potent deacidifying and volatile-sulphur-aroma-producing microorganisms of the cheese ecosystem. *Applied microbiology and biotechnology*, **2006**, 73(2), 434-442.
- [2] Schrama, D., Helliwell, N., Neto, L., Faleiro, M. L.: Adaptation of *Listeria monocytogenes* in a simulated cheese medium: effects on virulence using the *G-alleria mellonella* infection model. *Letters in applied microbiology*, **2013**, 56(6), 421-427.
- [3] Thornley, C., Mcdowell, R., Lopez, L., Baker, M.: Annual Summary of Outbreaks in New Zealand 2001., **2002**.
- [4] <https://www.svps.sk/potraviny/info_Listeria_monocytogenes.asp>. [Cit. 2022-10-22]

Vliv skladování na mikrobiální složení francouzského sýru Saint-nectaire.

Ing. Lucie Šislerová, prof. Mgr. Václav Brázda, Ph.D

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464, 612 00 Brno-Medlánky

xcsislerova@vutbr.cz

Předmětem práce bylo porovnání mikrobiálního složení mezi farmářským a mlékárenským typem sýru Saint-nectaire a vliv doby a teploty skladování na vývoj mikrobiálního složení, obsah mastných kyselin a aromatických látek.

Sýr Saint-nectaire je tradiční francouzský sýr s chráněným označením původu, který se vyrábí již od 17. století v regionu Auvergne. Pro jeho velikou oblibu se v polovině 20. století jeho výroba rozdělila na dvě části. První způsob výroby zůstává striktně tradiční, kdy se sýr vyrábí z nepasterizovaného mléka, díky čemuž je každý sýr originál. Druhý způsob je modernizovaná, velkoobjemová výroba z pasterizovaného mléka, díky které je výsledný produkt vždy více méně stejný. Hlavním rozdílem mezi těmito výrobami je počáteční úprava mléka, ze které se odvíjí především mikrobiální složení výsledných sýrů.

Pomocí RT-PCR byly identifikovány vybrané mikroorganismy. U farmářského typu Saint-nectaire byly oproti mlékárenskému typu navíc identifikovány *Penicillium roqueforti* a *fuscoglaucum*. U obou typů sýru bylo detekováno nejvyšší množství vybraných mikroorganismů u sýru čerstvého. Při skladování při 20 °C se objevil nárůst oproti sýru čerstvému u těchto mikroorganismů: *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Cladosporium herbarum* a *Penicillium commune* a *camemberti*, a dále byla zaznamenána přítomnost kontaminantů a patogenních organismů. Po týdnu skladování při 20 °C šlo o *Micrococcus luteus*, *Salmonella enterica* a *Staphylococcus aureus* a po dalších dvou týdnech skladování byla navíc identifikována *Listeria monocytogenes*.

Obsah mastných kyselin a těkavých látek byl porovnán u pěti vzorků: sýr čerstvý, sýr skladovaný v lednici po dobu jednoho týdne a tři týdnů a sýr skladovaný při 20 °C po dobu jednoho týdne a tři týdnů. Byl změřen obsah vázaných a volných mastných kyselin, obojí pomocí GC-FID. Obsah vázaných mastných kyselin byl srovnatelný u všech měřených vzorků. Nejvyšší obsah volných mastných kyselin byl u sýru po třech týdnech skladování při 20 °C. Nejvíce zastoupenou mastnou kyselinou je kyselina palmitová. Těkavé látky byly stanoveny pomocí metody HS-SPME-GC-MS. Nejvíce těkavých látek bylo identifikováno v sýru po třech týdnech při 20 °C a v sýru po týdnu v lednici. Nejvíce zastoupenými skupinami byly alkoholy, ketony a kyseliny.

Literatúra

- [1] Coulon JB, Verdier I, Pradel P, Almena M. Effect of lactation stage on the cheesemaking properties of milk and the quality of Saint-Nectaire-type cheese. *J Dairy Res.* 1998 May;65(2):295-305. doi: 10.1017/s002202999700277x. PMID: 9627848.
- [2] Criste A, Copolovici L, Copolovici D, Kovacs M, Madden RH, Corcionivoschi N, Gundogdu O, Berchez M, Urcan AC. Determination of changes in the microbial and chemical composition of Ţaga cheese during maturation. *PLoS One.* 2020 Dec 3;15(12):e0242824. doi: 10.1371/journal.pone.0242824. PMID: 33270702; PMCID: PMC7714210.

- [3] Irlinger F, Layec S, Hélinck S, Dugat-Bony E. Cheese rind microbial communities: diversity, composition and origin. *FEMS Microbiol Lett.* 2015 Jan;362(2):1-11. doi: 10.1093/femsle/fnu015. Epub 2014 Dec 4. PMID: 25670699.
- [4] Marcellino O S B SN, Benson DR. The Good, the Bad, and the Ugly: Tales of Mold-Ripened Cheese. *Microbiol Spectr.* 2013 Oct;1(1). doi: 10.1128/microbiolspec.CM-0005-12. PMID: 26184810.

STUDIUM STABILITY KAROTENOIDŮ V BATÁTECH

Bc. Martina Štěpánová, Ing. Aliksandra Kharoshka, doc. Dr. Ing. Věra Schulzová

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

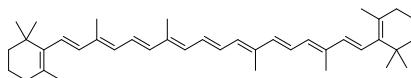
stepanot@vscht.cz

Úvod

Karotenoidy jsou přírodní lipofilní barviva, která se vyskytují v řasách, bakteriích, houbách a rostlinách. Zvířata včetně člověka karotenoidy nedokážou syntetizovat, proto se do jejich těla dostávají skrze potravu, kde působí jako antioxidanty nebo snižují riziko rakoviny^{1,2}. Karotenoidy se řadí mezi isopreny a ve své struktuře obsahují konjugované dvojné vazby. Tyto konjugované dvojné vazby umožňují karotenoidům absorbovat světlo a dodávají jim také charakteristické zbarvení. Karotenoidy se dělí na karoteny a xantofyly. Xantofyly ve své struktuře obsahují kyslík a patří mezi ně například lutein nebo zeaxantin. Karoteny mají čistě uhlíkový řetězec. Mezi ně se řadí například lykopen nebo β -karoten (viz **Obrázek 1**)³.

Batáty jsou dobrým zdrojem provitaminu A (především β -karotenu) pro lidi v rozvojových zemích, obvykle se konzumují až po tepelném zpracování. Při tomto zpracování může docházet ke změnám obsahu karotenoidů. Extrakty z batátů se mohou používat jako přídatná barviva v potravinářském průmyslu⁴.

Karotenoidy jsou poměrně nestabilní a při zpracování ovoce nebo zeleniny dochází k jejich isomeraci nebo degradaci⁵. Karotenoidy, které mají ve své struktuře méně než 40 uhlíků, se nazývají apokarotenoidy. Apokarotenoidy jsou produkty oxidační degradace karotenoidů. Řadí se mezi ně například β -citraurin, β -apo-8'-karotenal nebo β -apo-10'-karotenal⁶.



Obrázek 1: *all-trans* β -karoten

Experimentální část

Byl sledován obsah karotenoidů a jejich degradační produkty v čerstvých batátech, batátovém pyré, a batátech konvenčně (2 min, 160 °C) a vakuově (6 min, 120 °C) smažených. Analýza karotenoidů byla provedena pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) ve spojení s detektorem diodového pole (DAD), separace byla provedena na koloně Poroshell 120 EC-C18 (100 mm×2.1 mm; 2.7 μ m, Agilent Technologies, USA) s využitím gradientové eluce, jako extrakční činidlo byl použit hexan. K uvolnění vázaných karotenoidů byla aplikována hydrolýza pomocí 30 % KOH.

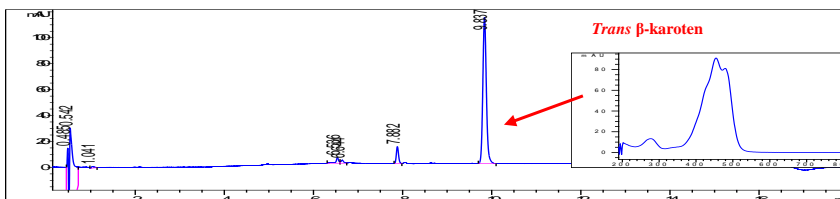
Stanovení degradačních produktů bylo provedeno pomocí superkritické fluidní chromatografie (SFC) s hmotnostní spektrometrií (Q-TOF). Separace byla provedena na koloně Viridis HSS C18 SB (100 mm×3 mm; 1.8 μ m; Waters, USA). Bylo využito gradientové eluce a extrakce byla provedena směsí dichlormethan:methanol 1:1.

Výsledky a diskuze

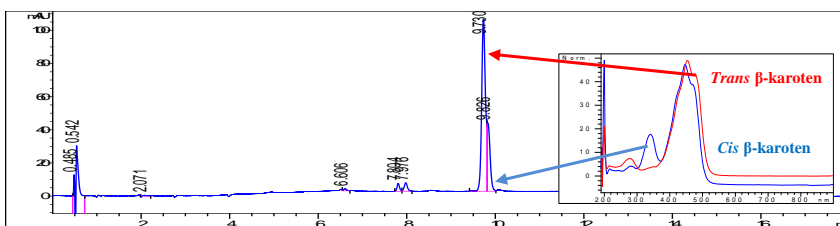
V čerstvých batátech, batátovém pyré i ve smažených batátech byl detekován β -karoten. V čerstvém vzorku se β -karoten vyskytoval v *all-trans* formě (viz **Obrázek 2**). Při tepelném zpracování došlo k isomerii na *cis* konformaci, tato změna je patrná při porovnání absorpčních

spekter. Z **Obrázku 3** je vidieť nárůst absorbance kolem 325 nm, která je charakteristická pro již zmíněné *cis* isomery β -karotenu. Při všech tepelných zpracováních tedy došlo ke vzniku *cis* isomeru. Při konvenčním i vakuovém smažení došlo k výraznému poklesu obsahu (u obojího kolem 80 %) *trans* β -karotenu. Na druhou stranu v batátovém pyré byl zjištěn mírný nárůst (asi o 12 %) obsahu *trans* β -karotenu. Při smažení dochází k degradaci karotenoidů, která je ovlivněna světlem, teplotou, přítomností kyslíku nebo obsahem vlhkosti⁵. V batátech byl také sledován vznik degradačních produktů, některé byly následně detekovány.

Obrázek 2: Chromatogram a absorpční spektrum čerstvých batátů, *trans* β -karoten, $\lambda = 450$ nm



Obrázek 3: Chromatogram a absorpční spektrum konvenčně smažených batátů, *cis/trans* β -karoten, $\lambda = 450$ nm



Závěr

Batáty jsou dobrým dietárním zdrojem karotenoidů, obsah β -karotenu se u nich pohybuje v rozmezí od 474 do 2873 mg/kg sušiny (v závislosti na tom, zda jsou čerstvé nebo tepelně zpracované). Tepelné zpracování batátů vede k částečné isomeraci a degradaci karotenoidů. Vznikající *cis* isomery jsou biologicky dostupnější než *trans* isomery. Přídavek oleje zvyšuje extrahovatelnost a s tím i související biologickou dostupnost karotenoidů.

1. Eggersdorfer, M.; Wyss, A., Carotenoids in human nutrition and health. *Arch. Biochem. Biophys.* **2018**, *652*, 18-26.
2. Maoka, T. J. J. o. n. m., Carotenoids as natural functional pigments. **2020**, *74* (1), 1-16.
3. Rodriguez-Concepcion, M.; Avalos, J.; Bonet, M. L.; Boronat, A.; Gomez-Gomez, L.; Hornero-Mendez, D.; Limon, M. C.; Melendez-Martinez, A. J.; Olmedilla-Alonso, B.; Palou, A.; Ribot, J.; Rodrigo, M. J.; Zacarias, L.; Zhu, C. F., A global perspective on carotenoids: Metabolism, biotechnology, and benefits for nutrition and health. *Prog. Lipid Res.* **2018**, *70*, 62-93.
4. Kourouma, V.; Mu, T.-H.; Zhang, M.; Sun, H.-N. J. L., Effects of cooking process on carotenoids and antioxidant activity of orange-fleshed sweet potato. **2019**, *104*, 134-141.
5. Mutsokoti, L.; Panozzo, A.; Tongonya, J.; Kebede, B. T.; Van Loey, A.; Hendrickx, M., Carotenoid stability and lipid oxidation during storage of low-fat carrot and tomato based systems. *LWT-Food Sci. Technol.* **2017**, *80*, 470-478.
6. Rodriguez-Amaya, D. B., *Food carotenoids: chemistry, biology and technology*. John Wiley & Sons: 2015.

MONITORING ÓPIOVÝCH ALKALOIDOV V SEMENÁCH MAKU SIATEHO A JEHO PRODUKTOCH

Monika Pšenáková, Kateřina Šebelová, Jana Hajšlová

*Ústav analýzy potravín a výživy, Fakulta potravinárskej a biochemickej technológie,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6*

psenakom@vscht.cz

Úvod

Makové semená, pochádzajúce z rastliny *Papaver somniferum* L., patria medzi tradičné suroviny stredoeurópskej kuchyne. Mak, ako taký, má významné postavenie vo výžive človeka. Vzhľadom na množstvo skonzumovaného maku na osobu v Českej a Slovenskej republike, je nevyhnutné monitorovať jeho nezávažnosť. Mak a produkty z neho, ktoré sú poskytované konečnému spotrebiteľovi, by nemali predstavovať zdravotné riziká. [1] V rastline maku siateho sa prirodzene vyskytujú ópiové alkaloidy. Ide o biologicky aktívne látky syntetizované rastlinou ako sekundárne metabolity. Z chemického hľadiska ide o dusíkaté heterocyklické zlúčeniny. Tieto látky sú prítomné v celom cievnom systéme rastliny. Semená nie sú jeho súčasťou a preto ópiové alkaloidy neobsahujú. Počas zberu, pozberových úprav, či po poškodení makovej kapsule hmyzom, môže dôjsť ku kontaminácii makových semien alkaloidmi. [2, 3] Okrem nežiaducej kontaminácie dochádza na trhu s potravinami aj k falšovaniu maku. K tomu dochádza ak výrobcovia miešajú potravinárske odrody maku siateho s technickými odrodami, prípadne je nimi potravinársky mak úplne nahradený. Technické odrody obsahujú väčšie množstvá ópiových alkaloidov. Sú pestované primárne za účelom tieto látky z rastliny izolovať a ďalej ich spracovávať farmaceutickým priemyslom. [4] Európska únia má zakotvený limit obsahu OA pre potravinársky mak ako tzv. morfinový ekvivalent na $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Morfinový ekvivalent je definovaný ako suma morfin + $0,2 \cdot \text{kodeín}$. [5]

Cieľom tejto práce bolo monitorovať obsah ópiových alkaloidov a ich pomerový profil u vzoriek makových semien a iných výrobkov z neho ponúkaných spotrebiteľom. Celkom bolo analyzovaných 32 vzoriek. Všetky vzorky boli kriticky zhodnotené z hľadiska obsahu a profilov siedmich ópiových alkaloidov (morfin, kodeín, tebaín, oripavín, papaverín, noskapín a laudanozín) a dané do kontextu spolu s ďalšími kvalitatívnymi parametrami konkrétnych vzoriek a platnými legislatívnymi limitmi.

Experimentálna časť

Ópiové alkaloidy boli extrahované z povrchu makových semien do extrakčného činidla. Ako extrakčné činidlo bol použitý okyslený metanol 99,0 % kyselinou octovou na výslednú koncentráciu 0,1 %. Hladiny ópiových alkaloidov vo vzorkách makových semien a makových múk boli stanovované metódou vysoko účinnej kvapalinovej chromatografie v spojení s tandemovou hmotnostnou spektrometriou (UHPLC-MS/MS). Separované boli kvapalinovým chromatografom Agilent 1290 (USA) na chromatografickej kolóne Atlantis HILIC Silica (rozmer: 100 x 3,0 mm; priemer častíc: 3 μm , výrobca: Waters, USA). Mobilnú fázu, na elúciu analytov, tvoril 50 mM mravenčan amónny o pH = 3 a acetonitril. Samotná elúcia bola v gradientovom prevedení. Na detekciu analytov bol využitý tandemový hmotnostný spektrometer od spoločnosti Agilent 6495 Triple Quad LC/MS (USA). Ionizácia analytov pred samotnou detekciou prebiehala elektrosprejom v pozitívnom režime (ESI+). Analyzátor iónov bol typu trojitého kvadrupólu. Ópiové alkaloidy boli identifikované pomocou monitorovania hmoty iónov m/z (prekurzorových a charakteristických produktových) v kombinácii s porovnávaním retenčných časov analytov a štandardov. Ku kvantifikácii analytov bola využívaná metóda kalibračnej krivky.

Výsledky a diskusia

Obsahy jednotlivých ópiových alkaloidov boli stanovované v 19 vzorkách celých semien, 10 vzorkách mletých semien, dvoch vzorkách makových múk a jednej vzorke makoviny. Medzi vzorkami sa okrem modro semenných makových semien nachádzali aj vzorky bielej či okrovej farby. Analyzované vzorky boli získané z českej trhovej siete, z českých internetových obchodov a od súkromných slovenských pestovateľov.

Makové semená, pochádzajúce z veľkoobchodných sietí a z internetových obchodov, z väčšiny spĺňali ako české tak európske limity pre OA. Pri jednej vzorke, s neuvedenou krajinou pôvodu, boli prekročené oba legislatívne limity a ďalšia prekračovala iba český legislatívny limit. Vzorky slovenských makových semien by z hľadiska EÚ legislatívy, do ktorej spadajú, boli vyhovujúce. Všetky vzorky spĺňali EÚ limit $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Vzhľadom na výsledky tejto analýzy možno uviesť, že počas pestovania, zberu, balenia a skladovania nedošlo u vzoriek z malovýroby k výraznej kontaminácii makových semien. Malovýrobcovia tak ponúkajú spotrebiteľovi makové semená, ktoré sú z hľadiska obsahu OA porovnateľné so semenami ponúkanými veľkoproducentmi.

Nálezy ópiových alkaloidov v makových múkach boli vzhľadom na legislatívu nadlimitné. Makové múky podstúpili väčšiu technologickú úpravu ako samotné makové semená. Príkladom je deklarované odtučnenie. Dá sa predpokladať, že odtučnením došlo k zakonzentrovaniu všetkých zložiek nerozpustných v tukoch samotného výrobku a tým aj k zakonzentrovaniu prítomných ópiových alkaloidov.

Stanovené boli aj profily siedmich ópiových alkaloidov. Profil OA môže slúžiť ako na odhalenie falšovania makových semien, tak aj na charakterizáciu odrôd maku siateho. Pre vzorky bielo semenných makových vzoriek boli stanovené a potvrdené charakteristické pomery jednotlivých alkaloidov. Taktiež koreloval pomer jednotlivých alkaloidov medzi makovinou a semenami z makovic.

Záver

Európsku legislatívu, limit pre morfinový ekvivalent, nespĺňali všetky vzorky makových múk a jedna vzorka modro semenného maku. Celkovo je možné zhrnúť, že vzorky, ktoré deklarovali ako krajinu pôvodu Českú republiku (resp. Slovenskú republiku), obsahovali ópiové alkaloidy na akceptovateľných hladinách. Naopak problémovými sa ukázali práve vzorky s nedeklarovanou krajinou pôvodu. Pre vysoké nálezy hladín ópiových alkaloidov u makových múk by bolo potrebné upresnenie ich legislatívneho zaradenia k potravinárskym komoditám.

Budúce analýzy sa budú zameriavať práve na výrobky tohto typu (makové múky) a taktiež na pekársku výrobky. Pekárske výrobky Európska legislatíva po novom zaradila medzi kontrolované komodity z hľadiska povoleného obsahu ópiových alkaloidov vo forme morfinového ekvivalentu na maximálne $1,50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. [5]

Literatúra

- [1] Mikšík, V.; Lohr V. The czech republic the largest producer of breadseed poppy. *Ministerstvo zemědělství ČR*. **2020**, 978-80-7434-584-5.
- [2] Pushpangadan, P. Poppy. In *Handbook of Herbs and Spices*. 2nd ed.; Woodhead Publishing, 2012; 37-448. 978-0-85709-040-9.
- [3] Labanca, F. Papaver somniferum L. taxonomy, uses and new insight in poppy alkaloid pathways. *Phytochemistry Reviews*. **2018**, 17 (4), 853-871.
- [4] Kubík, M.; Cuhra P. MAK A OPIÁTY – zkušenosti SZPI s kontrolou máku. *Výživa a potraviny*. **2015**, 78-79.
- [5] NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) 2021/2142 ze dne 3. prosince 2021, kterým se mění nařízení (ES) č. 1881/2006, pokud jde o maximální limity opiových alkaloidů v některých potravinách. Úředný vestník Európskej únie. **2021**.

Vplyv all-trans retinovej kyseliny na morfológiu kardiomyoblastov

Jakub Štepanovský, Zuzana Ševčíková Tomášková

Ústav molekulárnej fyziológie a genetiky, Oddelenie biofyziky a elektrofyziológie

Centrum biovied, Slovenská akadémia vied

xstepanovskyj@stuba.sk

V tkanivovom inžinierstve je jedna zo zásadných otázok smerovaná k regenerácii poškodeného srdcového tkaniva. Základom takého tkaniva sú bunky nazývané kardiomyocyty, ktoré je možné získať odvodením z kmeňových buniek. Následne je možné tieto bunky transplantovať a využiť na liečbu srdcových ochorení. V minulosti, už bol tento postup pomerne rozsiahle skúmaný (1). Vo výskume sa však často používajú bunky H9C2 - kardiomyoblasty, ktoré sú vhodným modelom pre kardiomyocyty. Dôvodom je, že práca s kardiomyocytmi je pomerne náročná, nakoľko sa tieto bunky krátko po narodení prestanú množiť. Okrem toho sa kardiomyocyty kvôli svojej krehkosti ťažko udržiavajú v kultúre. Ide o prácu, kde je nutné odoberať vzorky priamo zo srdcového tkaniva. To znamená, že je potrebné usmrčovanie laboratórných zvierat, ktoré v dnešnej dobe rezonuje v spoločnosti ako problém, ktorému by sa malo predchádzať. Tejto etickej otázke je možné predísť použitím vyššie spomenutých buniek kardiomyoblastov H9C2, ktoré sa však od kardiomyocytov viditeľne morfológicky líšia (2, 3). V minulosti už bolo popísané, že je možné pôsobením kyseliny all-trans retinovej doceliť diferenciaciu kardiomyoblastov smerom ku kardiomyocytom (1, 2). Adherentné bunky H9C2 sú izolované z embryonálneho potkanieho srdcového tkaniva pre následné použitie *in vitro* ako model pre srdcové, ale aj kostrové svalové bunky. (3)

Prítomnosť kyseliny all-trans retinovej v médiu počas niekoľkých dní spôsobuje podľa článku (3) zmeny vo fungovaní kardiomyoblastov a zvyšuje expresiu určitých génov, ktoré sú typicky exprimované v kardiomyocytoch. Docieli sa tým vznik fenotypu podobného kardiomyocytom. Príkladom génov s ovplyvnenou expresiou po pridaní kyseliny all-trans retinovej je gén kódujúci srdcové sarkomérne proteíny ako troponín T, alebo transportéry vápnika (3). Okrem toho jednorazová aplikácia kyseliny all-trans retinovej vplyva aj na mitochondrie v kardiomyoblastoch, konkrétne má za následok zvýšenie hustoty mitochondriálnej siete a dynamiky mitochondrií (4).

Cieľom našej práce bolo charakterizovať morfológické zmeny buniek kardiomyoblastov, ktoré vznikli pridávaním kyseliny all-trans retinovej s koncentráciou 10nM. Kyselinu sme aplikovali počas 7 až 14 dní, ale po 7 dňoch už boli bunky príliš husto rozrastené a odplavovali sa zo sklíčka, na ktorom rástli. Jednou z možností ako tomu zabrániť je použitie poly-lyzínu. Ten slúži v podstate ako „lepidlo“ na bunky, aby držali na sklíčku. Bunky sme kultivovali v Dulbeccovom modifikovanom Eaglovom mediu (DMEM) s 1% fetálneho bovinného séra. Použili sme len 1%, aby nebol rast buniek príliš rýchly. Okrem toho kultivačné médium

obsahovalo aj prídavok antibiotík streptomycínu a penicilínu. Médium sme pravidelne každý deň menili a pridávali retinový kyselinu. Pozorovanie zmien v morfológii sme uskutočnili pomocou konfokálnej mikroskopie. Bunky sme označili fluorescenčnými značkami: Hoechst na označenie jadra, tetrametylrodamin metylester na označenie mitochondrií a Cell Mask plasma membrane deep red na označenie plazmatickej membrány. Sledovali sme zmenu tvaru bunky meraním jej veľkosti a zároveň sme analyzovali morfológiu ich mitochondriálnych sietí. Z výsledkov po 7 dňoch je zrejmé, že tvar buniek sa predĺžil oproti pôvodnému stavu, čo sa prejavilo vo vyššej hodnote plochy buniek. Nepozorovali sme žiadne zmeny v parametroch mitochondriálnych sietí. Očakávali sme aj prítomnosť buniek s viacerými jadrami, no ich počet vo vzorke bol zanedbateľný a porovnateľný s kontrolnými bunkami. Tento náš výsledok sa ale nezohoduje s výsledkami z literatúry (5). Pravdepodobným problémom bola nedostatočná koncentrácia kyseliny all-trans retinovej v našich podmienkach. V publikáciách bola použitá koncentrácia v rozsahu od 10 nM až do 1 μ M (2). V budúcnosti použijeme vyššie koncentrácie retinovej kyseliny (100 nM a 1 μ M), až kým nedosiahneme pozorovateľnú diferenciáciu smerom ku kardiomyocytom.

Zdroje:

- (1) SUHAERI, M., SUBBIAH, R., VAN, S.Y., DU, P., KIM, I.G., LEE, K., PARK, K., 2015, Cardiomyoblast (H9C2) differentiation on tunable extracellular matrix microenvironment. *Tissue Engineering Part A*, doi: 10.1089/ten.tea.2014.0591
- (2) BRANCO, A.F., PEREIRA, S.P., GONZALES, S., GUSEV, O., RIZVANOV, A.A., OLIVEIRA, P.J., 2015, Gene Expression Profiling of H9c2 Myoblast Differentiation towards a Cardiac-Like Phenotype, *PLoS One*, PMID: 26121149
- (3) FU, J., GAO, J., PI, R., LIU, P., 2005 An Optimized Protocol for Culture of Cardiomyocyte from Neonatal Rat. *Cytotechnology*, doi: 10.1007/s10616-006-6334-6
- (4) KUREKOVA, S., SEVCIKOVA TOMASKOVA, Z., ANDELOVA, N., MACEJOVA, D., CERVIENKOVA, M., BRTKO, J., FERKO, M., GRMAN, M., MACKOVA, K., 2022, The effect of all-trans retinoic acid on the mitochondrial function and survival of cardiomyoblasts exposed to local photodamage, *Cell Biol Int*, doi: 10.1002/cbin.11784
- (5) KANKEU, C., CLARKE, K., VAN HAVER, D., GEVAERT, K., IMPENS, F., DITTRICH, A., RODERICK, H.L., PASSANTE, E., HUBERT, H.J., 2018, Quantitative proteomics and systems analysis of cultured H9C2 cardiomyoblasts during differentiation over time supports a 'function follows form' model of differentiation, *Mol Omics*, doi: 10.1039/c8mo00036k

BEZPEČNOSŤ A KVALITA LESNÝCH PLODOV Z RIZIKOVÝCH LOKALÍT HOREHRONIA

Silvia Fedorková, Hana Franková, Monika Ňorbová, Natália Čeryová

*Ústav potravinárstva, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Slovenská poľnohospodárska
univerzita v Nitre Tr. A. Hlinku 2, 949 76*

xfedorkovas@uniag.sk

Úvod

Horehronie patrí k horským regiónom na strednom Slovensku, ktorý je lemovaný Národným parkom Muránska planina a Nízke Tatry [1]. Je reprezentovaný bohatou prírodnou diverzitou, vďaka čomu patrí k známym turistickým lokalitám. Lesné ekosystémy Horehronia poskytujú bohaté zastúpenie lesného ovocia a jedlých druhov húb, ktoré obsahujú mnohé živiny a fytochemikálie prospešné pre ľudské zdravie. Práve z tohto dôvodu sú lesné plody v čerstvom alebo spracovanom stave súčasťou mnohých pokrmov [2,3]. Horské ekosystémy sú však aj v regióne Horehronia ovplyvnené priemyselnou činnosťou, ktorá pôsobí na všetky zložky životného prostredia [4].

Do základnej skupiny znečisťujúcich látok patria aj rizikové prvky, ktoré majú rôzne účinky, zdroj pôvodu a variabilné vlastnosti. Rizikové prvky sa dostávajú do životného prostredia z geologického prostredia zvetrávaní hornín, ale vo väčšej miere spôsobuje prienik týchto prvkov do ekosystémov antropogénna činnosť [5].

Kontaminácia potravín rizikovými prvkami je vážnym problémom verejného zdravia na celom svete. V dôsledku príjmu kontaminovaných potravín sa môže vyvinúť viacero chorôb [6]. Počas posledných desaťročí rastúci dopyt po bezpečnosti potravín podnietil výskum, týkajúci sa rizika spojeného s konzumáciou potravín kontaminovaných pesticídmi, rizikovými prvkami a toxínmi [7].

Experimentálna časť

V práci sme sa zamerali na stanovenie obsahu rizikových prvkov (Fe, Cu, Cd, Ni, Zn, Pb) v pôdach, lesných plodoch a zelených častiach rastlín, metódou AAS s prístrojom VARIAN AA240FS. Na analýzy sme použili vzorky brusnice čučoriedkovej, brusnice obyčajnej, jahody obyčajnej, ostružiny malinovej, ruže šíповej, hriba smrekového, kuriatka jedlého a suchohriba hnedého, za obdobie rokov 2020, 2021. Odborné miesta sa nachádzajú v oblastiach regiónu Horehronie (Nízke Tatry – Polomka, Predajná, Slovenské rudohorie – Polomka). Získané výsledky sú vyjadrené v $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ čerstvej hmoty. Zdravotné riziká spojené s konzumáciou lesných plodov sme hodnotili na základe výpočtu odhadovanej dennej expozície – estimated daily intake (EDI), cieľového rizikového kvocientu – target hazard quotient (THQ) a indexu nebezpečnosti – hazard index (HI).

Výsledky a diskusia

Vo všetkých analyzovaných pôdach predstavuje najväčšie riziko obsah Cd, ktorý bol vyšší ako jeho limitná hodnota (0,7; pri $\text{pH} < 6$: $0,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) [8]. Nami stanovené obsahy Cd boli v rozmedzí od $0,74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Zadná hoľa) do $9,17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Ždiarska dolina). Obsah mobilných foriem Pb bol nad kritickou hodnotou v ôsmich pôdnych vzorkách. Rizikové prvky v rastlinných vzorkách sme porovnávali s Vyhláškou MZ [9] a Nariadeniami komisie EÚ [10,11]. V oboch rokoch boli v lesnom ovocí prekročené najvyššie prípustné množstvá pre Cd, ktoré sa pohybovali od 0,03 do $0,12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Obsah Ni vo vzorke šípok v roku 2020 bol totožný s maximálnym prípustným množstvom (0,5 mg.kg⁻¹). Obsahy Cu a Zn boli nižšie ako stanovené maximálne prípustné množstvá. Vo vzorke šípok bol v roku 2021 dvojnásobne vyšší obsah Pb (0,2 mg.kg⁻¹), ako určuje Nariadenie komisie (EÚ). Stanovené obsahy rizikových prvkov v listoch a stonkách brusnice čučoriedkovej a obyčajnej, ostružiny malinovej a jahody obyčajnej nepresiahli najvyššie prípustné množstvá ani pri jednom rizikovom prvku. Vo vzorkách divorastúcich húb bolo prekročené najvyššie prípustné množstvo v roku 2021 pre Zn vo vzorke suchohríba hnedého (25,64 mg.kg⁻¹) a pre Cd vo vzorke hríba smrekového – Muránska planina (0,54 mg.kg⁻¹). Odhadované denné príjmy (EDI) všetkých rizikových prvkov boli nižšie ako akceptovateľný denný príjem (ADI). Cieľový rizikový kvocient (THQ) a index nebezpečnosti (HI) analyzovaných vzoriek bol < 1, čo znamená, že priemerná konzumácia lesných plodov z Horehronia nepredstavuje zdravotné riziko pre konzumenta.

Záver

Naše zistenia naznačujú, že priemerná konzumácia lesných plodov z lokalít Horehronia nepredstavuje pre konzumenta významné zdravotné riziko. Je však potrebné monitorovanie lesných ekosystémov, regulácia, odstraňovanie a sanácia starých environmentálnych záťaží, ktoré predstavujú časovanú hrozbu pre okolité územia.

Podakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0722/19.

Literatúra

- [1] Čeman, R. Geografický atlas Slovenská republika; Mapa Slovakia Plus: Bratislava, **2010**.
- [2] Rajakuna, A.;Manuful, CH. F.;Abu-Reidah, I. M.; Critch, A. L.; Vidal, N. P.; Pham, T. H.; Cheema, M.; Thomas, R. Food Bioscience. **2021**, 47, 101471.
- [3] Čallag, E. Enviromagazín. **2018**, 23 (1), 34-35.
- [4] Čižmárová, K.; Škodová, M.; Borodovčák, P.; Gregorová, B.; Ferenc, Š.; Balážovič, J. Regionálna geografia Horného Pohronia. Belianum – Vydavateľstvo UMB: Banská Bystrica, **2013**.
- [5] Andráš, P.; Ladomerský, J.; Hroncová, E. Environmentálne manažérstvo vo výrobnjej sfére VII. Environmentálne záťaže a ich riešenia. Belianum – Vydavateľstvo UMB: Banská Bystrica, **2017**.
- [6] Zakir, H. M.; Quadir, Q. F.; Mollah, M. Z. I. Expo Health. **2021**, 12, 253-268.
- [7] Bartha, S.; Taut, I.; Goji, G.; Vlad, I. A.; Dinulicã, F. Int. J. Environ. Res. Public Health. **2020**, 17 (5), 1507.
- [8] ZÁKON Č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- [9] VYHLÁŠKA MINISTERSTVA ZDRAVOTNÍCTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY Č. 2/1994 Z. z., ktorou sa ustanovujú hygienické požiadavky na cudzorodé látky v požívatinách.
- [10] NARIADENIE KOMISIE (EÚ) 2021/1317 z 9. augusta 2021, ktorým sa mení nariadenie (ES) č. 1881/2006, pokiaľ ide o maximálne hodnoty obsahu olova v určitých potravinách.
- [11] NARIADENIE KOMISIE (EÚ) 2021/1323 z 10. augusta 2021, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie (ES) č. 1881/2006, pokiaľ ide o maximálne hladiny kadmia v určitých potravinách.

Fyziologické účinky aflatoxínu B1 po ošetrení nízkoteplotnou plazmou na rôzne bunkové kultúry

Bolebruchová Michaela, Kaliňáková Barbora

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

bolebruchova.michaela@gmail.com

Aflatoxíny (AF) sú sekundárne metabolity produkované rôznymi plesňami rodu *Aspergillus*, najmä druhmi *A. flavus* a *A. parasiticus*. Spomedzi všetkých aflatoxínov (skupín B, G a M) má práve aflatoxín B1 (AFB1) najsilnejšie toxické účinky. [1] AFB1 je imunotoxický a hepatotoxický, prispieva k zhoršenej produktivite a reprodukčnej účinnosti, spôsobuje zápalové reakcie, a pôsobí ako supresor rastu. AFB1, ktorý je globálne spojený s približne 25 % podielom rakoviny pečene a je najsilnejším známym prirodzene sa vyskytujúcim karcinogénom pečene. Okrem toho existuje veľmi znepokojujúce spojenie medzi expozíciou AFB1 a poruchami rastu v detstve, čo môže viesť k množstvu nepriaznivých zdravotných problémov aj v dospelosti. [2]

Po požití sa AFB1 absorbuje hlavne v tenkom čreve, najúčinnnejšie v dvanástniku. AFB1 sa absorbuje v mezenterickej žile, a nie v lymfatických cievach. Neskôr sa samotný AFB1, ako aj jeho metabolity transportujú z krvi do lúmenu čreva. AFB1 preniká do hepatocytov neiónovou difúziou. Preto je jeho prenos do buniek nenasýtený a nemôže byť prerušený metabolickým energetickým stavom a proteázou tento proces vychytávania neinhibujú. [3]

Predchádzajúce štúdie s použitím rádioaktívne značeného AFB1 ukázali, že ľahko preniká do ľudskej pokožky. Na posúdenie toxického a karcinogénneho potenciálu AFB1 v koži bolo vykonaných niekoľko štúdií *in vitro*. AFB1 tiež vykazuje silnú transformačnú schopnosť v testoch na mäkkom agare s použitím ľudských dermálnych fibroblastov. [4] AFB1 môže poškodiť rôzne časti nešpecifickej a špecifickej imunity, ako aj odolnosť voči chorobám u mnohých živočíšnych druhov. Konzumácia krmiva kontaminovaného AFB1 znížila fagocytárnu schopnosť a sekréciu cytokínov podskupín T-buniek a buniek makrofágovej línie u brojlerových kurčiat, králikov a myši. Po inkubácii s AFB1 *in vitro* došlo k zníženiu potenciálu adhérence k substrátu a fagocytárnej aktivity v kuracích peritoneálnych makrofágoch. [5]

Na základe týchto poznatkov o fyzikálnych a chemických vlastnostiach AFB1 sme zvolili niekoľko analytických metód, ktorými sme overovali mieru degradácie AFB1 po ošetrení nízkoteplotnou plazmou (NTP) a jeho štrukturálne zmeny. Medzi nimi boli mikroskopia kryštálov, infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou, spektroskopia v ultrafialovej a viditeľnej oblasti spektra, protónová nukleárna magnetická rezonancia, röntgenová fotoelektrónová spektroskopia a vysokoučinná kvapalinová chromatografia. Ďalej sme sledovali biologické účinky AFB1 ošetreného NTP na viabilitu a proliferáciu bunkových kultúr NIH/3T3 a L1210 sledovali farbením trypanovou modrou, neutrálnou červenou a MTT testom; a morfológiu buniek uvedených bunkových kultúr pomocou dvojitého farbenia fluorescenčnými farbivami Hoechst 33258 a PI.

Z výsledkov vyplýva, že AFB1 má po ošetrení NTP vo svojej štruktúre menšie zastúpenie C=O a väčšie zastúpenie uhlíka viazaného s kyslíkom jednoduchou väzbou; menej dvojítých väzieb; a porušenú dvojitú väzbu na furánovom kruhu. Na základe týchto zmien môžeme povedať, že časť AFB1 pri ošetrení NTP podlieha epoxidácii, a časť podlieha adícii vody. Testy viability zasa ukázali, že po kultivácii buniek oboch bunkových kultúr s AFB1 ošetreným NTP dochádza k zvýšeniu viability oproti kontrolným bunkám kultivovaným s neošetreným AFB1, teda dochádza k

zníženiu cytotoxického účinku AFB1 po ošetroaní NTP. Pri sledovaní zmien morfológie buniek kultivovaných s AFB1 ošetrovaným NTP bola pozorovaná indukcia nekrózy aj skorej fázy apoptózy pri oboch bunkových líniách.

PodĎakovanie

Príspevok vznikol za finančnej podpory projektu APVV-16-0216.

Literatúra

- [1] Wu, Y.; Cheng, J. H.; Sun, D. W. Trends Food Sci. Technol. **2021**, 109, 647-661.
- [2] Valencia-Quintana, R.; Milić, M.; Jakšić, D.; Šegvić Klarić, M.; Tenorio-Arvide, M. G.; Pérez-Flores, G. A.; Bonassi, S.; Sánchez-Alarcón, J. Int. J. Environ. Res. Public Health. **2020**, 17(21), 7850.
- [3] Engin, A. B.; Engin, A. Environ. Toxicol. Pharmacol. **2019**, 65, 90-96.
- [4] Rastogi, S.; Dogra, R.K.S.; Khanna, S. K.; Das, M. Food Chem. Toxicol. **2006**, 44, 670-677.
- [5] Pang, V. F.; Chiang, C. F.; Chang, C. C. Vet. Med. Sci. **2020**, 6(4), 919-925.

Zmeny v biosyntetickej dráhe ergosterolu ovplyvňujú integritu bunkovej steny u kvasinky *C. glabrata*

Daniel Eliaš, Nora Tóth Hervay, Yvetta Gbelská

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mikrobiológie a virológie,
Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika

elias25@uniba.sk

Úvod

Bunková stena húb je dynamická štruktúra, ktorá poskytuje hubám mechanickú oporu, podieľa sa na formovaní tvaru bunky a limituje permeabilitu. U fungálnych patogénov sa podieľa aj na patogenéze. Zloženie bunkovej steny je variabilné a mechanicky robustné. Je regulované vonkajšími podmienkami a rôznymi formami bunkového stresu. U húb bunková stena pozostáva najmä z β -(1,3) a β -(1,6) glukánu, chitínu a glykozylovaných proteínov [1,2]. S bunkovou stenou húb sú tiež asociované mnohé virulénne faktory. Proteíny prítomné v bunkovej stene zodpovedajú za adhéziu, hydrofobicitu a následnú tvorbu biofilmu. Kvasinka *C. glabrata* je súčasťou prirodzenej mikroflóry človeka, avšak jej prítomnosť je tiež asociovaná so život ohrozujúcimi infekciami u imunokompromitovaných pacientov [3]. Syntéza bunkovej steny je regulovaná viacerými signalizačnými dráhami, medzi inými aj kalcineurínovou signalizačnou dráhou, ktorej výskum poukázal na účasť vo virulencii a citlivosti *C. glabrata* voči antifungálnym látkam [4]. Predchádzajúce štúdie tiež poukázali na súvislosť medzi obsahom ergosterolu, kľúčovej molekuly zodpovedajúcej za správne fungovanie plazmatickej membrány, a vlastnosťami bunkovej steny [5] či schopnosťou tvoriť biofilm [6]. Dôležitým génom v biosyntetickej dráhe ergosterolu je gén *ERG6*, ktorého produkt (Δ (24)-sterol C-metyltransferáza) katalyzuje konverziu zymosterolu na fekosterol, reakciu špecifickú pre bunky húb [7]. V prezentovanej práci sme sa zamerali na analýzu vplyvu delécie génu *CgERG6* na bunkovú stenu a vybrané virulénne faktory kvasinky *C. glabrata*.

Experimentálna časť

Pracovali sme s laboratórnym kmeňom kvasinky *C. glabrata* (označovaný *Cgwt*) a jeho izogénnym delečným mutantom *Cgerg6Δ*. Metódou kvapkových testov sme analyzovali schopnosť kvasiniek rásť v prítomnosti látok interferujúcich s bunkovou stenou, kalcineurínovou signalizačnou dráhou, ako aj pri zvýšenej teplote (40 °C) [8]. Expresiu vybraných génov sme analyzovali metódou RT-qPCR [8]. Stanovenie obsahu glukánov a chitínu sme vykonali spektrofotometrickou metódou [9]. Na záver sme analyzovali hydrofobicitu bunkového povrchu a schopnosť tvoriť biofilm u študovaných kmeňov kvasinky *C. glabrata* [10].

Výsledky a diskusia

Delečný mutant *Cgerg6Δ* vykazoval zvýšenú citlivosť pri raste v prítomnosti látok interferujúcich s integritou bunkovej steny (echinokandíny – mikafungín a kaspofungín, kongo červen, kofeín, DTT a SDS). Nasledujúce experimenty zamerané na stanovenie zloženia bunkovej steny však nepreukázali štatisticky významné rozdiely v obsahu jej polysacharidov. Získané výsledky boli podporené tiež fluorescenčnou mikroskopiou buniek farbených kalkofluórovou

bielou. Pozorované rozdiely v citlivosti na inhibítory bunkovej steny tak môžu byť spôsobené odlišnou štruktúrou bunkovej steny u delečného mutanta *Cgerg6Δ* alebo zmenami v signalizačných dráhach zodpovedných za udržanie integrity bunkovej steny. V dôsledku absencie ergosterolu dochádza ku zmenám na úrovni plazmatickej membrány [7], čo môže ovplyvniť aktivitu alebo konformáciu proteínov zodpovedných za monitorovanie zloženia bunkovej steny a vyvolanie signalizačnej odpovede. Analýza expencie génov pre podjednotky β -(1,3) glukán syntázy Fks1p a Fks2p odhalila signifikantné zníženie množstva mRNA u delečného mutanta *Cgerg6Δ*. Znížená expresia génov *CgFKS1* a *CgFKS2* tak môže prispievať k pozorovanej citlivosti delečných mutantov na echinokandíny. Integrita bunkovej steny je udržiavaná aj pomocou kalcineurínovej signalizačnej dráhy [11]. Delečný mutant *Cgerg6Δ* vykazuje zvýšenú citlivosť voči inhibítorom kalcineurínovej signalizačnej dráhy (FK506, flufenazín). Metódou RT-qPCR sme odhalili zníženú expresiu génu *CgCRZI*, ktorý kóduje kľúčový regulátor kalcineurínovej signalizačnej dráhy. Spoločným stimulom, na ktorý reaguje kalcineurínova signalizácia aj bunková stena je tepelný stres [4, 11]. Rast delečného mutanta *Cgerg6Δ* je výrazne oslabený pri zvýšenej teplote (40 °C). Získané výsledky tak poukazujú na signifikantné zmeny v kalcineurínovej signalizačnej dráhe u kmeňa *Cgerg6Δ*, ktoré môžu prispievať k pozorovanej citlivosti delečného mutanta na inhibítory bunkovej steny. Analýza virulencných faktorov asociovaných s bunkovou stenou neodhalila u analyzovaných kmeňov (*Cgwt*, *Cgerg6Δ*) zmeny v schopnosti tvoriť biofilm. Hydrofobicita buniek delečného mutanta bola znížená. Získané výsledky môžu poukazovať na zmeny v zastúpení niektorých proteínov v bunkovej stene delečného mutanta.

Záver

Delécia génu *CgERG6* ovplyvňuje v kvasinkách *C. glabrata* citlivosť na látky interferujúce s bunkovou stenou a vedie tiež k zmenám na úrovni kalcineurínovej signalizačnej dráhy. Spoločná modulácia biosyntézy ergosterolu a kalcineurínovej signalizačnej dráhy tak môže prispieť k boju voči narastajúcej rezistencii patogénnych húb voči antifungálnym látkam.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Grantu UK/155/2022, VEGA 1/0697/18 a APVV-19-0094.

Literatúra

- [1] Gow, N. A. R.; Latge, J. P.; Munro, C. A. *Microbiol. Spectrum*. **2017**, 5, doi: 10.1128/microbiolspec.
- [2] de Groot, P. W.; Kraneveld, E. A.; Yin, Q. Y.; Dekker, H. L.; Gross, U.; Crielaard, W.; de Koster, C. G.; Bader, O.; Klis, F. M.; Weig, M. *Eukaryotic Cell*. **2008**, 7, 1951-1964.
- [3] Hassan, Y.; Chew, S. Y.; Than, L. T. L. *Fungi (Basel)*. **2021**, 7, 667-684.
- [4] Yu, S. J.; Chang, Y. L.; Chen, Y. L. *FEMS Yeast Res.* **2015**, 15, fov016.
- [5] Ribeiro, R. A.; Godinho, C. P.; Vitorino, M. V.; Robalo, T. T.; Fernandes, F.; Rodrigues, M. S.; Sá-Correia, I. J. *Fungi (Basel)*. **2022**, 8, 103-121.
- [6] Silva, S.; Rodrigues, C. F.; Araújo, D.; Rodrigues, M. E.; Henriques, M. J. *Fungi (Basel)*. **2017**, 3, 8-24.
- [7] Jordá, T.; Puig, S. *Genes (Basel)*. **2020**, 11,795-812.
- [8] Benčová, A.; Goffa, E.; Morvová, M.; Valachovič, M.; Griač, P.; Hervay, N. T.; Gbelská, Y. *Mycopathologia*. **2020**, 185, 455-465.
- [9] Horváthová, Á.; Farkaš, V. *Folia Microbiol. (Praha)*. **2022**, 67, 285-289.
- [10] Culakova, H.; Dzugasova, V.; Perzelova, J.; Gbelska, Y.; Subik, J. *Yeast*. **2013**, 30, 403-414.
- [11] Levin, D. E. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2005**, 69, 262-291.

Vplyv predgestačného stresu a/alebo liečby mirtazapínom na excitabilitu hipokampálnych neurónov na potomstvo

**Alžbeta Idunková¹, Bohumila Jurkovičová-Tarabová¹, Lucia Hoppanová¹,
Matúš Tomko¹, Michal Dubovický², Eubica Lacinová¹**

*¹Ústav molekulárnej fyziológie a genetiky, Centrum biovied, ²Ústav experimentálnej farmakológie a toxikológie, Centrum experimentálnej medicíny
Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, Bratislava*

alzbeta.idunkova@savba.sk

Obdobie tehotenstva je pre matku obdobím zvýšenej náchylnosti na psychiatrické ochorenia, ako aj na recidívu alebo zhoršenie už vzniknutých ochorení. Súčasne ide o kľúčové obdobie vývoja plodu s potenciálne ďalekosiahlymi nepriaznivými dopadmi [1]. Depresia a stres počas tehotenstva teda ohrozujú nielen matku, ale aj jej potomkov. Biochemické zmeny v mozgu potomstva spôsobené depresiou matky a/alebo antidepresívnou liečbou, spojené aj so zmenami správania potomkov, sa prejavujú zmenou excitability v relevantných oblastiach mozgu, napr. v hipokampe. Antidepresívna liečba počas prenatálneho obdobia vyvoláva množstvo otázok súvisiacich s jej bezpečnosťou, avšak rôzne riziká sú spojené aj s neliečeným prenatálnym stresom a depresiou [2].

Pre štúdium účinkov antidepresíva mirtazapínu podávaného matkám a materskej depresie na potomstvo bol vytvorený zvierací model depresie matiek, ktorý je založený na trojtýždňovom chronickom nepredvídanom predgestačnom strese. Dospelé samice potkanov Sprague-Dawley, použité pri experimentoch, boli rozdelené do 4 experimentálnych skupín: 1) nestresované, 2) nestresované a liečené mirtazapínom, 3) stresované, 4) stresované a liečené mirtazapínom. Mirtazapín bol podávaný gravidným samicami od 10. do 20. dňa gravidity v dávke 10 mg/kg/deň. Samicami z kontrolnej skupiny bolo podané vehikulum (keksik) [3]. V druhej polovici odstavovacieho obdobia, počas 10. – 13. dňa po narodení (P10 – P13) boli z mozgov mláďat samíc z jednotlivých skupín pripravené rezy, na ktorých sme merali hipokampálnu excitabilitu použitím metódy terčíkového zámku (patch clamp) pri konfigurácii „z celej bunky“ (whole-cell).

Zamerali sme sa na analýzu pasívnych membránových parametrov pyramidálnych hipokampálnych neurónov z oblasti CA1, ako pokojový membránový potenciál (V_{rest}) a vstupný odpor (R_{inp}). Vyhodnocovali sme tiež zmeny excitability, ktoré sa prejavujú ako zmeny parametrov AP, ktorými sú prah – threshold, amplitúda a čas nábehu - rise time.

Pozorovali sme pokles hodnoty V_{rest} u stresovanej skupiny liečenej mirtazapínom oproti zvyšným skupinám. Tento rozdiel však nebol štatisticky významný. V stresovanej skupine liečenej mirtazapínom sme taktiež pozorovali pokles hodnoty R_{inp} v porovnaní s ostatnými skupinami, avšak ani tento výsledok nebol štatisticky významný. Analýzou parametrov AP sme dospeli k záveru, že podávanie antidepresíva mirtazapínu a prenatálny stres majú len veľmi malý vplyv na excitabilitu hipokampálnych neurónov u potomstva. Nezistili sme teda negatívny účinok podávania mirtazapínu počas gravidity, ktorý by sa prejavil počas prvých dvoch týždňov postnatálneho vývoja.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená grantom APVV-19-0435.

Literatúra

[1] Stein, A.; Pearson, R.M.; Goodman, S.H.; Rapa, E.; Rahman, A.; McCallum, M.; Howard, L.M.; Pariante, C.M. *Lancet*. **2014**, 384(9956), 1800-19.

- [2] Hutcheon, J.A.; McNamara, H.; Platt, R.W.; Benjamin, A.; Kramer, M.S. *Obstet Gynecol.* **2012**, 119(6), 1251-8.
- [3] Viñas-Noguera, M.; Csatlósová, K.; Šimončíčová, E.; Bögi, E.; Ujházy, E.; Dubovický, M.; Belovičová, K. *PLoS One.* **2022**, 17(2), 0255546.

OPTIMALIZÁCIA RT A NESTED PCR METÓDY POMOCOU PRIMEROV ŠPECIFICKÝCH PRE VP1 OBLASŤ NA STANOVENIE COXSACKIEVÍRUSU B4 (CVB4-JVB)

Yevheniy Yuliy Peresh^{1,2}, Michaela Pospíšilová^{1,2}, Mária Borsányiová¹, Brigita Benkóová¹, Jakub Mihale^{1,2}, Shubhada Bopegamage¹

¹*Slovenská zdravotnícka univerzita v Bratislave, Lekárska fakulta, Ústav mikrobiológie, Laboratórium pre enterovírusy, Limbová 12, 833 03 Bratislava*

²*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mikrobiológie a virológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava*

peresh2@uniba.sk

Úvod

Ľudské enterovírusy (EV) sú taxonomicky zaradené do rodu *Enterovirus*, čeľade *Picornaviridae*, radu *Picornavirales* a zahŕňajú druhy *Enterovirus* A-L a *Rhinovirus* (RV) A-C. Enterovírusy sú neobalené vírusy s pozitívnou jednovláknovou RNA, ktoré vyvolávajú ochorenia u ľudí a cicavcov. RNA vírusy sa vyznačujú pomerne vysokou variabilitou spôsobenou častými mutáciami v dôsledku nízkej presnosti replikácie a častej rekombinácie [1, 2]. V súčasnosti sa metódy molekulárnej detekcie čoraz častejšie používajú na identifikáciu a charakterizáciu doteraz neznámych mikroorganizmov a stanovenie ich etiologického vzťahu k ochoreniu [3].

Reverzná transkripčná polymerázová reťazová reakcia (RT-PCR) je rýchlym, špecifickým a citlivým spôsobom detekcie genómu EV. Sekvenovanie genómu umožnilo identifikovať vysoko konzervatívne sekvencie u EV. Pri identifikácii EV je najčastejšie využívaná konzervatívna oblasť 5'NTR. Fylogenetické analýzy však potvrdili, že VP1 je vhodnou oblasťou pre molekulárnu typizáciu. Pretože VP1 je hlavný povrchovo dostupný proteín v zrelom virióne EV, gén VP1 kóduje dôležité sérotypovo špecifické epitopy a ukázalo sa, že jeho sekvencia koreluje s klasifikáciou sérotypov [4]. Schopnosť identifikovať jednotlivé sérotypy EV je významná z hľadiska klinických a epidemiologických štúdií [3].

Cieľom našej práce bolo stanoviť vhodnú kombináciu primerov špecifických pre VP1 oblasť EV v RT (reverse transkripčná)- a Nested PCR reakcii. Po úspešnom splnení tohto cieľu by bol produkt takejto reakcie ďalej použitý pri Sangerovom sekvenovaní VP1 oblasti pre EV.

Experimentálna časť

Enterovírusovú RNA (kmeň CVB4-JVB) sme izolovali pomocou PureLink RNA Mini Kitu (Invitrogen). Reverzná transkripcia RNA a amplifikácia cDNA prebehla s použitím kitu SuperScript III One-Step RT-PCR System with Platinum Taq High Fidelity a pre Nested reakciu sme použili PCR SuperMix (Invitrogen) kit.

Reakčná zmes RT-PCR obsahuje 12,5 µl roztoku 2×Reaction mix a 0,5 µl polymerázy SuperScript III RT/Platinum Taq na 1 vzorku. Na základe viacerých publikácií sme vybrali a testovali rôzne páry primerov špecifických pre EV oblasť VP1. Primery boli do PCR mixu pridávané v dvoch rôznych koncentráciách (0,5 µl a 1 µl primeru na vzorku). Do reakčnej zmesi sa pridalo 5 µl alebo 10

μl izolovanej RNA. Objem pridanej vody bez nukleáz závisel od objemu primerov a RNA (od 6 do 0 μl vody na vzorku). RT-PCR prebehla pri teplotnom programe: 45 °C na 30 min, 94 °C na 2 min, 40 cyklov: 94 °C počas 15 s, 55 °C počas 30 s a 68 °C počas 1 min, nasledoval 1 cyklus pri 68 °C počas 5 min a ochladenie na 4 °C.

Mastermix pre Nested PCR obsahoval 22,5 μl roztoku Platinum PCR SuperMix (Invitrogen) a 0,5 μl každého primeru (koncentrácia 10 pmol/μl). Nakoniec sme pridali 2,5 μl z RT produktu (cDNA). Nested reakcia prebiehala pri teplotnom programe: 94 °C počas 2 min, 35 cyklov: 94 °C počas 30 s, 55 °C počas 30 s a 72 °C počas 1 min s následným ochladením na 4 °C. Pri niektorých primerov bola teplota anelácie (v RT a Nested PCR) upravená na základe ich teploty topenia.

Výsledky a diskusia

Pre primery EUG3a, EUC2a, OS, OAS, IS, IAS bola najlepšia teplota anelácie 55 °C z pôvodného teplotného programu RT-PCR. Pri primeroch AN232 a AN233 bola najvhodnejšia teplota anelácie 42 °C a pre primery AN88 a AN89 teplota 60 °C. Aby sme dosiahli vyššiu koncentráciu PCR produktu pri použití primerov OS, OAS, 292, 222, VP1-all-Sn, VP1-B-Ab, zvýšili sme množstvo vzorky, t. j. izolovanej RNA z 5 μl na 10 μl pre RT-PCR. Nested PCR slúžila na zvýšenie špecificity a citlivosti reakcie. Produkt RT-PCR s primermi OS a OAS sa pridal do Nested PCR s primermi IS a IAS. Produkty RT-PCR s AN88 a AN89 sme pridali do Nested reakcie s použitím AN232 a AN233 primerov. Na základe výsledkov gélovej elektroforézy a spektrofotometrického merania koncentrácie DNA boli vybrané 4 typy PCR produktov pre sekvenovanie podľa Sanger: produkty RT- reakcie s primermi 1) OS a OAS; 2) EUC2a a EUG3a, a produkty Nested reakcie s primermi 3) IS a IAS; 4) AN232 a AN233. Pri Sangerovom sekvenovaní bola najvyššia kvalita čítania sekvencií dosiahnutá pri použití primerov: EUG3a („forward“/priamy); EUC2a (reverzný) a AN233 (reverzný). Výsledky boli porovnané s náhodne vybraným kmeňom CVB4, JX308222 CVB4 izolát/GX/10 z databázy GenBank.

Záver

Úspešne sme optimalizovali teplotné programy RT- a Nested PCR pre novozvolené primery a vyselektovali sme najlepšiu kombináciu VP1 špecifických primerov. Potvrdili sme, že dané primery sú vhodné aj pre Sangerovo sekvenovanie.

Literatúra

- [1] King, A. M. Q.; Lefkowitz, E. J.; Mushegian, A. R.; Adams, M. J.; Dutilh, B. E.; Gorbalenya, A. E.; Harrach, B.; Harrison, R. L.; Junglen, S.; Knowles, N. J.; Kropinski, A. M.; Krupovic, M.; Kuhn, J. H.; Nibert, M. L.; Rubino, L.; Sabanadzovic, S.; Sanfaçon, H.; Siddell, S. G.; Simmonds P.; Varsani, A.; Zerbini, F. M.; Davison, A. J. *Arch. Virol.* **2018**, 163, 2601–2631.
- [2] Wang, H.; Guo, T.; Yang, Y.; Yu, L.; Xiandao, P.; Li, Y. *Cell Inf. Microbiol.* **2019**, 9, 277.
- [3] Muir, P.; Kämmerer, U.; Korn, K.; Mulders, M. N.; Pöyry, T.; Weissbrich, B.; Kandolf, R.; Cleator, G. M.; Van Loon, A. M. *Clin. Microbiol. Rev.* **1998**, 11, 202–227.
- [4] Thoelen, I.; Moës, E.; Lemey, P.; Mostmans, S.; Wollants, E.; Lindberg, A. M.; Vandamme, A. M.; Van Ranst, M. J. *Clin. Microbiol.* **2004**, 42, 963-971.
- [5] Chapron, C. D.; Ballester, N. A.; Fontaine, J. H.; Frades, C. N.; Aaron, B. *ASM J. App. and Env. Microbiol.* **2000**, 66, 6.

Porovnanie rôznych metód prípravy extracelulárnych vezikúl z krvného séra

Veronika Lukáčová^{1,2}, Matúš Jurčík², Peter Baráth^{1,2}

¹*Slovenská akadémia vied, Chemický ústav, Centrum glykomiky, Dúbravská cesta 9, SK-845 38 Bratislava, Slovensko;*

²*MEDIREX GROUP ACADEMY n.o., Novozámocká 1/67, SK-949 05 Nitra, Slovensko*

Veronika.Lukacova@medirexgroup.sk

Úvod

Pojem extracelulárne vezikuly označuje heterogénnu skupinu častíc ohraničených lipidovou dvojvrstvou, ktoré sú prirodzene uvoľňované z takmer všetkých typov buniek v ľudskom tele. Štruktúry patriace do tejto skupiny sa medzi sebou líšia veľkosťou, obsahom a spôsobom ich vzniku. Najznámejšími druhmi extracelulárnych vezikúl sú exozómy (50 – 150 nm) a mikrovezikuly (100 – 1000 nm). Sú súčasťou mnohých fyziologických a patofyziologických procesov. Dôležitú úlohu zohrávajú práve pri medzibunkovej komunikácii, či už na krátke, alebo dlhé vzdialenosti. Ich obsah je tvorený nukleovými kyselinami, proteínmi a lipidmi, ktoré sú v prípade mikrovezikúl podobné materskej bunke. Práve vďaka tejto skutočnosti sú vhodnými nástrojmi na detekciu známych, ale aj identifikáciu nových biomarkerov pre mnohé ochorenia, vrátane onkologických.

Experimentálna časť

Vzorky krvného séra (500 µl) boli najprv centrifugované pri 4°C, 300 x g, 10 minút a následne bol supernatant centrifugovaný pri 4°C, 3000 x g, 30 minút.

Na izoláciu extracelulárnych vezikúl zo séra boli použité kity *SubXTM-Exo Plasma isolation kit* (*Capital BioSciences, Inc., USA*), *Exo-spinTM mini* (*Cell Guidance Systems, UK*) a kolónky *qEVOoriginal / 70 nm Gen 2 Column* (*Izon Science Ltd., NZ*). Extracelulárne vezikuly boli zo vzoriek izolované podľa inštrukcií výrobcov. V prípade *SubX* kitu, boli izolované extracelulárne vezikuly prečistené pomocou odsolovacích kolóniek (500 µl) naplnených *Sephadex G-75* (*Cytiva, USA*) do 180 µl PBS.

V prípade izolácie pomocou kolóny *qEVOoriginal / 70 nm Gen 2* bol ako elučný roztok použitý 200 mM trietylamónium acetát a frakcie, ktoré obsahovali extracelulárne vezikuly (6 - 9) boli spojené.

Pre potreby proteomickej analýzy boli proteíny izolovaných extracelulárnych vezikúl denaturované, redukované, alkylované a štiepené trypsinom. Vzniknuté peptidy boli prečistené na reverznej fáze C18 SPE a premyté etylacetátom.

LC-MS/MS analýza peptidov bola vykonaná na hmotnostnom spektrometri *LTQ Orbitrap Elite* (*Thermo Fisher Scientific, USA*) spojenom s *Ultimate 3000 RSLC nano-HPLC* systémom (*Dionex, DE*) a *EASY-Spray* zdrojom (*Thermo Fisher Scientific, USA*). Získané spektrálne dáta boli analyzované v programe *MaxQuant*.

Výsledky a diskusia

Výsledky proteomickej analýzy extracelulárnych vezikúl zo vzoriek ľudského séra sú uvedené v **Tab. 1.**

Tab. 1. Proteomická analýza izolovaných extracelulárnych vezikúl s využitím rôznych kitov.

	Proteíny	Gény	Vesiclopedia top 100	Vesiclopedia <i>H. sapiens</i>	UniProt GO	Vesiclopedia top 100 [%]	Vesiclopedia <i>H. sapiens</i> [%]	UniProt GO [%]
Exo-spin mini	172	161	9	133	106	5,6%	82,6%	61,6%
qEVoriginal 70 nm	176	168	21	145	115	12,5%	86,3%	65,3%
SubX	188	178	11	153	122	6,2%	86,0%	64,9%

Identifikované proteíny sme porovnali voči databáze *Vesiclopedia* [1] a špecifickým GO z UniProt databázy [2] - extracelulárny exozóm (GO:0070062), mikrovezikula (GO:1990742) a extracelulárna vezikula (GO:1903561). Vo všetkých vzorkách sa nám podarilo identifikovať približne rovnaké množstvo proteínov. Najviac proteínov sme identifikovali vo vzorke izolovanej kitom *SubX*, avšak pri porovnaní so zoznamom 100 najčastejšie identifikovaných proteínov z *Vesiclopedia* bol počet identifikovaných proteínov vo vzorke izolovanej pomocou kolóny *qEV original* takmer dvojnásobný v porovnaní s ďalšími vzorkami.

Záver

Extracelulárne vezikuly v súčasnosti patria medzi vhodné zdroje biomarkerov pre rozličné ochorenia. Cieľom tejto práce bolo porovnať rôzne dostupné produkty, ktoré sa venujú izolácii extracelulárnych vezikúl z krvného séra. Získané výsledky budú slúžiť ako podklad pre ďalšie experimenty, ktoré budú viesť k vytvoreniu protokolu vhodného na izoláciu extracelulárnych vezikúl zo séra pre potreby výskumu biomarkerov rôznych ochorení.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Centrum pre biomedicínsky výskum – BIOMEDIRES – II. etapa, kód ITMS: 313011W428, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja, Táto práca bola podporovaná Ministerstvom zdravotníctva Slovenskej republiky v rámci projektu s registračným číslom 2019/7-CHÚSAV-4.

Literatúra

- [1] Pathan, M.; Fonseka, P.; Chitti, S. V.; Kang, T.; Sanwlani, R.; Van Deun, J.; Hendrix, A.; Mathivanan, S. *Nucleic Acids Research* **2018**, 47, D516–D519.
[2] The UniProt Consortium. *Nucleic Acids Research* **2018**, 47, D506–D515.

Biotechnológia

VPLYV USKLADNENIA NA STABILITU TAQ DNA POLYMERÁZY

Bc. Viktória Boháčová, Ing. Zuzana Hegyi, PhD.

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

viktoria.bohacova@gmail.com, zuzana.hegyi@stuba.sk

Úvod

DNA polymerázy sú enzýmy schopné syntetizovať nové vlákno DNA na základe predlohy. Taq polymeráza patrí medzi najznámejšie termostabilné DNA polymerázy. Svoje uplatnenie najviac nachádza v polymerázovej reťazovej reakcii [1].

PCR je doteraz najrozvinutejšia molekulárna technika a má široký rozsah aplikácie, vrátane detekcie špecifických a širokospektrálnych patogénov, hodnotenia nových infekcií, pri detekcii biohrozieb a profilovaní antimikrobiálnej rezistencie [2].

V súčasnosti je hlavným zdrojom Taq polymerázy rekombinantná príprava. Medzi najčastejšie používané hostiteľské organizmy na produkciu rekombinantných proteínov patrí *E.coli*. Má bezkonkurenčnú kinetiku rýchleho rastu, médiá potrebné pre jej kultiváciu je možné pripraviť z ľahko dostupných a lacných zdrojov a výťažok cieľového proteínu je vysoký. Za jej nevýhodu by sa dala považovať intracelulárna tvorba produktu. Na dezintegráciu buniek je však dostupných mnoho spôsobov [3].

Samotná purifikácia Taq polymerázy pozostáva z krokov ako dezintegrácia buniek, precipitácia enzýmu, purifikácia enzýmu rôznymi technikami chromatografie a odstránenie solí alebo iných nežiadúcich molekúl dialýzou [4].

Vzhľadom na aktuálny dopyt po Taq polymeráze pri pandémie COVID-19 je potrebné pre Slovensko zabezpečiť vlastné, národné zdroje všetkých zložiek detekčných súprav. Taq polymeráza predstavuje ich esenciálnu zložku, a preto súčasný dopyt po nej vyústil do ďalších optimalizačných štúdií zameraných na jej produkciu, purifikáciu aj uskladnenie.

Cieľom práce bola purifikácia rekombinantnej Taq polymerázy a zhodnotenie vplyvu uskladnenia na jej aktivitu. Pozorovaný bol vplyv teploty a vplyv obsahu detergentov, NP-40 a Tween 20, na zachovanie aktivity enzýmu.

Experimentálna časť

Taq polymeráza, bola izolovaná z buniek *E.coli* BL21 (DE3). Bunky modifikované plazmidom pET-28b (Novagen) s vklonovacím génom Taq polymerázy boli dezintegrované vysokotlakovým disruptorom. Na prečistenie lyzátu a zbavenie sa podielu termolabilných proteínov bol supernatant podrobený ohrevu pri 70°C. Taq polymeráza bola produkovaná s histidínovou kotvou a tak bola na jej purifikáciu použitá metóda afinitnej chromatografie na maticu obsahujúce nikelnaté ióny. Po purifikácii bol enzým odsolený a zakoncentrovaný pomocou ultrafiltrácie. Koncentrácia enzýmu bola stanovená metódou NanoDrop a následne boli jeho alikvóty uskladnené v uskladňovacom roztoku s rôznym obsahom detergentov NP-40 a Tween 20, pri teplotách 22, 4, -20 a -80 °C. Relatívna aktivita Taq polymerázy v čase bola testovaná metódou qPCR, porovnaním Ct hodnôt s pozitívnou kontrolou.

Výsledky a diskusia:

Po dezintegrácii buniek a po tepelnom ohreve lyzátu bolo elektroforetickou analýzou pozorované odstránenie termolabilných proteínov. Prítomnosť kontaminujúcich proteínov v lyzáte

bola oveľa nižšia, ako pred procesom ohrevu. Bol tak získaný prečistený lyzát s vysokým obsahom Taq polymerázy.

Výtazok izolovanej a purifikovanej Taq polymerázy z produkčného kmeňa *E.coli* BL21(DE3) bol 31,32 mg/L bunkovej suspenzie OD₆₀₀ 29. Následne bol sledovaný vplyv uskladnenia na Taq polymerázu a jej enzymatickú aktivitu.

Na základe poznatkov z literatúry bol zavedený predpoklad, že Taq polymeráza je stabilná aj pri uskladnení pri vyšších teplotách ako je -20°C. Uvedený predpoklad bol našim výskumom potvrdený. Taq polymeráza bola stabilná bez výraznej straty aktivity po dobu niekoľkých mesiacov pri 22 aj 4°C. Pri teplote -20 a -80°C nedošlo k strate aktivity. Zistený fakt je dôležitý najmä pre prax, keďže manipulácia s Taq polymerázou nie je limitovaná použitím mrazničiek, chladničiek a chladiacich bločkov.

Prítomnosť detergentov v uskladňovacom tlmivom roztoku zvyšuje stabilitu proteínov [5]. Z výsledkov uskladnenia Taq polymerázy vyplýva, že najlepším z študovaných uskladňovacích roztokov je roztok s obsahom 0,5% (v/v) NP-40. Uskladnenie v roztoku s obsahom 0,5% (v/v) NP-40 je často využívané aj prípade komerčných produktov, včítane komerčne dostupných Taq polymeráz. Uskladňovacie roztoky komerčných Taq polymeráz, obsahujú okrem 0,5% (v/v) NP-40, aj rôzne koncentrácie detergentov Tween 20 alebo Triton X-100.

PodĎakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Výskum progresívnych metód diagnostiky COVID-19 a biomarkerov, umožňujúcich skorú detekciu jedincov so zvýšeným rizikom ťažkého priebehu ochorenia, kód ITMS: 313011ATA2, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

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

Literatúra

- [1] ISHINO, S. 2014. DNA polymerases as useful reagents for biotechnology – the history of developmental research in the field. In: *Frontiers in Microbiology* [online]. 2014, roč. 5, s. 465. ISSN 1664-302X
- [2] YANG, S. - ROTHMAN, R. E. 2004. PCR-based diagnostics for infectious diseases: uses, limitations, and future applications in acute-care settings. In: *The Lancet. Infectious Diseases* [online]. 2004, roč. 4, č. 6, s. 337–348. ISSN 1473-3099.
- [3] PEKARSKY, A. 2019. A fast and simple approach to optimize the unit operation high pressure homogenization - a case study for a soluble therapeutic protein in *E. coli*. In: *Preparative Biochemistry & Biotechnology* [online]. 2019, roč. 49, č. 1, s. 74–81. ISSN 1082-6068
- [4] TURAN, K. - EKEN, B. 2018. A simplified method for the extraction of recombinant taq dna polymerase from *Escherichia coli*. In: *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences* [online]. 2018, roč. 7, č. 5, s. 445–448. ISSN 13385178
- [5] JOHNSON, M. 2013. Detergents: Triton X-100, Tween-20, and More. In: *Materials and Methods* [online]. 2013, roč. 3. ISSN 2329-5139

Bioaktívne peptidy a možnosti ich rekombinantnej produkcie

**Bc. Ivona Haluzová, Ing. Klaudia Žigová, Ing. Vladimír Krasňan, PhD. doc.
Ing. Martin Rebroš, PhD.**

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

xhaluzova@stuba.sk, klaudia.zigova@stuba.sk, martin.rebros@stuba.sk

Úvod

Bioaktívne peptidy sú peptidy s výrazne pozitívnym účinkom na ľudské zdravie. V súčasnosti je známych viac ako 1500 bioaktívnych peptidov [1]. Najviac preskúmanú skupinu tvoria antimikrobiálne peptidy. Dnes sú predmetom veľkého záujmu z dôvodu ich potenciálnej antimikrobiálnej aplikácie. Interagujú hlavne s mikrobiálnymi membránami, čím sťažujú schopnosť mikroorganizmu vyvíjať si rezistenciu voči nim [2].

Zaujímavým zdrojom peptidov sú sliny kliešťa *Dermacentor reticulatus* [3]. Ide o druh kliešťa s vysokou mierou rozmnožovania, rýchlym vývojovým cyklom a schopnosťou prekonať dlhodobé nepriaznivé podmienky ako napr. 4 roky bez prísunu krvi. Je zodpovedný za prenos chorôb ako je vírus Omskej horúčky, vírus kliešťovej encefalitídy alebo pôvodcu ochorenia borelióza [4]. Doposiaľ je očkovanie realizované len pre africké kravy [3]. Práve slinné peptidy kliešťa majú potenciál pri vývoji ľudských vakcín voči tomuto parazitovi.

Väčšina eukaryotických peptidov si vyžaduje komplexné post-translačné modifikácie ako napr. formovanie disulfidických mostíkov. Najčastejšie využívanými producentami rekombinantných antimikrobiálnych peptidov (AP) sú *Escherichia coli* a *Pichia pastoris*. Avšak, v procese expresie AP môžu nastať viaceré komplikácie ako napríklad riziko lýzy hostiteľského mikroorganizmu vyplývajúce z prirodzeného antimikrobiálneho charakteru peptidov pričom náročnosť produkcie zároveň zvyšuje náklady ich produkcie [5].

Podakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-18-0201“

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Výskum progresívnych metód diagnostiky COVID-19 a biomarkerov umožňujúcich skorú detekciu jedincov so zvýšeným rizikom ťažkého priebehu ochorenia, kód ITMS: 313011ATA2, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Shahidi, F., & Zhong, Y. (2008). Bioactive peptides. *Journal of AOAC international*, 91(4), 914-931.

[2] Lei, J., Sun, L., Huang, S., Zhu, C., Li, P., He, J., ... & He, Q. (2019). The antimicrobial peptides and their potential clinical applications. *American journal of translational research*, 11(7), 3919.

[3] Földvári, G., Široký, P., Szekeres, S., Majoros, G., & Sprong, H. (2016). *Dermacentor reticulatus*: a vector on the rise. *Parasites & vectors*, 9(1), 1-29.

[4] Flores-Ramirez, G., Sallay, B., Danchenko, M., Lakhneko, O., Špitalská, E., & Skultety, L. (2019). Comparative proteomics of the vector *Dermacentor reticulatus* revealed differentially regulated proteins associated with pathogen transmission in response to laboratory infection with *Rickettsia slovaca*. *Parasites & vectors*, *12*(1), 1-14.

[5] Cereghino, G. P. L., Cereghino, J. L., Ilgen, C., & Cregg, J. M. (2002). Production of recombinant proteins in fermenter cultures of the yeast *Pichia pastoris*. *Current opinion in biotechnology*, *13*(4), 329-332.

VYUŽITIE GLYKOZIDÁZ A MOŽNOSTI ICH PRODUKCIE

Nora Páleníková, Vladimír Krasňan, Mário Kočenda, Martin Rebroš

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

xpalenikova@stuba.sk, mario.kocenda@stuba.sk, martin.rebros@stuba.sk

V súčasnosti čoraz viac rastie záujem o využitie biokatalyzátorov pri príprave rôznych chemikálií. Ich hlavnou výhodou je, že sú šetrné k životnému prostrediu a z tohto dôvodu sa aplikujú v oblastiach, kde sa doteraz využívali chemické katalyzátory. Medzi takto využívané enzýmy patria aj glykozidázy, ktoré majú hydrolytický účinok na zlúčeniny obsahujúce glykozidovú väzbu [1]. Medzi túto podtriedu môžeme zaradiť viacero známych enzýmov ako napríklad β -galaktozidáza, ktorá okrem toho, že štiepi laktózu v mlieku, má využitie aj v rekombinantných technológiách na selekciu buniek [2]. Do tejto podtriedy enzýmov patria aj xylanázy, skúmané pre ich potenciál pri výrobe biopalív, kde sa podieľajú na rozklade lignocelulózovej biomasy. Sú dôležitou skupinou depolymerizujúcich enzýmov, ktoré hydrolyzujú xylán, základnú zložku hemicelulózy [3]. Hlavným predmetom tejto práce je produkcia týchto enzýmov.

Xylanázy v spojení s inými enzýmami sa používajú pri transformácii odpadov z biomasy na fermentovateľné cukry [4]. V spojení s celulázami sa aplikujú na rozklad odpadovej biomasy, ktorá sa následne fermentuje na etanol. Práve bioetanol vyrobený z lignocelulózových materiálov predstavuje biopalivo druhej generácie, pri ktorého výrobe sa nespotrebuje potraviny a súčasne sa znižuje množstvo odpadu z lignocelulózovej biomasy [5].

Tiež majú uplatnenie vo farmaceutickom priemysle. Xylooligosacharidy, ktoré sú produktmi hydrolýzy xylánu pomocou xylanázy sa používajú ako prebiotiká. Tie nie sú absorbované v gastrointestinálnom trakte, avšak sú utilizované črevnou mikroflórou. Okrem toho majú potenciál pri liečbe zvýšeného cholesterolu, keďže pomáhajú znižovať jeho hladiny. Medzi ďalšie oblasti aplikácie xylanáz patrí aj papierenský, či textilný priemysel [6].

Rekombinantné kmene mikroorganizmov produkujú dostatočné výťažky xylanáz na priemyselné použitie. Medzi tieto kmene patrí aj *Pichia pastoris*, ktorá je známa svojou efektívnou sekréciou enzýmov a rýchlym rastom oproti iným typom eukaryotických producentov [7].

Táto práca je zameraná na produkciu xylanázy pomocou metylotrofnej kvasinky *P. pastoris*. Cieľom práce bolo porovnanie produktivity enzýmu v rôznych rekombinantných klonoch *P. pastoris* (KM71-H-MutS) [8]. V ďalších fázach bola xylanáza produkovaná vo vyselektovaných klonoch pomocou laboratórnych fermentorov v objeme 3 L. Súčasťou práce je sledovanie rastu rôznych klonov, elektroforetické stanovenie a koncentrácia vyprodukovaných proteínov ako aj aktivita cieľového enzýmu.

Pod'akovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: „Strategický výskum v oblasti SMART monitoringu, liečby a preventívnej ochrany pred koronavírusom (SARS-CoV-2)“, Kód ITMS2014+: NFP313011ASS8, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“

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

Literatúra

- [1] Bojarová P., Křen V., 2009. Glycosidases: a key to tailored carbohydrates. *Trends in biotechnology*, 27(4), pp. 199-209.
- [2] Dobson C.L., Warren A.J., Pannell R., Forster A., Rabbitts T.H., 2000. Tumorigenesis in mice with a fusion of the leukaemia oncogene Mll and the bacterial lacZ gene. *The EMBO Journal*, 19(5), pp. 843-851.
- [3] Tyagi D., Sharma D., 2021. Production and Industrial Applications of xylanase: A review. *International Journal of Scientific Research & Engineering Trends*, 7(3).
- [4] Lee N.K., 2018. Statistical Optimization of Medium and Fermentation Conditions of Recombinant *Pichia pastoris* for the Production of Xylanase. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 23(1), pp. 55-63.
- [5] Wyman C. E., Cai C. M., Kumar R., 2019. Bioethanol from Lignocellulosic Biomass. In *Energy from Organic Materials (Biomass)*, pp. 997-1022. Springer, New York, NY.
- [6] Bhardwaj, N., Kumar, B., & Verma, P., 2019. A detailed overview of xylanases: an emerging biomolecule for current and future prospective. *Bioresources and Bioprocessing*, 6(1), pp. 1-36.
- [7] Basit, A., Liu, J., Miao, T., Zheng, F., Rahim, K., Lou, H., & Jiang, W., 2018. Characterization of Two Endo- β -1, 4-Xylanases from *Myceliophthora thermophila* and Their Saccharification Efficiencies, Synergistic with Commercial Cellulase. *Frontiers in Microbiology*, 9, 233.
- [8] Šuchová, K., Chyba, A., Hegyi, Z., Rebroš, M., Puchart V., 2022. Yeast GH30 Xylanase from *Sugiyamaella lignohabitans* Is a Glucuronoxylanase with Auxiliary Xylobiohydrolase Activity. *Molecules*, 27(3), 751.

OPTIMALIZÁCIA PRODUKCIE REKOMBINANTNEJ RNA ZÁVISLEJ RNA POLYMERÁZY

Magdaléna Danaiová, Klaudia Žigová, Martin Rebroš

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

m.danaiova@gmail.com, klaudia.zigova@stuba.sk, martin.rebros@stuba.sk

Úvod

Vírusová RNA závislá RNA polymeráza (RdRp) predstavuje enzým nevyhnutný pre replikáciu RNA vírusu. RdRp zabezpečuje tvorbu fosfodiesterových väzieb a vznik novej vírusovej RNA závislej od RNA templátu [1]. Dostupnosť rekombinantnej RdRp v purifikovanej forme umožní nielen biochemickú analýzu úlohy enzýmu pri replikácii vírusu, ale umožní aj štúdie jej štruktúry, funkcie a hľadanie jej potenciálnych inhibítorov [2].

Táto práca je zameraná na produkciu rekombinantnej RdRp, optimalizáciu zloženia používaných roztokov a uskladnenia bunkových lyzátov. Získaný enzým je možné ďalej využiť pri príprave antivirofík, ktoré sú v súčasnej dobe žiadané a nevyhnutné v boji nielen s ochorením COVID-19, ale aj s inými vírusovými ochoreniami ako napríklad gastroenteritída (vírus Norwalk) [3], hepatitída typu C [4], ebola a mnohé iné [5].

Experimentálna časť

Rekombinantná RdRp bola produkovaná v bakteriálnom expresnom systéme *E. coli* BL21 (DE3) s plazmidom pRSFDuet-1 obsahujúcim požadovaný gén pre študovaný enzým [6]. Po kultivácii boli získané bunky podrobené mechanickej disrupcii. Počas experimentu bol porovnávaný vplyv teploty a zloženia lyzačných roztokov na stabilitu uskladnených lyzátov. Študovaný enzým bol purifikovaný pomocou afinitnej chromatografie. Čistota izolovaného enzýmu bola stanovená pomocou proteínovej SDS-PAGE elektroforézy. Aktivita enzýmu bola stanovená polymerizačnou reakciou, pričom bolo množstvo novosyntetizovanej RNA detegované pomocou fluorescenčnej farbičky PicoGreen.

Výsledky a diskusia

V práci bola uskutočnená optimalizácia podmienok uskladnenia bunkového lyzátu, pri ktorom opakovane dochádzalo k precipitácii enzýmu. Výhodou uskladnenia bunkového lyzátu je najmä to, že odpadáva nutnosť okamžitej purifikácie a odsolenia vyprodukovaného enzýmu, čo výrazne zníži časovú náročnosť celého procesu. Rovnako bolo optimalizované zloženie samotných tlmivých roztokov využívaných pri purifikácii afinitnou chromatografiou. V práci bola tiež porovnaná aktivita enzýmov vypurifikovaných rôznymi postupmi.

PodĎakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: „Strategický výskum v oblasti SMART monitoringu, liečby a preventívnej ochrany pred koronavírusom (SARS-CoV-2)“, Kód ITMS2014+: NFP313011ASS8, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“

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

Literatúra

- [1] D. Baltimore, H. J. Eggers, R. M. Franklin a I. Tamm, „Poliovirus-Induced RNA polymerase and the Effects of Virus- Specific Inhibitors on its Production,“ *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, %1. vyd.49, pp. 843-849, 1963.
- [2] S. S a P. A, „Expression, purification, and properties of recombinant encephalomyocarditis virus RNA-dependent RNA polymerase,“ *Journal of Virology*, p. 65, 1991.
- [3] R. Bull, J. Hyde, J. Mackenzie, G. Hansman, T. Oka, N. Takeda a P. White, „Comparison of the replication properties of murine and human calicivirus RNA-dependent RNA polymerases,“ *Virus Genes*, %1. vyd.42, pp. 16-27, 2011.
- [4] M. Asher, „2017 FDA drug approvals,“ *Nature Reviews Drug Discovery*, pp. 81-85, 2018.
- [5] E. Tchesnokov, P. Raesimakiani, M. Ngure, D. Marchant a M. Götte, „Recombinant RNA-Dependent RNA Polymerase Complex of Ebola Virus,“ *Scientific reports*, %1. vyd.8, 2018.
- [6] C. Madru, A. D. Tekpinar, S. Rosario, D. Czernecki, S. Brûlé, L. Sauguet a D. Marc, „Fast and efficient purification of SARS-CoV-2 RNA dependent RNA polymerase complex expressed in Escherichia coli,“ *PLOS ONE*, %1. vyd.4, 2021.

Sekvenačná analýza mykoríznych húb ako potencionálneho rezervoáru peroxidázových génov

Bohuš Kubala, Peter Ferianc, Marcel Zámocký

Laboratórium fylogenomického ekológie
Ústav molekulárnej biológie SAV, v. v. i., Dúbravská cesta 21, 845 51 Bratislava

bohus.kubala@savba.sk

Úvod

Peroxidázy patria medzi oxidoreduktázy. Jedná sa o triedu enzýmov s mnohými možnosťami využitia v biotechnologických aplikáciách. Tieto prevažne hémové enzýmy sa používajú na katalýzu rôznych oxidačných reakcií s použitím nízkej koncentrácie peroxidu vodíka ako akceptoru elektrónov a rôznych substrátov ako donorov elektrónov [1]. Hémové peroxidázy sú schopné transformovať rôzne zlúčeniny pomocou mechanizmu tvorby voľných radikálov, čím sa získajú oxidované a často polymerizované produkty. Peroxidázová transformácia týchto znečisťujúcich látok je sprevádzaná znížením ich toxicity v dôsledku straty biologickej aktivity, zníženia biologickej dostupnosti alebo odstránenia z vodnej fázy, najmä ak sa znečisťujúca látka nachádza vo vode [2]. Z fylogenetického hľadiska sa rozdeľujú do 4 superrodín. Superrodina peroxidáz-kataláz zahŕňa dve hybridné podrodiny členené na hybridné peroxidázy typu A a hybridné peroxidázy typu B. Posledný uvedený typ predstavuje fúzne proteíny N-terminálnej katalytickej domény hémovej peroxidázy, ktorá je konzervovaná a C-terminálnej variabilnej domény viažúcej sacharid. Výskyt týchto nedávno objavených peroxidáz bol zatiaľ potvrdený len v ríši húb [3].

Experimentálna časť

Za účelom identifikácie ektomykoríznych húb z pôd lesného prostredia sme zatiaľ využili dva prístupy. Prvým bol metagenomický prístup, kedy sme z 10 pôdnych vzoriek pochádzajúcich z rôznych nadmorských výšiek izolovali metagenóm. Následne sme amplifikovali úseky genómu húb, pričom sme použili primery špecifické pre huby. Išlo o ITS primery [4] a NL primery [5]. Následne boli PCR produkty elektroforeticky separované v agarózovom géli, z ktorého boli prečistené. Získané PCR produkty boli klonované do M13 vektora a následne boli populáciou rekombinantného vektora transformované bunky *Escherichia coli*. Takto sme vytvorili sekvenačné knižnice. Z populácií jednotlivých kolónii sme izolovali rekombinantné plazmidy, ktoré boli následne sekvenované Sangerovou metódou. Podobne sme vyizolovali aj metagenóm kolónie *Nostoc commune* spolu s hubami, ktoré rástli v jeho bezprostrednej blízkosti a predpokladáme, že spolu interagovali.

Druhým prístupom bola izolácia genomickej DNA z konkrétnych húb (z ich plodníc), pričom nasledujúci postup bol rovnaký ako pri metagenomickom prístupe.

Výsledky

Z 10 pôdnych vzoriek sa nám podarilo vyizolovať metagenóm, v ktorom sme následne identifikovali 158 klonov. Klony boli bioinformatickou analýzou priradené k 36 druhom húb. Najvýznamnejšie druhy pre našu prácu patria k rodom *Xerocomus*, *Sebacina* a *Athelia*.

Z metagenómu vyizolovaného zo vzorky s *Nostoc commune* sme identifikovali 7 druhov húb. Avšak všetky tieto patria do oddelenia *Ascomycota*, ktoré už boli čiastočne charakterizované v predošlých projektoch.

Z konkrétnych hubových plodníc sa nám doteraz podarilo identifikovať 5 druhov húb z oddelenia *Basidiomycota*. Ide o zástupcov *Suillellus luridus*, *Phaeoclavulina alboapiculata*, *Xerocomellus pruinitus*, *Boletus pinophilus*, *Lactarius deterrimus*, ktoré obsahujú doposiaľ neznáme peroxidázové gény rôznych rodín. Všetky tieto DNA analýzy pre identifikáciu hubových druhov sme uskutočnili metódou online vyhľadávania BLAST.

Diskusia

V 10 pôdnych vzorkách sme pozorovali rôznu druhovú variabilitu, ktorá sa pri každej vzorke líšila. To mohlo byť spôsobené odberom vzoriek z rôznych nadmorských výšok, z pôdy s rôznym podložíom či inými vlastnosťami terénu. Rovnako mohlo ísť na danom úseku pôdy o prevalenciu konkrétnych druhov húb.

Huby identifikované zo vzoriek so sinicou *Nostoc commune* nie sú v súčasnosti vhodnými kandidátmi pre našu prácu, nakoľko náš aktuálny projekt je zameraný na vyhľadávanie peroxidázových génov najmä v ektomykorizných hubách. Tie môžeme nájsť v oddeleniach ako sú napríklad *Basidiomycota* či *Glomeromycota*. Hoci sú známe aj vzácne glomeromycétne huby, ktoré žijú v symbióze s *Nostoc commune* [6], nám sa zatiaľ podarilo v takýchto vzorkách identifikovať iba rôzne askomycéty. Avšak ektomykorizne druhy typické pre oddelenie *Basidiomycota* sa nám podarilo identifikovať z konkrétnych hubových plodníc.

Záver

Bioinformatickou analýzou sa nám podarilo identifikovať dostatočné množstvo zástupcov, najmä ektomykorizných húb, ktoré sú potencionálne vhodnými kandidátmi pre vyhľadávanie nových peroxidázových génov v ich genómoch za účelom ich klonovania a následnej heterológnej expresie vo vhodných hostiteľoch umožňujúcich ich nadprodukciiu.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou agentúry VEGA v rámci projektu č. 2/0012/22 a s podporou APVV projektu s označením APVV-20-0284.

Literatúra

- [1] Twala, P. P.; Mitema, A.; Baburam, C.; Feto, N. A. *AIMS Microbiol.* **2020**, 6, 330.
- [2] Bansal, N.; Kanwar, S. S. *Sci. World J.* **2013**, 2013, 9.
- [3] Zámocký, M.; Janeček, Š.; Obinger, C. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 9393.
- [4] White, T.J.; Bruns, T.; Lee, S.; Taylor, J.W. *AP*, **1990**, 18, 315-322.
- [5] Kurtzman, C.P.; Robnett, C.J. *J. Clin. Microbiol.*, **1997**, 35, 1216–1223.
- [6] Gehrig, H.; Kluge, M. *J. Mol. Evol.*, **1996**, 43, 71-81.

Ekonomika a manažment

FINANČNÁ GRAMOTNOSŤ

Katarína Jurčeková

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

katarina.uherkova666@gmail.com / xjurcekova@stuba.sk

Úvod

Finančná gramotnosť je v praxi veľmi užitočná. Každý sa snaží byť finančne nezávislý, avšak tu nastáva otázka koľko ľudí vie, čo znamená byť finančne nezávislý a ako hospodáriť s vlastnými financiami. Nakoľko je veľmi málo ľudí finančne gramotných, rada by som im priblížila túto problematiku, a zároveň tak poskytla informácie a pomoc v tejto oblasti. Mojim hlavným cieľom je zvýšiť povedomie a taktiež záujem o vzdelávanie sa v tejto oblasti. Súčasná doba nám poskytuje veľa možností, a preto je vhodné ich využiť vo svoj prospech, a tým si zabezpečiť lepšiu budúcnosť.

Teoretická časť

Teoretická časť práce bude vychádzať z podkladov štúdií, ktoré každoročne robí NBS ohľadom finančnej gramotnosti. Poukážem na výsledky z týchto štúdií a načrtnem možné riešenia do budúcnosti.

Experimentálna časť

Chcela by som vytvoriť dotazník o finančnej gramotnosti študentov na našej fakulte a porovnať ho s percentom finančne gramotných Slovákov, prípadne aj občanov iných krajín. Taktiež porovnať ako to vnímajú študenti bc. a ing. štúdia (prípadne aj študenti PhD. štúdia).

Výsledky

Budú vyplývať z experimentálnej časti, kde porovnam výsledky prieskumu ohľadom vzdelávania v oblasti finančnej gramotnosti na FCHPT STU.

24. celoslovenská študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou
23.11.2022, Chémia a technológie pre život

FINANČNÁ GRAMOTNOSŤ

Katarína Jurčeková

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

katarina.uherkova666@gmail.com / xjurcekova@stuba.sk

Diskusia

Tu navrhнем opatrenia, ako zlepšiť vnímanie finančnej gramotnosti u samotných študentov.

Záver

Na základe výsledkov prieskumu budem vedieť zhodnotiť finančnú gramotnosť študentov na FCHPT STU. Budem vedieť navrhnúť metódy na zvýšenie povedomia o finančnej gramotnosti.

PodĎakovanie

Rada by som poďakovala p. doc. Ing. Monika Zatrochovej, PhD. a taktiež p. Ing. Barbora Kovaříkovej, PhD. za pomoc a poskytnutie potrebných podkladov na vznik tohto príspevku.

Literatúra

https://www.nbs.sk/_img/documents/_ts/191107/nbs_strategiafingram_2019.pdf (29.10.2022,
20:03)

Ekologické inovácie technologického podniku

Bc. Dominika Daňková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, Bratislava

dankova.domi@gmail.com

Úvod:

Ekológia a ekonomika idú čoraz viac ruka v ruku a mnoho podnikov dokazuje, že práve táto spolupráca je obrazom optimistickejšej budúcnosti. Medzi podniky, ktoré sa rozhodli robiť veci inak a inovatívnejšie patrí aj technologická spoločnosť VNET a.s..

Jadro:

VNET je totiž prvý prevádzkovateľ dátových centier na Slovensku, ktorý sa rozhodol nevyhadzovať teplo, ale venovať ho ľuďom vo svojom okolí (1). Konkrétne ide o predhrievanie úžitkovej vody pre obyvateľov polyfunkčného objektu Dominant v Petržalke. Tento proces výrazne šetrí peniaze obyvateľom, no rovnako tak šetrí prírodu nakoľko teplo nie je potrebné vyrobiť na dva kráť (v dátovom centre a v teplárni).

Je dôležité poznamenať, že štandardne sa na výrobu tepla využíva nerastné bohatstvo, ktoré je v dnešnej dobe mimoriadne vzácne a najmä obmedzené. Teplo sa v tejto spoločnosti vždy vyrábalo, vyrába a aj bude vyrábať, tak prečo túto myšlienku nevyužiť vo väčšom a teplo zbytočne nevyrábať duplicitne.

Pod druhou ekologickou inováciou VNET-u sa skrýva proces známy pod názvom priamy a nepriamy freecooling.

Freecooling využíva chladné ročné obdobie na úsporu nákladov a firmu to stojí len vstupné náklady do príslušnej technológie, ktorá dokáže chladiť konvenčným spôsobom. Vzhľadom k tomu, že až za 2% svetovej produkcie emisií CO₂ je zodpovedný IT priemysel a to práve v dôsledku vysokej spotreby elektrickej energie použitej na chladenie dátových centier, ide o mimoriadne ekologický krok spoločnosti, ktorým by sa jednoznačne mali inšpirovať ďalšie podniky. Táto ekologická inovácia však nie je žiadnou novinkou a podobný systém už dlhé roky používa aj napríklad Google.

Poslednou ekologickou inováciou sa môže pochváliť nie len spoločnosť Facebook ale rovnako tak aj VNET vo svojom najmodernejšom dátovom centre Digitalis. Ide o využitie fyzikálneho princípu spotreby skupenského tepla, kedy sa pri odparení vody spotrebuje teplo a vzduch do ktorého sa voda odparí a vzduch je týmto ochladený. Vďaka spotrebe skupenského

tepla pri odparení vody je možné chladit' dátové centrum vonkajším vzduchom aj vtedy keď je vonkajšia teplota vyššia než požadovaná teplota vzduchu v dátovom centre (2).

Záver:

VNET má veľké množstvo príležitostí ako posunúť svoje pôsobenie v ekológii ešte ďalej. Medzi konkrétne prípady môžeme uviesť nové sídlo spoločnosti, kde sa bude v budúcnosti smerovať rovnako ekologickým smerom.

Svojou nadšenosťou pre ekológiu spoločnosť dokazuje, že kde je chuť robiť veci ekologickejšie a k tomu ešte aj efektívnejšie sa cesta vždy nájde. Životné prostredie je totiž prostredím pre každého jedného z nás a preto je potrebné ho šetriť oveľa viac, ako to spoločnosť robí dnes.

Literatúra:

1. Spoločnosť VNET, a.s. [online], Bratislava 2020, [citované 2021-10-27]. Dostupné na internete: < <https://blog.vnet.sk/nasadili-sme-revolucnu-ekologicku-inovaciju/>>
2. Spoločnosť VNET, a.s. [online], Bratislava 2020, [citované 2021-10-27]. Dostupné na internete: < <https://blog.vnet.sk/nepriamy-freecooling-ako-chladit-datove-centra-nie-len-na-mori/>>

Kríza v podniku a možnosti jej riešenia

Bc. Zuzana Luptáková

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
I-CHTI-MTP Manažment technologických procesov
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

xluptakova@stuba.sk

Kríza je obdobie spojené s neočakávanými udalosťami, ktoré majú negatívny dopad na organizáciu. Hospodárska kríza je spôsobená nepredvídanou svetovou situáciou a môže zničiť podnik, zamestnancov, produkty a služby. Dôsledky na globálnu ekonomiku sa dotýkajú takmer všetkých podnikov [2].

Väčšina z nás momentálne pociťuje dôsledky krízového stavu vyvolaného pandémiou COVID-19, v ktorej sa nachádzame. COVID-19 je ochorenie spôsobené vírusom SARS-COV-2 (*Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2*). Celý svet bol zasiahnutý vlnou šoku a kríza globálneho zdravotníctva sa rozšírila do všetkých aspektov nášho života.

Cieľom môjho príspevku je literárna rešerš z dostupnej domácej a zahraničnej literatúry, zaoberajúcej sa krízou v menších podnikoch a možnosťami jej riešenia. Mnoho menších, finančne zraniteľnejších podnikov, čelilo zatvoreniu či ekonomickým problémom.

V príspevku sa zameriavame na príčiny krízy, jej prejavy na podnikovom hospodárstve a faktory, ktoré jej priebeh v podniku ovplyvňujú.

V dôsledku pandémie podniky čelili novým výzvam, ako narušenie reťazcov medzi výrobcami z rôznych krajín, poklesu dopytu, nedostatku surovín, rušení exportných objednávok a narušeniu dopravy. Dopad Corona krízy bol výrazný predovšetkým na malé podniky, keďže im chýbajú finančné prostriedky na zvládnutie alebo prípravu na dlhodobú krízu [3].

V závere práce opisujeme niekoľko metód, ktorými môžu menšie podniky na aktuálnu situáciu reagovať. Implementovať musia zmeny zamerané na ochranu a posilnenie podniku proti hrozbám z externého prostredia. Efektívna reakcia na externé podnety je spojená s odolnosťou podniku a teda takéto podniky by mali byť schopné zvládnuť krízu prichádzajúcu z externého prostredia.

Literatúra

- [1] HADJIELIAS, Elias, Michael CHRISTOFI a Shlomo TARBA, 2022. Contextualizing small business resilience during the COVID-19 pandemic: evidence from small business owner-managers. In: *International Journal of Economics and Financial Issues*. 2022. ISSN 15730913. doi:10.1007/s11187-021-00588-0. 2022. [cit: 2022-10-26]. Dostupné na: <<https://pdfs.semanticscholar.org/867e/27fefca8c6f8374d9799a9c6cf06cd68a8d1.pdf>>
- [2] HERTATI, Lesi, Marlina WIDIYANTI, Desfitriana DESFITRINA, Afriapollo SYAFARUDIN a Otniel SAFKAUR, 2020. The Effects of Economic Crisis on Business Finance. In: *International Journal of Economics and Financial Issues*. 2020, roč. 10, č. 3, s. 236–244. doi:10.32479/ijefi.. [Online] 2020. [cit: 2022-10-24]. Dostupné na: <<https://pdfs.semanticscholar.org/867e/27fefca8c6f8374d9799a9c6cf06cd68a8d1.pdf>>
- [3] KALOGIANNIDIS, Stavros, 2020. Covid Impact on Small Business. In: *International Journal of Social Science and Economics Invention*. 2020, roč. 6, č. 12. doi:10.23958/ijsssei/vol06-i12/257. 2020. [cit: 2022-10-24]. Dostupné na: <https://www.researchgate.net/profile/Stavros-Kalogiannidis/publication/347524972_Covid_Impact_on_Small_Business/links/5fe101a0299bf14088331a61/Covid-Impact-on-Small-Business.pdf>

PŘECHOD NA CIRKULÁRNÍ EKONOMIKU VE VYBRANÝCH PODNICÍCH CHEMICKÉHO ODVĚTVÍ

Adam Benda, Simona Munzarová

Univerzita Pardubice, FCHT, KEMCH

adam.benda@student.upce.cz, simona.munzarova@upce.cz

Úvod

Zavádění udržitelných postupů a řešení je v současné době již běžnou součástí mezinárodních a státních strategií či politik a podobně je tomu i v podnikové praxi. V souvislosti s tím se do popředí zájmu společnosti i podniků dostávají nová témata, která mají vysoký potenciál přispívat k dosahování cílů udržitelného rozvoje. Takovými tématy jsou např. cirkulární ekonomika či průmysl 4.0 (1, 2), přičemž na první téma byl zaměřen výzkum, jehož výsledky jsou v tomto příspěvku prezentovány.

Cílem cirkulární ekonomiky je snížení spotřeby přírodních zdrojů v ekonomice, přičemž je založena na principu uzavírání či cirkulaci toků uvnitř výrobních a materiálových systémů, kdy jsou výrobky efektivněji využívány během etapy užívání, po jejich užití zůstávají výrobky například díky renovacím součástí produktového systému, nebo se stávají materiálem znovu využitelným v rámci daného systému apod., a to jako protiklad ke konceptu a postupům ekonomiky lineární fungující podle principů: vezmi-vytvoř-vyhoď. Pojem cirkulární ekonomiky není v literatuře jednotně vymezen (3, 4, 5). Morseletto (6) poukazuje na skutečnost, že nejčastěji je tento koncept označován za ekonomiku obnovující a regenerativní, přičemž obnovu považuje za její základní princip pro její široké uplatnění. Definicemi cirkulární ekonomiky, se zabývali Kircherr a kol. (5), podle kterých je vymezována především jako kombinace snižování, znovu užití a recyklace, často neobsahují požadavek na systémovou změnu či explicitní propojení na udržitelný rozvoj. Pozornost je více věnována dosahování ekonomických a environmentálních cílů, minimálně jsou uváděny cíle sociální oblasti. Koncept cirkulární ekonomiky lze implementovat jak na mikroúrovni, tak střední úrovni (eko-průmyslové parky) i makroúrovni státní či nadnárodní ekonomiky. K dosahování cílů cirkulární ekonomiky byly vyvinuty tzv. R-strategie, či „rámce R“. Mezi nejběžnější patří 3R (Reduce, Re-use, Recycle), které byly postupně doplňovány dalšími strategiemi. Na nejvyšší úrovni cirkularitě stojí Refuse, následované Rethink, Reduce, Re-use, Repair, Refurbish, Remanufacture, Repurpose, Recycle a Recover (7). Z tohoto výčtu je patrné, že přechod na cirkulární ekonomiku vyžaduje inovace, nové obchodní modely či sociálně-institucionální změny (7, 8), zaměřené se již na fázi návrhu výrobku a hodnocení všech fází životního cyklu produktu (3, 9).

Tento příspěvek shrnuje výsledky výzkumu, jehož hlavním cílem bylo sledovat nové trendy v oblasti cirkulární ekonomiky na úrovni podniků, konkrétně bylo vybráno odvětví chemického průmyslu.

Experimentální část

Metodou výzkumu byly zvoleny postupy obsahové analýzy podnikových veřejně dostupných zdrojů, konkrétně se jednalo o podnikové webové stránky, výroční zprávy a reporty udržitelnosti či společenské odpovědnosti. Pozornost byla zaměřena na významné evropské podniky chemického odvětví, u kterých předpokládáme, že jako leadeři tohoto odvětví budou sledovat nové trendy, včetně

přechodu na cirkulární ekonomiku. Sledováno bylo jak strategické zaměření podniků na oblast udržitelného rozvoje, tak různé cirkulární aktivity podniků, či jejich přesah do dodavatelského řetězce. Vybrané aktivity jsme zařadili podle společných znaků do kategorií, které odpovídají jednotlivým „rámčům R“ a stanovili, které cirkulární aktivity podniky nejčastěji realizují, případně, které jsou vzhledem ke specifikům tohoto odvětví pro něj typické.

Výsledky a diskuse

K udržitelnému rozvoji se hlásí všechny sledované podniky, naplňování cílů a závazků udržitelného rozvoje komunikují pravidelně prostřednictvím výročních zpráv. V oblasti cirkulární ekonomiky se všechny podniky věnují alespoň jedné ze strategií „rámců R“. Většina podniků, 75 %, prezentuje činnosti v oblasti recyklace, stejné procento podniků se věnuje aktivitám redukce. Podniky, které neuvádí aktivity v oblasti recyklace, uvádí strategie vyšších řádů, především pak redukci. Toto platí i obráceně, podniky, které neuvádí aktivity v rámci redukce, uvádí vždy alespoň jednu aktivitu rámce recyklace. Nejčastějšími aktivitami redukce je snižování množství a úpravy obalových materiálů, následuje využívání obnovitelných zdrojů, snižování spotřeby surovin a energie. Přes 60 % podniků využívá aktivit rámce Reuse, tedy znovu-užití. Nejčastěji uváděné aktivity znovu-užití je využívání vedlejších výrobků, úprava technologií pro znovu-užití, cirkulární hospodaření s vodou, znovu užití obalových materiálů. Vedle těchto tradičních R strategií jsou prezentovány i další strategie, jako je Repurpose, nový účel nachází především vedlejší výrobky či odpad, dále pak strategie Rething, do které lze zařadit chemický leasing či sdílení dopravy. Ostatní strategie byly prezentovány méně, vždy se každé ze zbývajících R strategií alespoň jeden z podniků věnoval. Výzkum byl zaměřen pouze na externě vykazované aktivity, proto se přechod na cirkulární ekonomiku může zdát pouze parciální, přesto lze předpokládat, že realizováno je aktivit více a prezentovány jsou pouze nejnvýznamnější aktivity.

Závěr

Podniky chemického odvětví v minulosti byly prvními, které přijímaly environmentální strategie snižující negativní dopad svých činností na životní prostředí. I v současné době tyto podniky aktivně přistupují k přechodu na oběhové hospodářství realizací celé řady aktivit, nejen tradičního pojetí strategií 3R cirkulární ekonomiky, ale i dalších R strategií.

Literatura

- [1] Dantas, T. E. T.; de-Souza, E. D.; Destro, I. R.; Hammes, G.; Rodriguez, C. M. T.; Soares, S. R. *Sustain. Prod. Consum.* **2021**, 26, 213-227.
- [2] Bakes, O.; Kostalova, J.; Vavra J. Awareness of the Concept of Industry 4.0 and Its Parts in Some Czech Companies: A First Mapping of the Problematics, 12th Int. Sc. Conf. BUSINESS AND MANAGEMENT 2022, Vilnius – Litva, **2022**, 168-174, ISBN 978-609-476-288-8.
- [3] Geisendorf, S.; Pietrulla, F. *Thunderbird Int. Bus. Rev.* **2018**, 60, 771-782.
- [4] Lakatos E.S.; Yong G.; Szilagyi A.; Clinci D.S.; Georgescu L.; Iticescu C.; Cioca L.I. *Sustainability* **2021**, 13, 7549.
- [5] Kirchherr, J.; Reike, D.; Hekkert, M. *Resour. Conserv. Recycl.* **2017**, 127, 221-232.
- [6] Morseletto, P. *J. Ind. Ecol.* **2020**, 24,763-773.
- [7] Potting, J.; Hekkert, M. P.; Worrell, E.; Hanemaaijer, A. Circular economy: measuring innovation in the product chain. *PBL NEAA*, **2017**, 2455, 46.
- [8] Williams J. *Sustainability.* **2021**, 13, 5725.
- [9] Ungerma, O.; Dědková, J. *Environ. Dev. Sustain.* **2020**, 22, 3407-3432.

Technologie virtuální reality a její využití v prostředí chemického průmyslu

Autor: Bc. Adéla Bujárková

Vedoucí práce: Ing. Jan Vávra, Ph.D.

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra ekonomiky a managementu podniků chemického průmyslu, Studentská 95, 532 10 Pardubice

st58393@student.upce.cz, jan.vavra@upce.cz

Úvod

Cílem této práce bylo zmapování současné situace využití technologií virtuální reality (Virtual Reality – VR) v běžné praxi chemických podniků v České republice a porovnat je se získanými teoretickými znalostmi, které pojednávají o možnostech využití těchto technologií.

Mezi virtuální technologie neřadíme pouze VR, ale zároveň mluvíme také o rozšířené realitě (Augmented Reality – AR) nebo digitálním dvojčeti (Digital Twin – DT), jejichž využití má dalekosáhlý dopad na modernizaci průmyslových chemických výrobních procesů.

VR je charakterizována jako počítačová simulace interaktivního 3D prostředí v reálném čase, která nabízí okamžitou multisenzorickou (haptická, čichová, sluchová) odpověď na vstupy (pohyby, gesta, verbální příspěvky) [1]. V prostředí VR jsme dnes schopni nasimulovat v podstatě jakoukoliv reálnou či nereálnou situaci, předmět či bytost. [2] V chemické průmyslové praxi se nejčastěji s touto technologií setkáme při školení pracovníků, simulaci potenciálních scénářů vývoje (např. havarijní) nebo marketingu.

AR nabízí uživateli pohled na reálný svět rozšířený o virtuální prvky, a to za využití běžné obrazovky nebo speciálních brýlí. Využití AR v chemickém průmyslu je situováno především do údržbářských a opravných procesů, ale taktéž má svůj potenciál v procesu logistiky. [3]

Technologie DT je dnes hojně využívána, a to především jako kontrolní a optimalizační nástroj běžných průmyslových procesů. Jedná se o dynamického nositele stavových informací, které uživateli nabízí plnou kontrolu nad reálnými objekty průmyslových procesů. [4]

Experimentální část

Experimentální část byla zaměřena na realizaci polostrukturovaného řízeného rozhovoru s ředitelem českého řídicího centra celosvětového producenta chemických výrobků (dále jen respondent). Jedná se o jedno z dvanácti celosvětově významných řídicích center podniku pro dálkové řízení výroby, jehož hlavní činností je správa necelé stovky výrobních zařízení po celém světě. Toto podnikové centrum obecně patří mezi špičku v oblasti implementace moderních technologií v oblasti průmyslové výroby a v České republice tak získalo několik ocenění v oblasti implementace Průmyslu 4.0. Pro řízený rozhovor byla připravena sada 14 otázek týkající se implementace, využití a budoucí perspektivy VR, AR a DT v podniku respondenta i mimo něj.

Výsledky a diskuse

Respondent v rozhovoru uvedl, že implementace VR a AR v podniku začala mezi lety 2016-2017 jako reakce na nedostatek kvalifikovaných pracovníků na trhu práce. Podnik byl nucen k nábory méně kvalifikovaných pracovníků, kteří byli následně zaškoleni pomocí VR a DT, a to ve výrazně kratším intervalu. Hlavní překážkou pro implementaci VR je nemožnost získání virtuálních modelů pro zařízení starší pěti let (cca 70 % zařízení v provozu). Z tohoto důvodu je VR ve své plné podobě využívána pro školící procesy stále jen ve velmi omezené míře.

DT byla ve své dynamické podobě v podniku respondenta implementována již v roce 2010, avšak první izolované modely a kalkulace technologických uzlů vznikaly již okolo roku 2000. DT je v podniku využívána hojně a respondent si bez ní výrobu v podstatě neumí představit. V současnosti podnik respondenta využívá tzv. plant model, a to pro maximalizaci efektivity provozu výrobního zařízení, resp. minimalizaci potřebné energie pro aktuální produkci, a pro online detekci nadbytečné spotřeby CO₂. DT má své využití taktéž pro simulaci potenciálních situací v oblasti školicích procesů. Hlavním přínosem DT pro podnik respondenta je především zvýšení produktivity práce, snížení lidských chyb a obecně zvýšení procesní bezpečnosti. Dále je DT vnímána jako nepostradatelný nástroj pro kompenzaci nedostatečně vyškolených pracovníků, který se osvědčil zejména v době pandemie COVID-19. Hlavní nevýhodou DT je však podle respondenta ztráta klasické kompetence a zvýšení závislosti na funkčnosti a spolehlivosti těchto technologií. Dále pak náročnost change managementu ve smyslu lidského faktoru.

I přes to, že respondent využívá pro zvýšení opatrnosti a pro lepší havarijní připravenost ve školicích procesech pouze modely založené na DT, do budoucna taktéž uvažuje o využití VR pro modelování havarijních scénářů.

AR v podniku respondenta není využívána a její implementaci do budoucna neplánují (vysoké investiční náklady, nízký potenciál implementace). Nutno podotknout, že toto tvrzení nás velice překvapilo vzhledem k možnostem širokého využití AR z hlediska podniku zejména ve složitých údržbářských a opravných procesech výrobních zařízení, kdy využití brýlí s plovoucím menu či návodu doplněno o hlasovou konzultaci by bylo zcela na místě.

Závěr

Technologie VR mají vysoký potenciál pro budoucí konkurenceschopnost a bezpečnost chemického průmyslu České republiky v globálním měřítku. Avšak hlavním problémem, kterému nyní podniky čelí je finanční náročnost implementace industriálních setů. Nízká doba návratnosti investice povětšinou snižuje atraktivitu těchto technologií pro implementaci v podnicích chemického průmyslu oproti jiným technologiím Průmyslu 4.0. Hlavní překážkou je také složitý change managementem lidských zdrojů a ztráta klasických kompetencí.

Dle respondenta tkví největší potenciál VR technologií ve výstavbě nových chemických zařízení na zelené louce pro zrychlené zaškolení kompetentního personálu bez nutnosti cestování. Další potenciál spočívá ve snížení počtu havárií, nehod a rizikových událostí, optimalizaci průmyslových procesů a snížení spotřeby energií a vypouštěných emisí.

Použitá literatura

- [1] MAZURYK, Tomasz a Michael GERVAUTZ. *Virtual Reality - History, Applications, Technology and Future* [online]. 1-3 [cit. 2022-10-20]. Dostupné z: databáze Citeseeru
- [2] In: RIVA, Giuseppe, Clelia MALIGHETTI, Alice CHIRICO, Daniele DI LERNIA, Fabrizia MANTOVANI a Antonios DAKANALIS. *Rehabilitation interventions in the patient with obesity* [online]. [cit. 2022-10-23]. ISBN 978-3-030-32273-1.
- [3] Rozšířená realita: Využití AR ve firmách a startupech. In: *Rascasone* [online]. Praha, 2022 [cit. 2022-10-26]. Dostupné z: <https://www.rascasone.com/cs/blog/rozsirena-realita-ar-vyuziti-firmy-aplikace>
- [4] ERRANDONEA, Itxaro, Sergio BELTRÁN a Saioa ARRIZABALAGA. Digital Twin for maintenance: A literature review. *Computers in Industry* [online]. 2020, **123** [cit. 2022-10-26]. ISSN 01663615. Dostupné z: doi:10.1016/j.compind.2020.1033

Diagnostika životného cyklu vybraného podniku

Bc. Kristína Konderiková

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
I-CHTI-MTP Manažment technologických procesov
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

xkonderikova@stuba.sk

Podnik sa podľa jednej z definícií chápe ako „produktívna hospodárska jednotka, ktorá si zaobstaráva materiál, stroje a zariadenia, pracovné sily a kapitál (prvočinitele výrobného procesu), tieto organizovaným spôsobom uvádza do činnosti – transformuje s určitým cieľom (pripravuje výrobky alebo služby – ekonomické statky s určitými úžitkovými vlastnosťami požadovanými užívateľmi) a odpredáva – poskytuje ekonomické statky (výrobky alebo služby) vyhovujúce existujúcej škále ľudských potrieb.“ (Majerník, 2017)

Ako všetko v živote, rovnako tak aj podniky sa vyvíjajú a počas doby svojej existencie prechádzajú rôznymi fázami. Aby bol podnik úspešný, mohol dosahovať zisky, byť v dostatočnej miere konkurencieschopný a mať stabilné postavenie na trhu, je dôležité, aby vedenie podniku vedelo v každom okamihu vyhodnotiť, v akej fáze sa daný podnik momentálne nachádza. Súbor vývojových fáz podniku sa súhrnne nazýva životným cyklom podniku.

Cieľom tohto príspevku je literárna rešerš v oblasti skúmania a diagnostiky životného cyklu podniku. V prvej časti sa práca venuje charakteristike pojmu životný cyklus podniku, dôležitosť jeho poznania a taktiež jeho grafickému znázorneniu. V druhej časti sa práca venuje jednotlivým vývojovým fázam životného cyklu podniku a ich stručným charakteristikám. V tretej, praktickej časti, sa v práci uplatňujú opísané princípy na konkrétny vybraný podnik.

Firma Henkel je celosvetovou spoločnosťou pôsobiaca v troch divíziách: *Adhesive Technologies* (Lepidlá a technológie), *Beauty Care* (Kozmetika) a *Laundry & Home Care* (Pracie a čistiace prostriedky), pričom na Slovensku pôsobí pod obchodným názvom HENKEL SLOVENSKO, spol. s.r.o.. (henkel.sk, 2022)

Spoločnosť HENKEL SLOVENSKO, spol. s.r.o vznikla v roku 1997 zápisom do Obchodného registra Slovenskej republiky, sídli v Bratislave a v súčasnosti zamestnáva takmer 1 900 zamestnancov. (orsr.sk, 2022)

Postavenie vybraného podniku na slovenskom trhu je pomerne stabilné, preto je pre účely tohto príspevku zaujímavé identifikovať jednotlivé fázy jej životného cyklu. V závere práce sú taktiež popísané základné stratégie spoločnosti HENKEL SLOVENSKO, spol. s.r.o. v jednotlivých fázach jej životného cyklu – vo fáze vzniku, rastu, dozrievania, zrelosti a ústupu. (Zatrochová, 2022)

Literatúra

- [1] MAJERNÍK, M. a kol. 2017. *Rozpočtovníctvo – náklady a ceny*. 1. vyd. Bratislava: STATIS, 2017. 143 s. ISBN 978-80-85659-83-2.
- [2] ZATROCHOVÁ, M. a kol. 2018. *Strategický marketing a manažment a ich inovácie*. 1. vyd. Bratislava: SPEKTRUM STU, 2018. 122s. ISBN 978-80-227-4868-1.
- [3] Obchodný register Slovenskej republiky. [Online] 2022. [cit: 2022-10-27]. Dostupné na internete: <<https://www.orsr.sk/vypis.asp?ID=3749&SID=2&P=0>>.
- [4] HENKEL SLOVENSKO, spol. s.r.o.. [Online] 2022. [cit: 2022-10-27]. Dostupné na internete: <<https://www.henkel.sk/spolocnost>>.

ZEFEKTÍVNENIE KOMUNIKAČNEJ KAMPANE MLIEKARENSKÉHO PRODUKTU

Bc. Martina Holotňáková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU Bratislava

mata.holotnakova@gmail.com

Marketing je jednou z dôležitých súčastí úspešnosti podniku. Samotný marketing má svoje ďalšie rozdelenie a ak chce podnik osloviť svojich spotrebiteľov, či už súčasných alebo nových, je veľmi dôležitá komunikácia podniku do okolia. Vhodne zvolená komunikačná kampaň môže pomôcť dostať daný podnik do povedomia väčšieho počtu ľudí a tým tiež zvýšiť nákupnú silu spotrebiteľov, napríklad aj v čase krízy. V spolupráci s mliekarenským podnikom sa zameriame na pripravovanú komunikačnú kampaň pre konkrétny produkt.

V práci sa budeme venovať komunikačnej kampani na konkrétny mliekarenský produkt (Niva ORIGINAL). Vybraným podnikom v tejto práci sú Levické mliekarne a.s., ktoré majú pomerne široké portfólio produktov a môžeme povedať, že tieto mliečne produkty patria k základnej výžive obyvateľstva.

Cieľom bude nájsť a porovnať výhody a nevýhody tejto komunikačnej kampane. Rovnako bude cieľom navrhnúť prípadné zefektívnenie oslošovania spotrebiteľov a nájsť možnosti zníženia finančnej náročnosti vzhľadom k súčasnej finančnej kríze.

Táto téma bola zvolená na základe záujmu o marketing a mliekarenský podnik. Je veľa možností ako vylepšiť marketingovú prezentáciu podniku a vytvoriť tak podniku lepšie podmienky v boji s konkurenciou.

Literatúra

- [1] ZATROCHOVÁ, M. a kol. 2018. Strategický marketing a manažment a ich inovácie. Bratislava: SPEKTRUM STU, 2018. 122 s. ISBN 978-80-227-4868-1
- [2] KRÁLIČEK, M. a kol. 2018. Základy marketingu. 2. vydanie, Grada Publishing a.s., 2018. 288 s. ISBN 978-80-247-5869-5

Výhody a nevýhody home office

Jana Slobodníková

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

xslobodnikova@stuba.sk

Úvod

Home office, pojem, s ktorým sme sa začali intenzívnejšie stretávať počas posledných rokov, hlavne s nástupom pandémie koronavírusu. Od marca 2021 je táto forma vykonávania pracovnej činnosti definovaná v novele Zákonníka práce, ale podmienky nie sú dostatočne právne upravené. Vykonávanie pracovnej náplne daným spôsobom je príležitostné a spôsobené mimoriadnymi okolnosťami, no vždy so súhlasom zamestnávateľa alebo po dohode s ním doma alebo na inom ako zvyčajnom pracovnom mieste. Na presné vymedzenie podmienok slúžia interné smernice. Dá sa povedať, že ide o „pracovný benefit“, ktorý ponúka zamestnávateľ zamestnancovi. Je však logické, že nie každý druh práce sa dá plniť spôsobom home office. Kto to považuje za benefit a kto nie? Aké sú jeho výhody a nevýhody? Je home office budúcnosť?

Experimentálna časť

Našou problematikou práce bol home office. Formou rešerší sme sa zo získaných článkov, záverečných prác a štatistík snažili určiť hlavné výhody a nevýhody tejto formy pracovnej činnosti, taktiež v akých odvetviach to funguje a v akých zasa nie. Plusy a mínusy home office sú rôzne z pohľadu zamestnancov a zamestnávateľov. V mnohých publikáciách sme sa stretli aj s psychologickou stránkou veci, teda ako zmena formy výkonu pracovnej aktivity vie ovplyvniť duševné zdravie a tiež schopnosť organizácie času.

Výsledky a diskusia

Nie každý druh práce je možné realizovať prostredníctvom home office. Najviac je tento typ vykonávania pracovnej činnosti využívaný v IT oblasti a na rôznych kancelárskych pozíciách, no počas pandémie sme to zaznamenali aj napríklad na pozíciách učiteľov alebo lekárov. Práve vďaka napredujúcim informačným technológiám je táto forma práce realizovateľná a využívaná čoraz častejšie.

Medzi hlavné výhody home office z pohľadu zamestnancov patrí hlavne sloboda v rozvrhovaní svojho času pre súkromný a pracovný život, úspora cestovných nákladov a času, ktoré by stratili pri ceste z a do práce, pričom tieto úspory môže využiť rozličnými spôsobmi, napríklad na relax, rodinu, športové aktivity alebo na dodatočné vzdelávanie. Ďalším plusom je pohodlie domova, ktoré niektorým zamestnancom vytvára lepšie podmienky pre zvýšenie efektivity svojich pracovných výsledkov.

No častokrát to môže prerásť do stavu, kde sa stráca pracovná disciplína, to sa dostávame už k nevýhodám home office. Práve preto je potrebné mať určené jasné pravidlá, pracovný dresscode, pracovné miesto a prísne vymedzený časový rozvrh. Zmena druhu komunikácie z „face to face“ na virtuálny meeting predstavuje izoláciu a stratu priameho kontaktu s kolegami. Od druhu pracovnej pozície závisí aj vybavenie, ktoré je potrebné pre realizáciu a plnohodnotný výkon pracovných povinností, preto je hlavne na zamestnávateľoch, aby zabezpečili potrebné vybavenie pre svojich zamestnancov.

Z pohľadu zamestnávateľov je hlavnou výhodou úspora prevádzkových nákladov a tiež možnosť získať nových kvalitných pracovníkov, ktorí preferujú práve formu home office, čím zvýšia nárast konkurencieschopnosti a príťažlivosti firmy.

Záver

Práca vykonávaná prostredníctvom home office má svoje kladné aj záporné stránky, no každý zamestnanec to vníma individuálne. Aj v tomto prípade teda platí, že je potrebné si nájsť správnu rovnováhu medzi prácou a osobným životom. Veľkú rolu vo fungovaní má aj zamestnávateľ. Je dôležité aké podmienky vytvorí svojim zamestnancom pre prácu z domu, taktiež záleží na dôvere voči zamestnancom, ich motivovaní a taktiež vyslovenie pochvaly aj bez priameho kontaktu ako v kancelárii. Home office môžeme určite vnímať ako budúcnosť pre rôzne firmy, podniky, organizácie a aj pre zamestnancov, ktorým táto forma vyhovuje. Medzi výzvy, na ktorých sa určite oplatí popracovať patrí ochrana zamestnancov a ich fyzického a psychického zdravia a spravodlivé prerozdelenie zamestnaneckých benefitov.

Literatúra

- [1] PETERSON, A.: Práca z obývačky – aké sú výhody home office?. In: Personálna agentúra ALEX PETERSON s.r.o. [online] [citované dňa 26. 10. 2022]. Dostupné na: <https://www.alexpeterson.sk/vyhody-home-office/>
- [2] PETERSON, A.: Aké sú nevýhody home office?. In: Personálna agentúra ALEX PETERSON s.r.o. [online] [citované dňa 26. 10. 2022]. Dostupné na: <https://www.alexpeterson.sk/ake-su-nevyhody-home-office/>
- [3] HOME OFFICE VS. PRÁCA V KANCELÁRII: ČO JE LEPŠIE?. [online] [citované dňa 27. 10. 2022]. Dostupné na: <https://www.plotbase.sk/blog/home-office-vs-praca-v-kancelarii>
- [4] Zamestnanci na home office. Aké sú povinnosti zamestnávateľa?. [online] [citované dňa 27.10.2022]. Dostupné na: <https://bozp-skolenia.sk/zamestnanci-na-home-office-ake-su-povinnosti-zamestnavateľa/>
- [5] Domácka práca, telepráca a home office. Aký je medzi nimi rozdiel a aké majú pravidlá v roku 2022?. In: podnikam.sk [online] [citované dňa 27. 10. 2022]. Dostupné na: <https://podnikam.sk/domacka-praca-telepraca-a-home-office/>

Environmentálne inžinierstvo

Návrh technológie úpravy vody pre priemyselný podnik s vlastným zdrojom vody

Filip Bednár, Ronald Zakhar

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Oddelenie environmentálneho inžinierstva
Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

f.bednar00@gmail.com

Úvod

Voda je nevyhnutná súčasť každého dňa všetkých ľudí na Zemi. Vďaka modernej dobe a technológiám je možné sledovať, ale najmä meniť kvalitu vody. Voda môže obsahovať širokú škálu zložiek, ktoré môžu ľuďom spôsobiť vážne ťažkosti. Úprava vody s cieľom zabezpečenia kvalitatívnej vhodnosti musí spĺňať zákonom prijatú normu. Na Slovensku je to vyhláška č. 247/2017 Z.z. prijatá ministerstvom zdravotníctva SR. Na základe vyhlášky sa v praxi zavedú adekvátne technológie úpravy vody s účelom zníženia nadlimitných ukazovateľov a zabezpečením celkovej vhodnosti pitnej vody. Významný účel úpravy vody je ochrana verejného zdravia. Avšak dôležitou funkciou je aj bezproblémové fungovanie výrobnjej, technologickej prevádzky a zabezpečenie jej dlhej životnosti.

Táto práca sa venuje návrhu technologickej zostavy úpravy vody pre priemyselný podnik s vlastným zdrojom vody. Navrhnutá úpravňa vody zabezpečí pitnú vodu pre prevádzku, ale aj procesnú – demineralizovanú vodu pre technologicke a výrobné procesy v podniku.

Experimentálna časť

Návrh technologickej zostavy úpravy vody pozostával z úpravne vody na pitnú vodu a z úpravne vody pre zabezpečenie procesnej vody pre technologicke a výrobné procesy.

Z priložených fyzikálno-chemických, biologických a mikrobiologických rozborov vrtoz vyplývalo, že aby sa podľa vyhlášky MZ SR č. 247/2017 Z.z. dodržali limity ukazovateľov pitnej vody, bolo potrebné odstránenie železa, mangánu a amónnych iónov. Na odstránenie príslušných nadlimitných ukazovateľov sa navrhlo použitie tlakovej filtrácie v tzv. tlakových filtroch. Za účelom zabezpečenia zdravotnej vhodnosti vody sa vykonala dezinfekcia pomocou NaClO.

Po získaní pitnej vody nasleduje výroba samotnej procesnej vody. Pre dosiahnutie požadovanej kvality vody pre technologicke a výrobné procesy bolo nutné znížiť celkovú elektrolytickú vodivosť pod úroveň 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Pre tento proces bola zvolená reverzná osmóza. Návrh reverznej osmózy sa uskutočnil pomocou softvéru WAVE (z anj.: Water Application Value Engine) od spoločnosti DuPont. Nevýhodou reverznej osmózy je väčšia náročnosť na predúpravu vody za účelom ochrany membránového elementu. Predúprava zahŕňala dechloráciu pomocou filtra s aktívnym uhlím, dávkovanie antiscalantu s účelom udržania tvrdých minerálov v rozpustnej forme vo vode a mechanický filter nachádzajúci sa na ráme reverznej osmózy. Naopak medzi výhody reverznej osmózy nespochybniteľne patria kontinuálnosť a nenáročnosť procesu na chemikálie. Súčasťou práce boli aj odhadnuté investičné a prevádzkové náklady, zvlášť pre úpravňu vody na pitnú vodu, a úpravňu vody pre zabezpečenie procesnej vody. Cena za 1 m^3 vyrobenej pitnej vody za rok bola odhadnutá na 0,033 € a cena za 1 m^3 vyrobenej procesnej (demineralizovanej) vody za rok bola odhadnutá na 0,70 €.

Záver

Z príslušných odhadnutých cien by bolo možné konštatovať, že ide o relatívne nízku cenu za 1 m³ vody o požadovanej kvalite, a teda návrh technológie je výhodný z pohľadu finančných nákladov. Avšak v samotných nákladoch neboli zohľadnené mzdové a prevádzkové náklady spoločnosti, a teda možno konštatovať, že návrh si vyžaduje komplexnejšiu analýzu, aby mohlo byť prijaté rozhodnutie o investícii.

Podakovanie

Publikácia bola vytvorená v rámci Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach Slovenskej technickej univerzity v Bratislave.

Literatúra

- [1] Vyhláška č. 247/2017 Z.z. Vyhláška Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou.
- [2] Pitter, P. Hydrochemie, Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, **2009**, ISBN 978-80-7080-701-9.
- [3] Zakhar, R. a i. Využitie mobilnej pilotnej úpravne vody na návrh technológie úpravy vody. Zborník príspevkov z 8. ročníka vedeckej konferencie Priemyselné emisie 2018, **2018**, 63-68, ISBN 978-80-88995-11-1.

Využitie oxy-spaľovania v energetických cykloch

Mykyta Prokopchuk, doc. Ing. Ján Kizek, PhD.

*Technická univerzita v Košiciach, Fakulta výrobných technológií so sídlom v Prešove, Bayerova
1, 080 01 Prešov*

mykyta.prokopchuk@student.tuke.sk

Úvod

V súčasnej dobe je najdiskutovanejšou témou problém emisie CO₂, ktoré sa dostávajú do ovzdušia a s tým súvisiace technológie pre zlepšenie situáciu s obmedzením ich množstva v danom prípade. Podľa cieľov energetickej politiky Európskej Únie [1] ako aj Slovenskej republiky sa stanovili určité kontrolné body v súvislosti s tým aké má byť zníženie emisií. Existuje množstvo technológií, ktoré môžu podporiť znižovanie emisií, buď na vstupe do procesu [2] alebo na výstupe z procesu [3,4].

Cieľom je úplný prechod na zdroje energií, ktoré čiastočne a neskôr aj úplne obmedzia produkciu emisií CO₂. V danom prípade technológia oxy-spaľovania sa môže stať prechodným riešením pre staršie technológie resp. existujúce tepelné procesy. Oproti klasickému spaľovaniu pomocou oxy-spaľovania je možné znížiť spotrebu palív a súčasne aj emisie CO₂ pri zachovaní dostupného množstva tepelnej energie [5,6]. Súčasne pomocou oxy-spaľovania je možné dosiahnuť vyšších spaľovacích teplôt.

Experimentálna časť

Cieľom práce je pre vybraný tepelný proces popísať spaľovanie vybraného paliva s obohateným spaľovacím vzduchom. Analyzované budú vybrané parametre spaľovania. Spaľovanie s čiastočným prípadne úplným obohatením spaľovacieho vzduchu kyslíkom sa bude hodnotiť pre vybranú technológiu, ktorá využíva spaľovaciu komoru v energetických cykloch.

Analyzované budú nielen parametre spaľovania s obohateným spaľovacím vzduchom o kyslík ale aj samotný proces s energetickým cyklom. Vplyv zmeny režimu spaľovania môže mať rôzny vplyv na iné parametre vybraného energetického cyklu čo bude aj cieľom samotnej práce. Súčasťou analýzy bude energetické a environmentálne hodnotenie čiastkových procesov.

Pre vyhodnocovanie bude použitá metóda numerického modelovania s cieľom vytvoriť matematické modely, ktoré bude možné využiť pre hodnotenie aj iných podobných tepelných procesov.

V ľubovoľnom prípade je nutne ohodnotiť využiteľnosť technológiu pri momentálnych podmienkach politickej a energetickej krízy v Európe a celom svete.

Diskusia a záver

Zo získaných výsledkov oxy-spaľovania resp. spaľovania s obohateným spaľovacím vzduchom sa bude hodnotiť najmä množstvo usparených emisií v súvislosti s vybranými parametrami v energetických cykloch. Bude sa hľadať využiteľnosť obohatenia v existujúcich technológiách, respektíve vytvorené výpočtové modely bude možné využiť pri hodnotení podobných energetických zariadení.

V súčasnej dobe zvyšovania cien energií je možné diskutovať o využití resp. o ekonomickom využití kyslíka v existujúcich energetických cykloch alebo technológiách. Cena kyslíka a cena použitého paliva budú vyhodnotené ako jeden z parametrov pre ekonomické a environmentálne hľadisko. Bude sa hľadať vzťah, ktorý by poukázal na vhodnosť využitia kyslíka vo vybraných energetických cykloch.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu: Transfer výsledkov výskumu a vývoja obnoviteľných zdrojov energie do predmetov vyučovacieho procesu študijného programu Obnoviteľné zdroje energie, Projekt č. 023TUKE-4/2021.

Literatúra

- [1] European Parliament: Fact Sheets on the European Union -| Energy policy: general principles, **2020** [online]. Dostupné z: <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/sk/sheet/68/energeticka-politika-vseobecne-zasady>
- [2] Rimár, M.; Fedák, M. Spaľovacie procesy. **2014**, ISBN 978-80-553-1835-6.
- [3] Pandová, I.; Gondová, T.; Tkáčiková, S.; Oravec, P. Možnosti aplikácie prírodného zeolitu-klinoptilolitu na adsorpciu toxických zložiek výfukových plynov. Chemické listy **2003**, 97, 8, 821.
- [4] Horbaj, P.: Vznik, výpočet a možnosti odstraňovania oxidov dusíka zo spaľovania palív. **2008**, ISBN 978-80-553-0086-3.
- [5] Baukal, C.H.E.: Combustion Handbook. CRC Press, John Zink company LLC, **2001** ISBN 978-0429128165.
- [6] Jablonský, G., Pástor, M., Dzurňák, M.: Obohacovanie horľavej zmesi kyslíkom v praxi. **2015**, ISBN 978-80-553-2414-2.
- [7] Kizek, J.; Varga, A. Technická termodynamika. **2013**, ISBN 978-80-553-1591-1.

Analýza potenciálu bioplynu na Slovensku pre výrobu biometánu

Denys Solonenko, doc. Ing. Ján Kizek, PhD.

Technická univerzita v Košiciach, Fakulta výrobných technológií so sídlom v Prešove, Bayerova 1, 080 01 Prešov

denys.solonenko@student.tuke.sk

Úvod

Výroba a využívanie bioplynu a biometánu prináša výhody v podobe znižovania emisií, lepšieho nakladania s odpadom a väčšej efektívnosti pri využívaní zdrojov. Uvádza sa to v správe Medzinárodnej energetickej agentúry (IEA) [1]. Výhľad pre bioplyn a biometán – Perspektívy organického rastu.

Moderné spoločnosti a ekonomiky produkujú zvyšujúce sa množstvá organického odpadu, ktorý sa môže využiť na výrobu čistých zdrojov energie, napríklad bioplynu a biometánu. Hoci množstvá dostupných surovín na ich trvalo udržateľnú výrobu sú obrovské, podľa IEA sa dnes využíva iba zlomok tohto potenciálu.

„Zoznam surovín zahŕňa zvyšky plodín, živočíšny hnoj, komunálny tuhý odpad, odpadové vody (ČOV) a – na priamu výrobu biometánu splyňovaním – zvyšky z lesného hospodárstva,“ špecifikuje správa. Produkcia bioplynu a biometánu podľa nej v roku 2018 predstavovala približne 35 miliónov ton ekvivalentu oleja (Mtoe), teda iba zlomok odhadovaného celkového súčasného udržateľného potenciálu – 570 Mtoe pri bioplyne a 730 Mtoe pri biometáne. „Jeho plné využitie by mohlo pokryť približne 20 % dnešného celosvetového dopytu po plyne,“ tvrdí agentúra IEA.

Každá časť sveta disponuje významnými možnosťami na výrobu bioplynu a biometánu. „Dostupnosť udržateľných surovín pre tieto účely môže do roku 2040 narásť o 40 %,“ uvádza správa. Najväčšie príležitosti ponúka región Ázie a Tichomorja, kde v posledných rokoch rýchlo rástli dovoz aj spotreba zemného plynu. Značné možnosti však existujú aj v Severnej a Južnej Amerike, Európe a v Afrike. Celkový potenciál bude v nasledujúcich dvoch dekádoch rapídne narastať vzhľadom na zvýšenú dostupnosť rôznych surovín v globálnej ekonomike, vrátane zlepšenia odpadového hospodárstva a zberových programov v mnohých častiach rozvojového sveta, konštatuje IEA.

Biometán podľa [2] je takmer čistý zdroj metánu vyrobený buď „vylepšením“ bioplynu alebo splyňovaním tuhej biomasy. „Pretože je nerozoznateľný od bežného zemného plynu, môže sa prepravovať a používa sa všade, kde sa spotrebúva plyn, a to bez zvyšovania emisií,“ zdôrazňuje správa IEA. Biometán podľa nej umožňuje krajinám znižovať emisie v sektoroch, ako sú ťažký priemysel a nákladná doprava. Pomáha tiež časti existujúcej plynovej infraštruktúry, aby sa stala kompatibilnejšia s nízkoemisnou budúcnosťou, a tým zlepšiť nákladovú efektívnosť a bezpečnosť energetického prechodu v mnohých častiach sveta. „Biometán v scenároch udržateľného rozvoja v roku 2040 zabráni vypusteniu 1000 miliónov ton emisií skleníkových plynov. Patria sem emisie CO₂, ktoré by sa dostali do ovzdušia pri používaní zemného plynu rovnako ako emisie metánu, ktoré by inak vznikli z rozkladu surovín,“ približuje agentúra IEA. V súčasnosti sa o metánových emisiách vedú živé diskusie na rôznych vedeckých a odborných fórach.

S výnimkou časti skládkového plynu je väčšina biometánu posudzovaného v správe drahšia ako prevládajúci zemný plyn v rôznych regiónoch. Priemerná cena vyrábaného biometánu uvedená v [3] bola okolo 19 USD za milión Btu, s niektorými ďalšími nákladmi na uvedenie do siete. Správa však odhaduje že približne 30 Mtoe (40 miliárd m³) biometánu – väčšinou skládkového plynu – by sa dnes mohlo vyrábať za cenu, ktorá je nižšia ako domáca cena zemného plynu. To predstavuje desaťkrát väčšie množstvo, ako je dnešná celková spotreba biometánu.

Očakáva sa, že cenový rozdiel sa bude časom znižovať, keďže technológie výroby biometánu sa zlepšujú a uhlíkové dane v niektorých regiónoch zemný plyn zdražujú. Uznanie množstva emisií CO₂ a metánu, ktorým biometán zabráni, môže zlepšiť jeho konkurencieschopnosť z hľadiska nákladov.

Výhodou obnoviteľného plynu všeobecne je, že sa môže vyrábať v Európe. Komisia ho preto zaradila medzi priority svojho plánu [4] REPowerEU, ktorého hlavným cieľom je odkloniť sa od ruského plynu „oveľa skôr ako v roku 2030“. Medzi ďalšie ciele patrí „diverzifikácia dodávok plynu, urýchlené zavedenie obnoviteľných plynov a nahradenie plynu pri výrobe tepla a elektrickej energie“. Podľa EBA by sa týmito novými cieľmi malo v roku 2030 pokryť približne 10% energetických potrieb celej Európy. Ak bude rozvoj produkcie pokračovať, do roku 2050 by sa mohlo pokryť 30 až 40% dopytu EÚ po zemnom plyne.

Experimentálna časť

Cieľom tohto článku je analyzovať možnosti bioplynu a biometánu ako perspektívy ekologického rastu. Budú sa analyzovať organické odpady, ktoré možno využiť na výrobu čistých zdrojov energie, ako je bioplyn a biometán. Zvyšky z pestovania plodín, maštalný hnoj, tuhý komunálny odpad, odpadové vody a - pre priamu výrobu biometánu splynovaním - lesné zvyšky.

Analyzovať sa budú nielen perspektívy využitia bioplynu a biometánu, ale aj proces "vylepšovania" bioplynu alebo splynovania tuhej biomasy. Keďže biometán je na nerozoznanie od bežného zemného plynu, môže sa prepravovať a používať všade tam, kde sa plyn spotrebúva, bez toho, aby sa zvýšili emisie. Analýza bude zahŕňať energetické a environmentálne posúdenie a budúce prínosy.

Diskusia a záver

Na základe výsledkov získaných z bioplynového združenia a doteraz jedinej biometánovej stanice pri Jelšave na Slovensku sa odhadnú ušetrené emisie CO₂ do atmosféry. Rovnako ako ekonomický plán na jeho predaj a dotovanie výstavby nových zariadení na výrobu bioplynu a biometánu a úpravy existujúcich bioplynových staníc na výrobu biometánu. Bude sa hľadať uplatnenie biometánu v existujúcich technológiách, v každodennom živote ľudí a dokonca aj ako čistého paliva pre automobily.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu: Transfer výsledkov výskumu a vývoja obnoviteľných zdrojov energie do predmetov vyučovacieho procesu študijného programu Obnoviteľné zdroje energie, Projekt č. 023TUKE-4/2021.

Literatúra

- [1] International Energy Agency: IEA: Total energy supply (TES) by source, Slovak Republic **1990-2020** [online]. Dostupné z: <https://www.iea.org/countries/slovak-republic>
- [2] Jandačka, J.; Malcho, M. Biomasa ako zdroj energie. GEORG, Žilina, **2007**.
- [3] Jandačka, J.; Malcho, M.; Mikulík, M. Biomasa ako zdroj energie. Potenciál, druhy, bilancie a vlastnosti palív. GEORG, Žilina, **2006**.
- [4] REPowerEU **2022** [online]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2022%3A108%3AFIN>

Dočisťovanie odpadovej vody koaguláciou za účelom jej opätovného použitia

Lívia Staňová, Jakub Jurík, Ronald Zakhar

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

stanovalivia@gmail.com

Úvod

Jedným zo spôsobov dočisťovania odpadovej vody je koagulácia, pri ktorej dochádza k neutralizácii náboja, čím sa častice destabilizujú a neskôr zoskupujú do väčších celkov v tvare vločiek. Proces pozostáva z perikinetickej a ortokinetickej fázy. Počas perikinetickej fázy dochádza k agregácii destabilizovaných častíc vplyvom Brownovho pohybu a následne nastáva ortokinetická fáza, kedy sa častice agregujú vplyvom rýchlostného gradientu (resp. miešaním tekutiny) [1].

Experimentálna časť

Vzorka odtokovej odpadovej vody (OOV), s ktorou sme pracovali, pochádzala z čistiarne odpadových vôd Devínska Nová Ves (ČOV DNV). Našími úlohami bolo analyzovať a porovnať ukazovatele kvality vody pre OOV a vyčistenú odpadovú vodu z hľadiska účinnosti odstránenia pre konkrétny koagulant (zmes soli síranu železitého a síranu hlinitého Fe+Al a FeCl₃) a vybrať z nich ten účinnejší.

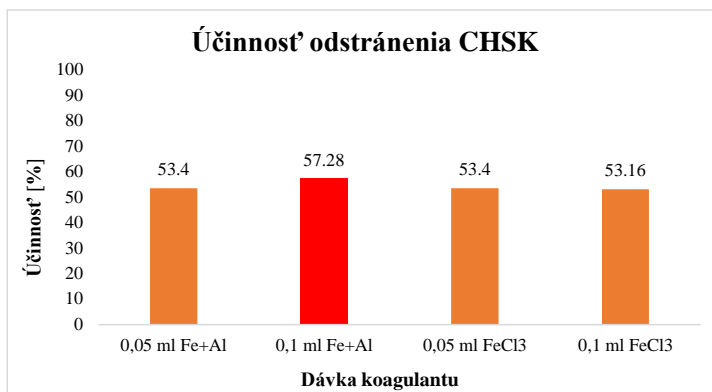
Postupovali sme nasledovným spôsobom: OOV o objeme 300 ml sme pomocou „Janett“ striekačky odobrali z plastovej nádoby do 4 veľkých kadičiek, následne pridali optimálnu dávku každého z koagulačných činidiel a spustili JAR test – rýchle miešanie pri 200 otáčkach a čase 1 minúta; pomalé miešanie pri 15 otáčkach a čase 15 minút. Miešanie sme zastavili a nechali tuhý podiel postupne usadzovať a po usadzovaní sme opäť pomocou „Janett“ striekačky odobrali supernatant do plastových skúmaviek. Supernatant v skúmavkách sa prefiltraval cez membránový filter Synpor, nakoľko sa analýzy stanovovali vo filtrovanej aj nefiltrovanvej vzorke pre OOV aj vyčistenú odpadovú vodu.

Analýzy, ktoré sa stanovovali vo filtrovanej vzorke : pH, NL, N_{amon}, P-PO₄, N-NO₃, N_c, P_c, CHSK. Analýzy, ktoré sa stanovovali v nefiltrovanvej vzorke: Zákal, Fe³⁺, Al³⁺.

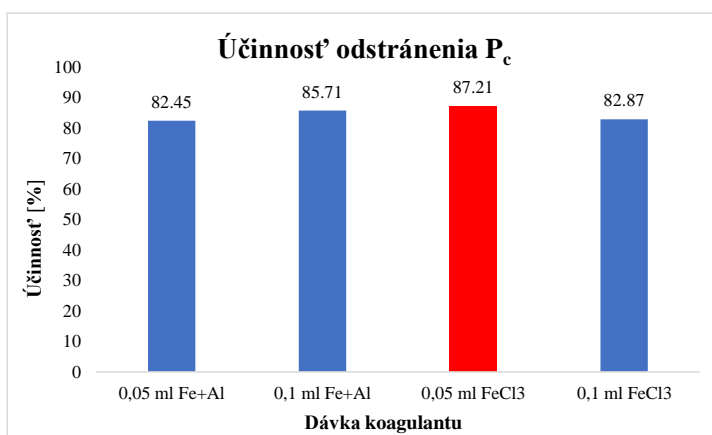
Výsledky a diskusia

Na Obr. 1 je znázornený Graf účinnosti odstránenia CHSK. Vidíme, že pri všetkých dávkach koagulantov sa podarilo odstrániť viac ako 50 % a najvyššiu hodnotu sme zaznamenali pri dávke koagulantu 0,1 ml zmesného Fe+Al, pričom jej hodnota bola 57,28 %.

Na Obr. 2 je znázornený Graf účinnosti odstránenia celkového fosforu. V tomto prípade sme dosiahli vysoké hodnoty odstránenia, pričom najvyššiu účinnosť sme dosiahli pri dávke 0,05 ml FeCl₃, ktorej hodnota bola 87,21 %.



Obr. 1 Účinnosti odstránenia chemickej spotreby kyslíka (CHSK)



Obr. 2 Účinnosti odstránenia celkového fosforu (P_c)

Záver

Na základe poskytnutých grafov vidíme, že koagulácia má rozličný vplyv na účinnosť odstránenia konkrétnych ukazovateľov. Hodnoty účinnosti boli rôzne aj pri ostatných stanoveniach, kde nám pri vyšších dávkach koagulantu značne klesalo pH až do mierne kyslej oblasti. Najvyššiu účinnosť sme zaznamenali napríklad pri odstránení znázornenej CHSK, celkového fosforu P_c alebo P-PO₄.

PodĎakovanie

Publikácia bola vytvorená v rámci Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach Slovenskej technickej univerzity v Bratislave.

Literatúra

[1] Bodík I. a kol. Laboratórium odboru II – environmentálne technológie. Slovenská chemická knižnica FCHPT STU, Bratislava, 2016.

Návrh a dimenzovanie koreňových čistiarní odpadových vôd pre malé zdroje znečistenia

Kristína Ščavnická, Igor Bodík

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Oddelenie environmentálneho inžinierstva
Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

k.scavnicka@post.sk

Úvod

Čistenie odpadových vôd sa vo všeobecnosti delí na konvenčné, typické spôsoby čistenia, ktoré využíva väčšina aglomerácií a na prírodné, alternatívne spôsoby čistenia. Práve prírodné spôsoby čistenia nie sú na Slovensku veľmi rozšírené a jedným z nich je aj koreňová čistiareň odpadových vôd. Jedná sa o umelo vybudované izolované zemné nádrže, vyplnené filtračným materiálom a vysadené mokradnou vegetáciou, ktoré odstraňujú znečisťujúce látky prirodzenými biochemickými procesmi. Ich využitie je výhodné najmä pri čistení OV jednotlivých domov, hotelov, rekreačných zariadení a letných táborov (kde je spotreba vody nerovnomerná), menších obcí a pod. V tejto práci sme sa zamerali na návrh a dimenzovanie koreňovej čistiarne odpadových vôd s horizontálnym filtrom s podpovrchovým tokom pre malé zdroje znečistenia. Pracovali sme s reálnym zdrojom znečistenia - rodinný dom v Šarišských Sokolovciach, kde nie je vybudovaná verejná kanalizácia a tak si každý obyvateľ musí zabezpečiť odvádzanie odpadovej vody.

Experimentálna časť

KČOV je navrhovaná pre rodinný dom s 5 EO a pre tento nami určený počet obyvateľov sme si na úvod vypočítali množstvo odpadovej vody a jej kvalitu. Špecifickú spotrebu vody (q) udáva za rok 2019 Výskumný ústav vodného hospodárstva ako hodnotu 78,4 l/obyvateľ/deň, avšak pre výpočty tejto bakalárskej práce použijeme reálnejšiu hodnotu 100 l/obyvateľ/deň. Po prepočte sú koncentrácie znečisťujúcich látok nasledovné: CHSK 727 g/m³, BSK₅ 364 g/m³, N_{celk} 67 g/m³, P_{celk} 15 g/m³, NL 333 g/m³. V našich výpočtoch sme sa zamerali hlavne na CHSK, BSK₅ a NL.

Pre domové čistiarne a iné malé zdroje znečistenia je najvhodnejším spôsobom mechanického predčistenia septik. Septik má väčšiu účinnosť odstraňovania, ak je viackomorový, takže v tomto návrhu sme sa rozhodli pre trojkomorový. Objem septiku sme vypočítali podľa normy STN 75 6402 ako hodnotu 2,25 m³, avšak účinný objem by nemal byť menší ako 3 m³, preto sme v ďalších výpočtoch používali tento objem. Účinnosť septiku sa uvádza v literatúre pri BSK₅ 15 - 30 %, pri CHSK 30 - 40 % a pri NL približne 50 %, takže koncentrácia za septikom bola CHSK 473 g/m³, BSK₅ 273 g/m³, NL 167 g/m³. Je odporúčané čistiť septik od usadených nerozpustných látok aspoň raz do roka, alebo ak výška týchto nánosov dosiahne jednu tretinu výšky OV. V našom prípade sme výpočtom

zistili, že pri 50 % účinnosti sa ročne usadí v septiku 50 kg nerozpustných látok. Kal sa následne odčerpáva a využíva na rôzne účely, napríklad ako kompost.

Pri návrhu samotnej KČOV je najdôležitejší návrh filtračného poľa. Pre požadovanú limitnú hodnotu BSK_5 40 g/m³ je podľa Kickuthovej rovnice povrchová plocha filtra 16 m². Z tejto hodnoty vypočítame rozmery filtračného poľa tak, aby bol dodržaný primeraný pomer strán čistiarene 1:3, takže šírka filtračného poľa je 2,3 m a dĺžka je 6,9 m. Posledným krokom pri návrhu rozmerov HF KČOV je prierez filtračným lôžkom, ktorého hodnota je 0,95 m². Pri tomto výpočte vychádzame z Darcyho zákona a mal by zabezpečiť podpovrchový tok cez filtračnú náplň za podmienok priemerneho toku. Vzhľadom na to, že poznáme hĺbku lôžka, šírku a dĺžku, celkový objem filtračného poľa je potom 9,5 m³. Na odtoku KČOV sú koncentrácie znečisťujúcich látok CHSK 118 mg/l, BSK_5 27 mg/l, P_{celk} 10 mg/l, NL 33 mg/l.

Záver

Na Slovensku je najzložitejšia situácia s pripojením na verejnú kanalizáciu v aglomeráciách do 2000 EO, kde je napojených vo väčšine okresov menej ako 50 % obyvateľov. Práve v týchto aglomeráciách sú KČOV jednoduchým riešením, keďže ich realizácia je pomerne jednoduchá (možnosť vybudovania svojpomocne) a spojená s nízkymi nákladmi – v našom prípade boli náklady na nákup filtračnej náplne 196 €. Podľa výpočtov môžeme vidieť, že vďaka vysokým čistiacim účinkom KČOV dokážeme bez problémov splniť limitné hodnoty vypúšťania odpadovej vody na odtoku z čistiarene. Medzi hlavné výhody oproti ostatným ČOV patrí aj energetická nenáročnosť, keďže fungujú bez nutnosti prívodu elektriny a zvýšenie biodiverzity krajiny. Naopak za nevýhody môžeme považovať vysokú plošnú náročnosť (2 až 5 m²/EO) a zníženie účinnosti pri nižších teplotách v prípade nesprávneho návrhu.

Literatúra

- [1] Plán rozvoja verejných kanalizácií pre územie Slovenskej republiky na roky 2021 - 2027, Banská Bystrica : Ministerstvo životného prostredia SR, **2020**.
- [2] UN-HABITAT, Constructed Wetlands Manual. Kathmandu, **2008**.
- [3] Žember, J. Stavíme koreňovú čistiareň odpadovej vody, **2016**.
- [4] Drtil, M.; Hutňan, M. Technologický projekt, **2013**, ISBN 978-80-89597-11-6.

Výpočet energetického potenciálu kuchynských odpadov

Livia Švorcová, Dóra Varjúová, Igor Bodík

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Oddelenie environmentálneho inžinierstva
Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

svorcova.livia@gmail.com

Úvod

Vzhľadom na povinnosť vytriediť biologicky rozložiteľný odpad z domácností, ktorého zložkou sú aj kuchynské odpady (KO), a teda tento materiál je bohatý na organické látky, je jednou z možností energetického zhodnotenia takéhoto druhu odpadu produkcia bioplynu (BP) na bioplynových staniciach. Bioplynových staníc na spracovanie KO je na Slovensku nedostatok, avšak kapacita vyhnivacích nádrží (VN) na čistiarniach odpadových vôd (ČOV) momentálne nie je na tento účel využitá. Skúsenosti zo zahraničia ukazujú, že kofermentácia KO s čistiarenským kalom vo VN čistiarní odpadových vôd (OV) sa javí nielen ako vhodná možnosť spracovania KO a využitia voľnej kapacity VN, ale je to aj spôsob zvýšenia produkcie bioplynu v porovnaní s rozkladom samotných kuchynských odpadov a čistiarenských kalov.

Experimentálna časť

V tejto práci sme uvažovali o teoretickej ČOV, ku ktorej je napojených 80 000 EO. Objem VN, v ktorej sa anaeróbne stabilizuje kal z čistenia OV je 6 000 m³. Do vyhnivacej nádrže sa denne dávkuje 250 m³ surového kalu, kde celková sušina kalu predstavuje 3,5 % z množstva. Organický podiel sušiny v kale je 75 %. Zdržná doba vo VN je 24 dní a počas anaeróbnej stabilizácie sa z dávkovaného kalu vo VN vyprodukuje 3 000 m³ bioplynu denne. Do VN budeme dávkovať vyzbierané kuchynské odpady. Predpokladáme, že na jedného obyvateľa sa vyzbiera 100 kg KO ročne. Odpad sa dávkuje do VN každý deň roku (365 dní). Z literatúry vieme, že sa celková sušina môže v KO pohybovať v rozmedzí 5 až 50 % a organický podiel v nich môže byť až 90 %. Použitý rozsah organických látok (oCL) v práci sme preto zvolili ako 90 % z hodnôt v rozsahu 5 až 50 %.

Ako príklad výpočtu je uvedená **Tabuľka 1** zobrazujúca produkciu bioplynu z pridaných KO v m³/deň. Hodnoty sú rozdelené do troch oblastí podľa kritéria navýšenia súčasnej produkcie BP. Hodnoty v zelenej oblasti predstavujú navýšenie súčasnej produkcie BP do 50 % a nepredstavujú žiadne riziko pre prevádzku VN. V oranžovej oblasti sú hodnoty navýšenia do 100 % a je potrebné im venovať zvýšenú pozornosť. Červená oblasť znázorňuje navýšenie produkcie o viac ako 100 %. týchto prípadoch si prevádzka vyžaduje úpravu technických parametrov, prídanie ďalších zariadení a predstavuje bezpečnostné riziko pri procese. Obdobným spôsobom boli realizované aj výpočty pre maximálne množstvo KO, ktoré môžu byť pridané do VN, vplyv pridaných KO do VN spolu s čistiarenským kalom na zdržnú dobu, zaťaženie reaktora, produkciu kalu z KO, množstvo vyrobeného BP a zisk z predaja vyrobeného BP do distribučnej siete.

Tabuľka 1 Produkcia BP z pridaných KO v m³/deň

oCL [%]	prídavok KO [kg/deň]					[m ³ /deň]
	5 000	10 000	15 000	20 000	25 000	
4,5	169	338	506	675	844	
9	338	675	1 013	1 350	1 688	
13,5	506	1 013	1 519	2 025	2 531	
18	675	1 350	2 025	2 700	3 375	
22,5	844	1 688	2 531	3 375	4 219	
27	1 013	2 025	3 038	4 050	5 063	
31,5	1 181	2 363	3 544	4 725	5 906	
36	1 350	2 700	4 050	5 400	6 750	
40,5	1 519	3 038	4 556	6 075	7 594	
45	1 688	3 375	5 063	6 750	8 438	

Na základe zadaných údajov o teoretickej ČOV sme vypočítali prídavok 100 %-nej organickej sušiny KO k sušine pôvodného kalu. Najoptimálnejšie sa javí prídavok do 5 000 kg/deň KO, čo predstavuje maximálne 34 %-ný podiel KO k čistiarenskému kalu. Zvyšovaním hmotnosti prídavku KO nepriamo úmerne ovplyvňuje zdržnú dobu vo VN. Pri maximálnom prídavku KO – 25 000 kg/deň je síce zdržná doba najkratšia, ale stále neklesla pod minimálnu odporúčanú zdržnú dobu (20 dní). Vyhodnotením údajov o vplyve prídavku KO na zaťaženie VN je zrejmé, že najmenší vplyv má dolná hranica prídavku KO – 5 000 kg/deň. Vyššie hmotnostné prídavky je možné použiť iba ak majú nízky obsah organických látok, v opačnom prípade je nutné venovať prevádzke zvýšenú pozornosť, prípadne ju technologicky prispôsobiť. Produkcia kalu z pridaných KO je bezproblémová pri prídavku do 15 000 kg/deň. Pre produkciu BP je najvhodnejší prídavok 5 000 kg/deň s obsahom oCL menej ako 36 %. Ekonomická bilancia ukazuje výnos z predaja vyprodukovaného BP v rozmedzí 10 tisíc až pol milióna €. V tejto práci sme predpokladali, že všetku vyrobenú elektrinu z kogeneračnej jednotky predáme do distribučnej siete, avšak existuje aj možnosť využitia elektriny priamo na prevádzke.

Záver

Z vypočítaných hodnôt vidíme, že najvhodnejším prídavkom KO do VN sú prídavky s nižším obsahom oCL. Vtedy je schopná ČOV pracovať bez technologických úprav a zvýšeného rizika. Vyššie prídavky vyžadujú nákup ďalších zariadení pre bezproblémový chod prevádzky. Stále však môžeme zhodnotiť, že spracovanie KO na ČOV kofermentáciou s čistiarenským kalom je perspektívny spôsob nakladania s vyzbieraným KO.

Literatúra

- [1] Bodík, I. a kol. Možnosti spracovania biomasy s cieľom produkcie bioplynu na čistiarnach odpadových vôd. Zborník odborného seminára: Produkcia bioplynu, pyrolýza a splyňovanie – efektívny spôsob zhodnotenia biomasy ako obnoviteľného zdroja energie. Vydavateľstvo NOI, Bratislava, **2010**, ISBN 978-80-89088-88-1.
- [2] Drtil, M.; Hutňan, M. Technologický projekt. Vydavateľstvo FCHPT STU, Bratislava, **2013**, ISBN 978-80-89597-11-6.
- [3] Hutňan, M. a kol. Produkcia bioplynu z biomasy. Zborník odborného seminára: Produkcia bioplynu, pyrolýza a splyňovanie – efektívny spôsob zhodnotenia biomasy ako obnoviteľného zdroja energie. Vydavateľstvo NOI, Bratislava, **2010**, ISBN 978-80-89088-88-1.

Reducing cement production costs by using diatomite separate

Jiří Bojanovský, Valeriia Iliushchenko, Igor Hudák, Pavel Skryja

*Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Technická 2, Brno 616 69,
Czech Republic,*

Jiri.bojanovsky@vutbr.cz

Introduction

Cement or binders based on Portland cement currently represent the majority and irreplaceable material for the construction industry. This corresponds to the enormous global production of approximately 3 Gt/year. Globally, the cement industry contributes approximately 7% to global CO₂ emissions. However, the demand prediction for the production of the Portland cement is increasing. The amount of cement produced will double in the next 40 years [1-3]. Considering the economic and ecological situation nowadays, researchers try to find alternative ways how to reduce such a high CO₂ footprint and eliminate such energy loads as alkali-activated materials or other hybrid binders. Nevertheless, their deeper application in the construction industry is hindered by the lack of legislative foundations. A more acceptable alternative, given the current legislation, appears to be the preparation of mixed types of cement, where a larger or smaller part of the environmentally unfriendly clinker is replaced by suitable raw materials (e.g. secondary materials) with appropriate properties [4-5]. One of the sources of natural pozzolan is diatomaceous earth, referred to in some literature as diatomite. Diatomite is a fossil type of material that was formed by the accumulation of siliceous algal shells with the chemical composition SiO₂ · nH₂O [6]. In nature, it can be found as a high-purity rock, but it is more often found with admixtures of sand, silt, clay, limestone, shale, and tuff. Diatomite is an important industrial ore with distinctive properties. However, during the production process of industrially useful, i.e., pure diatomaceous earth, many of its low-useful fractions are also produced. The use of this fraction of diatomite as a pozzolanic component for the preparation of mixed cement appears to be very beneficial in terms of reducing the carbon footprint [7]. However, before the actual implementation of waste diatomite as a pozzolanic component, it must be modified properly. First of all, it is necessary to remove unwanted impurities and excess moisture. Both of these can be eliminated by appropriate heat treatment [5].

Experimental part

This study represents the way how to utilize the waste diatomite as a pozzolanic reactive component. The main part of this work will be dedicated to the heat treatment of the raw diatomite using the rotary kiln. Based on laboratory tests, the optimum conditions for pilot tests within the rotary kiln were defined. The main requirement was to maintain a temperature of at least 750 °C for at least 2 hours. The rotary kiln is located in the Burner and Rotary Kiln Laboratory of the Department of Process Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology. The kiln is heated by a gas burner with a power range of 50 - 300 kW at a fuel pressure of 5 kPa. The output of this burner varied from 82 to 90 kW during the test. The mass flow of the charge during the tests ranged from 20 to 40 kg/hr. The inclination of the furnace was set at 1°C, while the furnace speed was set at 0.8 rpm. The furnace pressure ranged from 5.5 to 7.5 Pa. A Siemens ULTRAMAT 23 flue gas analyzer was also installed in the flue gas duct to continuously analyze the amount of CO, NO, and O₂ in the outlet flue gas. The CO concentration in the flue gas was negligible while the NO concentration ranged from 54 to 58 ppm. The oxygen content of the flue gas was around 13 %. The residence time of the charge inside the furnace was approximately 3 hours.

Temperatures inside the furnace were measured at 3 locations along the length of the kiln using wireless "K" type thermocouples. These locations divide the rotary kiln into 3 sections. Temperatures inside the chamber ranged from 749 to 915 °C. The required conditions were therefore met.

Results and discussion

The use of secondary products from various technological production processes is essential to achieve long-term sustainability of the overall production capacity. Due to its high content of amorphous (reactive) SiO₂, filter silica is a suitable source of pozzolan for the cement industry. According to the results, to achieve optimum pozzolanic reactivity, appropriate heat treatment of the filter silica is required. There are some differences between results achieved in the laboratory and in pilots test in terms of pozzolanic reactivity. Based on laboratory tests of calcination the highest pozzolanic reactivity was 1630 mg Ca(OH)₂/ 1g pozzolan, during the pilots test the value of pozzolan reactivity was about 1200 mg Ca(OH)₂/ 1g pozzolan. The difference between laboratory and pilots test can be caused by the volume of the calcinated material. Due to the fact, that the rotary kiln was fed with over 40.0 kg of raw (but pre-dried) diatomaceous earth, part of the energy was consumed for the preheating, so the duration of calcination on the maximum isotherm could be shorter than was planned. By partially replacing cement with filter diatomaceous earth, better chemical and calcium efflorescence resistance was achieved. Due to the higher porosity of the filter silica, it was difficult to achieve the same consistency as the reference samples in the rotary kiln pilot tests. Therefore, plasticizing additives were used to improve the rheological properties. Filter diatomite appears to be a promising secondary product for the partial replacement of cement in binder systems.

Acknowledgement

This project was funded by the Ministry of Education Youth and Sports Czech Republic by program Specifický vysokoškolský výzkum specifically **FCH/FSI-J-21-7387**.

References:

- [1] Miller, S.A.; Horvath, A.; Monteiro, P.J.M. Impacts of booming concrete production on water resources worldwide. *Nature Sustainability*. **2018**, 1(1), pp.69-76. Available at: <http://www.nature.com/articles/s41893-017-0009-5>.
- [2] Gartner, E.; Hirao, H. A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. *Cement and Concrete Research*. **2015**, 78, pp.126-142. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884615001180>.
- [3] Reddy, M.S.; Joshi, S. Carbon dioxide sequestration on biocement-based composites. *Carbon Dioxide Sequestration in Cementitious Construction Materials*. **2018**, pp.225-243. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081024447000101>.
- [4] Setina, J.; Gabrene, A.; Juhnevica, I. Effect of Pozzolanic Additives on Structure and Chemical Durability of Concrete. *Procedia Engineering*. **2013**, 57, pp.1005-1012. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705813008606>.
- [5] Macedo, A.R.S.; Silva, A.S.; da Luz, D.S.; Ferreira, R.L.S.; Lourenco, C.S.; Gomes, U.U. Study of the effect of diatomite on physico-mechanical properties of concrete. *Cerâmica*. **2020**, 66(377), pp.50-55.
- [6] Yılmaz, B.; Ediz, N. The use of raw and calcined diatomite in cement production. *Cement and Concrete Composites*. **2008**, 30(3), pp.202-211. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946507001308>.
- [7] Fu, X.; Wang, Y.; Huang, S.; Hou, X.; Hou, W. The influences of siliceous waste on blended cement properties. *Cement and Concrete Research*. **2003**, 33(6), pp.851-856. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884602010955>.

Fyzikálna chémia a chemická fyzika

Verifikácia molekulového dokovania na kryštálových štruktúrach hlavnej proteázy M^{pro} vírusu SARS-CoV-2

Adriána Dunárová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9

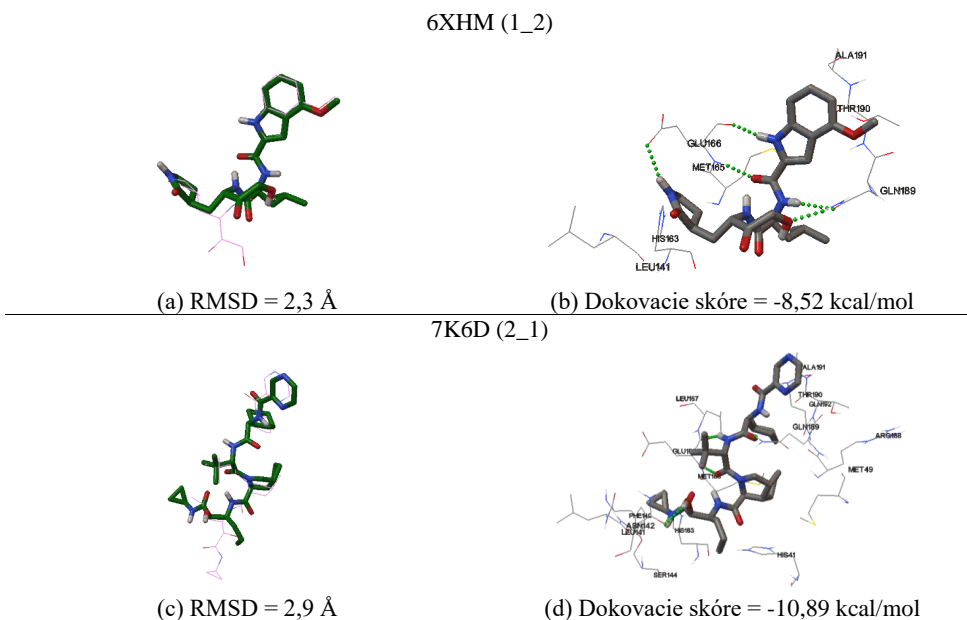
xdunarova@stuba.sk

Metódy molekulového dokovania zažívajú v poslednom období opätovný nárast popularity, najmä vďaka možnosti značného urýchlenia procesu hľadania potenciálnych liečiv proti rôznym ochoreniam. Cieľ predkladaného príspevku spočíva v hľadaní možných liečiv proti ochoreniu COVID19, ktoré je spôsobené vírusom SARS-CoV-2. Štruktúra hlavnej proteázy SARS-Cov-2 (M^{pro}), ktorá hrá významnú úlohu pri jeho replikácii má vysokú podobnosť s ostatnými koronavírusmi, a preto sa javí ako vhodný inhibičný cieľ pri skúmaní existujúcich liečiv.

V predkladanom príspevku sme sa zamerali na šesť kryštálových štruktúr M^{pro} (7KYU, 6XHM, 7K6D, 7AY7, 7D1M, 6XBH), ktoré sme získali v pdb formáte z RCSB databázy (Berman a kol., 2000). Každý z týchto proteínov obsahuje ligand, ktorého štruktúru sme za účelom molekulového dokovania získali z PubChem databázy (Kim a kol., 2021). V prvom kroku sme proteínové štruktúry spracovali v programe AutoDockTools-1.5.6 (Sanner, 1999; Morris a kol., 2009), s cieľom ich transformácie na formát pdbqt. Tento formát obsahuje informácie o parciálnych nábojoch atómov a väzbách, okolo ktorých je povolená rotácia. Ďalšie kroky úpravy spočívali v odstránení vody, zvyškových molekúl rozpúšťadiel a samotného ligandu. V ďalšom kroku sme pridali polárne vodíky a všetkým atómom boli pridelené Gasteiger náboje. Následne sme si identifikovali aminokyseliny, tvoriace katalytickú dyádu (His41 a Cys145), ktorá tvorí aktívne miesto proteínu M^{pro}. Posledným krokom bola definícia tzv. grid boxu, v ktorom samotné molekulové dokovanie prebieha, a v ktorom sa musia dve spomínané aminokyseliny nachádzať. Prostredníctvom softvéru AutoDock4.2 (Morris a kol., 2009) sme realizovali výpočty molekulového dokovania, pričom sme na vzorkovanie štruktúr využívali Lamarckov genetický algoritmus (LGA). Parametre tohto algoritmu, ktoré sme pred molekulovým dokovaním nastavovali, sa týkali počiatkovej populácie chromozómov, počtu evaluácií energie, maximálneho počtu generácií, celkového (konečného) počtu vygenerovaných konformérov, ako aj parametrov popisujúcich lokálne vypresnenie energie podľa Solisovho-Wetsovho algoritmu.

Po skončení molekulového dokovania sme sa venovali vyhodnoteniu dokovacieho skóre, ktoré predstavuje voľnú (Gibbsovu) energiu viazania. Molekulové dokovanie sme vykonali na štruktúrach s ich pôvodne naviazaným ligandom, ale aj s ligandmi zo zvyšných kryštálových štruktúr. Naším cieľom bolo posúdenie exkluzivity natívneho ligandu, t. j. či bude pôvodne naviazaný ligand dosahovať najnižšiu hodnotu Gibbsovej energie (najlepšie dokovacie skóre). Porovnaním výsledkov sme zistili, že v niektorých prípadoch sa medzi štruktúrami nachádzali aj výnimky z tohto predpokladu. Dôležitejšou časťou vyhodnotenia však bolo porovnanie pôvodne naviazaného ligandu so získanou konformáciou ligandu po molekulovom dokovaní. Vizuálne sme sledovali podobnosť predikovanej konformácie ligandu s kryštálovou štruktúrou, a teda či sa zhoduje orientáciou voči proteínu ako aj v rozmiestnení fragmentov a funkčných skupín. Zároveň sme sa zamerali na kvantitatívne porovnanie úspešnosti dokovania vzhľadom na kryštálovú štruktúru pomocou RMSD. Ide o odchýlku, ktorou sme určili mieru odlišnosti nájdenej konformácie ligandu v porovnaní s experimentálne určenou polohou ligandu. Na základe hodnôt RMSD boli predikované konformácie rozdelené do tzv. klastrov, pričom konformácie s minimálnymi odchýlkami (RMSD < 2 Å) boli umiestnené do jedného klastra. Najlepšiu zhodu s pôvodne naviazaným ligandom dosahovali ligandy

kryštálových štruktúr 6XHM a 7K6D. Zaujímavosťou je, že najvyššiu zhodu (najnižšiu hodnotu RMSD) nevykazovali konformácie s najlepším, respektíve najzápornejším dokovacím skóre. Pri štruktúre 6XHM zobrazenej na obrázkoch 1(a) a 1(b) išlo o nájdenú konformáciu ligandu z prvého klastra, ale s druhou najnižšou energiou, a preto je označená ako 6XHM (1_2). V prípade kryštálovej štruktúry 7K6D zobrazenej na obrázkoch 1(c) a 1(d) sa jednalo o najlepšiu konformáciu z druhého klastra, a preto je označená ako 7K6D (2_1). Toto poukazuje na spoľahlivý zvolený vzorkovací algoritmus, ktorý bol schopný generovať konformér vo vysokej zhode s kryštálovou štruktúrou, avšak na druhej strane to indikuje nedostatky skórovacej funkcie.



Obr. 1 Ľavý stĺpec: porovnanie pôvodného ligandu (tenké čiary) s ligandom po molekulovom dokovaní (hrubé väzby). Právý stĺpec: zobrazenie ligandu po molekulovom dokovaní naviazanom v proteíne pre kryštálové štruktúry 6XHM a 7K6D.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: granty VEGA 1/0718/19, VEGA 1/0139/20, APVV-20-0213.

Literatúra

- [1] Berman, H.M.; Westbrook, J.; Feng, Z.; Gilliland, G.; Bhat, T.N.; Weissig, H.; Shindyalov, I.N.; Bourne, P.E. The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Research*. **2000**, *28*, 235-242.
- [2] Kim, S.; Chen, J.; Cheng, T.; Gindulyte, A.; He, J.; He, S.; Li, Q.; Shoemaker, B.A.; Thiessen, P.A.; Yu, B.; Zaslavsky, L.; Zhang, J.; Bolton, E. E. PubChem in 2021: new data content and improved web interfaces. *Nucleic Acids Research*. **2021**, *49*, 1388-1395.
- [3] Morris, G. M.; Goodsell, D. S.; Lindstrom, W.L.; Huey, R.; Sanner, M. F.; Belew, R. K.; Olson, A. J. Autodock4 and AutoDockTools4: Automated docking with 62 selective receptor flexibility. In *Journal of Computational Chemistry*. **2009**, *30*, 2785-2791.
- [4] Sanner, M.F. Python: a programming language for software integration and development. In *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. **1999**, *17*, 57-61.

INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIA TEPELNEJ DEGRADÁCIE VITAMÍNU C

Dominik Sarvaš

*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej
chémie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 845 12 Bratislava, Slovenská republika*

sarvas6@uniba.sk

Úvod

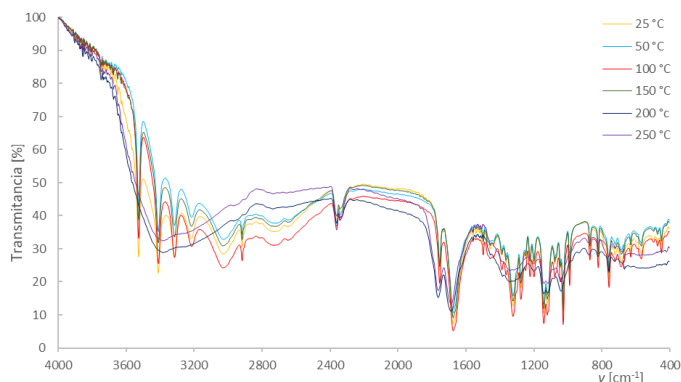
Vitamín C (kyselina L-askorbová, $C_6H_8O_6$) sa zaraďuje medzi vitamíny rozpustné vo vode. Spolu s ostatnými vitamínmi i ďalšími biologicky dôležitými látkami sa podieľa na správnom fungovaní procesov prebiehajúcich v živých organizmoch. Zohráva dôležitú úlohu antioxidantu, ktorý zabraňuje vzniku reaktívnych a pre bunky vysoko toxických voľných kyslíkových radikálov, ktoré spôsobujú vážne a nevratné poškodenia buniek. Okrem toho je kofaktorom niektorých druhov hydroxyláz [1]. Stabilitu vitamínu C ovplyvňuje množstvo faktorov, akými sú napríklad prostredie, v ktorom sa nachádza, pH, prítomnosť kyslíka a vlhkosti a v neposlednom rade aj teplota [2], ktorej je venovaná táto práca.

Experimentálna časť

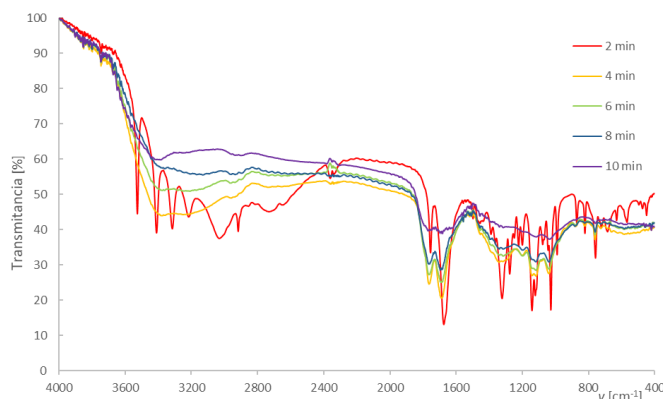
Na prípravu vzoriek bol použitý vitamín C zakúpený (SigmaAldrich) a bromid draselný (Lachema n.p. Brno). Keďže bromid draselný silne pohlcuje vzdušnú vlhkosť, ktorá by mohla výrazne ovplyvniť výsledky meraní, pred samotnou prípravou vzoriek bol vysušený v elektrickej rúre pri teplote 110 °C po dobu dvoch hodín. Pre sledovanie vplyvu teploty na degradáciu vitamínu C, boli vzorky s hmotnosťou približne 0,2 g zahrievané v elektrickej rúre, v rozsahu teplôt 50-250 °C, 5 min. Pre sledovanie vplyvu dĺžky zahrievania na degradáciu vitamínu C, boli vzorky s hmotnosťou približne 0,2 g zahrievané pri 190 °C, 2-10 min. Vzorky vitamínu C po jeho tepelnej degradácii boli zhomogenizované s vopred vysušeným KBr a pomocou mechanického lisu firmy Pike Technologies, z nich boli zhotovené priehľadné tablety. Infračervené spektrá boli merané prostredníctvom FTIR spektrometra IRPrestige-21 od firmy Shimadzu pri vlnôčtoch 400-4000 cm^{-1} a rozlíšením 1 cm^{-1} .

Výsledky a diskusia

Pri nižších teplotách ako 200 °C, bolo pozorované iba postupné znižovanie intenzity píkov. V prípade teplôt nad 200 °C sa pozorovalo splynutie píku hydroxylových skupín do jedného širokého píku. Možno predpokladať, že vznik širokého pásu v tejto oblasti súvisí s tvorbou vodíkových väzieb zlúčenín vytvorených tepelnou degradáciou vitamínu C. V oblasti C=O a C=C väzby došlo nielen k znižovaniu intenzity píkov, ale aj k ich posunu k vyšším vlnôčtom o 10 cm^{-1} , s najväčšou pravdepodobnosťou v dôsledku straty konjugácie C=O skupiny s dvojitou väzbou C=C. Podobná situácia sa pozorovala v prípade vzoriek zahrievaných 4-10 minút Tieto zmeny pozorované práve v týchto oblastiach možno prísúdiť dehydratácii a dekarboxylácii [3,4] vitamínu C a vzniku molekúl vody a oxidu uhličitého, čo vysvetľuje aj pozorovaný vznik bubliniek v tavenine vitamínu C. V dôsledku komplexnosti procesu tepelnej degradácie, však identifikácia veľkého množstva degradačných produktov nebola možná prostredníctvom FTIR.



Obr. 1 Infračervené spektrá vitamínu C zohrievaného pri 50-250 °C



Obr. 2 Infračervené spektrá vitamínu C zohrievaného 2-10 min.

Záver

V infračervenom spektre vitamínu C sme identifikovali píky zodpovedajúce jeho charakteristickým funkčným skupinám. Zahrievaním vitamínu C nad 190 °C, 4 a viac minút, sme v nameraných IČ spektrách pozorovali okrem zmeny intezity píkov aj splynutie píkov prislúchajúcim O-H skupinám a zmenu tvaru a posun píkov zodpovedajúcim C=O a C=C väzbám k vyšším vlnočtom približne o 10 cm⁻¹. Tým sme jasne preukázali vplyv teploty a dĺžky zahrievania na degradáciu vitamínu C.

Literatúra

- [1] Bender A. D., v knihe: Nutritional Biochemistry of the vitamins, 2nd Ed. Cambridge University Press, Cambridge, **2003**, 357.
- [2] Rucker R.B., Suttie J.W., McCormick D. B., Machlin L. J., v knihe: Handbook of vitamins, 3rd Ed. kap.15, Marcel Dekker, Inc., New York **2001**, 530.
- [3] Jingyan S.; Yuwen L.; Zhiyong W.; et al. J. Pharm. Biomed. Anal. **2013**, 77, 116-119.
- [4] Vernin G.; Soundouss Ch.; Rogacheva M. S.; et al. Carbohydr. Res. **1998**, 305, 1-15.

FLUORESCENČNÁ SPEKTOSKOPIA SUPRAMOLEKULOVÉHO KOMPLEXU CYKLODEXTRÍN-KUMARÍN C500

Bc. Jakub Orság

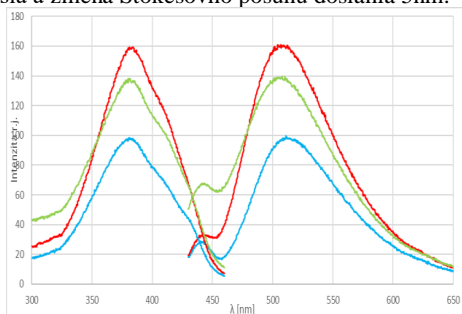
Katedra fyzikálne a teoretickej chémie PRIF UK, Ilkovičova 6 Bratislava

Orsag13@uniba.sk

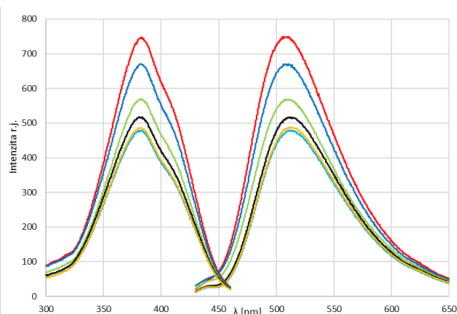
Pri hydrofóbných liečivách býva častým problémom nízka biodostupnosť. Vyššiu biodostupnosť dosiahneme využitím transportnej látky, ktorá liečivo dopraví na miesto účinku. Jedným zo spôsobov transportu je vytvorenie supramolekulového komplexu, čo cyklodextríny, vďaka ich hydrofóbnej kavitě a hydrofilnému obalu dokážu. Ako náhradu za hydrofóbné liečivo sme si vybrali fluorescenčne aktívne farbivo kumarín C500.

Kumaríny sú fluorescenčne aktívne látky a preto sme si vybrali metódu analýzy fluorescenčnú spektroskopiu. Používali sme spektrofluorifotometer od firmy Shimadzu model RF-6000. Mali sme k dispozícii dva cyklodextríny a to β -cyklodextrín (β -CD) a γ -cyklodextrín (γ -CD). 3D skenom sme zistili absorpčné 383nm a emisné maximum 511nm kumarínu C500 ktoré budeme používať v nasledujúcich meraniach. Do vodného roztoku kumarínu C500 s koncentráciou 10^{-7} M sme pridali β -CD. Jeho koncentrácia sa postupne zvyšovala a bola v rozmedzí 10^{-5} až 10^{-3} M. Rovnako sme postupovali aj pri γ -CD.

Ako prvé sme si porovnali spektrá s prídavkom β -CD a γ -CD obrázok 1. Aj napriek väčšej veľkosti kavitě γ -CD sme pozorovali že β -CD má väčší účinok na zmenu intenzity. Je to pravdepodobne kvôli tomu že β -CD má rigidnejšiu cyklickú štruktúru. γ -CD sme kvôli jeho menšiemu účinku ďalej nepoužívali. Pri zvýšení koncentrácie prídavku β -CD sme pozorovali zvýšenie intenzity emisie aj excitácie a zníženie Stokesovho posunu Obrázok 2. V porovnaní s čistým kumarínom C500 bola intenzita pri prídavku s najvyššou koncentráciou β -CD o 56,5% vyššia a zmena Stokesovho posunu dosiahla 5nm.



Obrázok 1: porovnanie prídavkov β -CD (červená), γ -CD (zelená) a čistého kumarínu (modrá).



Obrázok 2: excitačné (vľavo) a emisné (vpravo) spektrá kumarínu C500 (tyrkysová) s prídavkami β -CD (10^5 žltá- 10^3 M červená)

Jeden zo spôsobov ako sa môže posunúť Stokesov posun je zmenením polarity rozpúšťadla. Organické látky môžu mať niekoľko druhov prechodov (π - π^* , n - π^* , n - σ^* a σ - σ^*). V tomto prípade ide o π - π^* prechod a o ňom vieme že pri zmene rozpúšťadla z polárneho prostredia (voda) do nepolárneho (kavita β -CD) sa emisné maximum posunie hypsochrómne (posun do modra). Preto sme si vybrali zmenu Stokesovho posunu ako vhodný parameter určenia či sa komplex vytvoril a zmena intenzity nám dáva údaj do akej miery sa komplex vytvoril.

ÚPRAVA PROTEÍNOVÝCH ŠTRUKTÚR HLAVNEJ PROTEÁZY VÍRUSU SARS-CoV-2 Z DATABÁZY RCSB

Dávid Zajaček, Marek Štekláč, Lukáš Bučinský

Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, FCHPT STU, Radlinského 9, SK-81237 Bratislava

david2.zajacek@gmail.com

Úvod

Molekulové dokovanie, ako moderný nástroj počítačovej chémie, sa čoraz častejšie využíva pri štúdiu inhibície proteínových štruktúr vírusu SARS-CoV-2 (hlavná proteáza M^{pro} [1], spike proteín, RNA polymeráza, atď.), s cieľom nájdenia vhodného liečiva, ktoré by pomohlo v boji s aktuálnou (alebo budúcou) globálnou pandémiou. Softvérov využívajúcich molekulové dokovanie je hneď niekoľko (AutoDock, Glide, PLANTS) [2], pričom ich spoločným cieľom je predikcia (kvantifikácia sily) interakcie medzi ligandom (potenciálnym liečivom) a aktívnym miestom proteínovej štruktúry. S využitím moderných optimalizačných metód poskytujú možnosť výpočtu väzbovej afinity (sily interakcie) medzi proteínom a ligandom, geometrických faktorov vznikajúceho komplexu, ako aj predikciu počtu vodíkových väzieb.

Naskytá sa však otázka do akej miery sú výsledky molekulového dokovania stotožniteľné so skutočnou interakciou ligandu s proteínom. Prvou možnosťou overenia správnosti výsledkov je ich porovnanie s experimentom, napríklad pomocou rádioligandovej metódy [3]. No keďže veľkou devízou molekulového dokovania je skrýning niekoľko stoviek až tisícov potenciálnych látok, ktoré dokonca nemusia existovať, tento spôsob sa javí ako neefektívny. Druhou možnosťou je pomocou molekulového dokovania študovať látky (ligandy), ktoré boli vykryštalizované v aktívnom mieste proteínu. V takomto prípade je možné priamočiaro porovnať, či už vizuálne alebo na základe zvolených geometrických parametrov, mieru zhody najlepších konformérov (póz) so štruktúrou vykryštalizovaného ligandu.

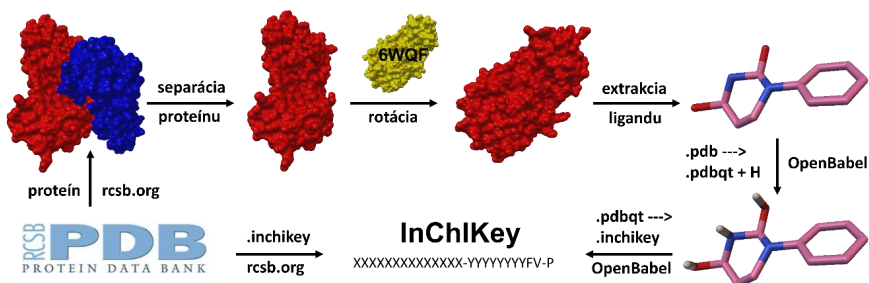
Aktuálne (21.10.2022) sa v proteínovej databáze RCSB [4] nachádza 635 kryštálových štruktúr hlavnej proteázy M^{pro} vírusu SARS-CoV-2. Predmetom predkladanej práce je úprava týchto štruktúr pred vykonaním výpočtov molekulového dokovania a identifikácia problémov, ktoré s danou prípravou súvisia.

Experimentálna časť

Prvým krokom po stiahnutí štruktúry proteínu vo formáte .pdb z databázy RCSB bolo odstránenie duplicitných atómov a separácia násobných polymérnych jednotiek (dimér, trimér, atď.). Následne bolo pre potreby vizualizácie nutné proteín zrotovať podľa templátu, za ktorý bola zvolená kryštálová štruktúra PDB ID: 6WQF [5]. Najdôležitejším krokom úpravy zvolenej štruktúry bola extrakcia ligandu z proteínu pri zachovaní jeho pôvodnej geometrie a polohy (x, y, z súradnice). V programe OpenBabel 2.3.2 [6] sa následne vykonala konverzia ligandu (s pridaním polárnych vodíkov) z formátu .pdb na .pdbqt, ktorý slúži ako vstup pre molekulové dokovanie. Posledným krokom pri úprave proteínu bolo odstránenie molekúl rozpúšťadiel a artefaktov kryštalizácie.

Spracovanie ligandu sa začínalo overením jeho štruktúry voči záznamu v RCSB databáze. Toto sa vykonávalo na základe InChIKey kódu [7], ktorý je takmer špecifický pre každú molekulu. InChIKey vzniká kódovaním InChI kódu, ktorý je považovaný za najuniverzálnejší kód reprezentujúci molekuly. Šanca, že jeden totožný InChIKey vznikne z InChI kódov dvoch odlišných molekúl je extrémne malá a môže sa vyskytnúť v prípade jednej molekuly z niekoľkých miliárd.

Prvá sekcia InChIKey, tvorená 14 veľkými písmenami rímskej abecedy, hovorí o počte jednotlivých atómov a väzieb, ktoré medzi sebou tvoria. Druhá sekcia je tvorená 10 veľkými písmenami, z ktorých prvých 8 primárne poskytuje informácie o type stereogénnych centier v molekule. Zvyšné dve písmená majú formálny charakter. Ďalšími informáciami, ktoré sú zakódované v druhej sekcii InChIKey je prítomnosť izotopov rôznych prvkov a kumulatívnych dvojitych väzieb. Tretia sekcia, tvorená jedným veľkým písmenom, udáva informácie o protonácii molekuly, pričom zaujímavým faktom je, že protonovaný vodík sa neudáva v prvej sekcii InChIKey.



Obrázok 1 Schéma postupu úpravy proteínov pred vykonaním molekulového dokovania.

Diskusia a záver

V prípade zhody InChIKey kódu, generovaného programom OpenBabel 2.3.2 z .pdbqt formátu so záznamom v RCSB, je možné pokračovať v procese molekulového dokovania s danou štruktúrou. V opačnom prípade je možné identifikovať nezgodu na základe jednotlivých sekcii InChIKey. Rozdiel v prvej sekcii indikuje odlišný počet atómov, ktoré môžu chýbať v kryštálovej štruktúre, resp. boli nesprávne priradené programom OpenBabel 2.3.2 na základe zle určenej hybridizácie dvojice atómov. Špecifický prípad, kedy je rozdielna prvá sekcia, predstavujú tautomérmie formy molekúl, ktoré sa medzi sebou líšia prítomnými väzbami. Nezrovnalosti v druhej sekcii bývajú najčastejšie spôsobené rozdielnymi stereogénnymi centrami, pričom sa naskytá otázka ich správneho určenia v databáze RCSB. Rozdiel v tretej sekcii býva spojený s rôznou protonáciou heterogénnych atómov. Predmetný proteín nie je možné študovať v prípade, že na stránke RCSB nie je uvádzaný žiadny ligand poprípade len informácie o rozpúšťadlách alebo reziduách. Pri niektorých proteínoch dochádza k paradoxnej situácii, kedy na stránke RCSB je uvedený nesprávny InChIKey. Jeho dohľadanie v inej databáze nie je možné.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: VEGA 1/0718/19 a 1/0139/20, APVV-19-0024, APVV-19-0087 a APVV-20-0213.

Literatúra

- [1] Dai, W.; a kol. Science. **2020**, 368, 1331-1335.
- [2] Pagadala, N. S.; a kol. Biophys. Rev. **2017**, 9, 91-102.
- [3] Givol, D.; Wilchek, M. Encyclopedia of Immunology (Second Edition), **1998**, 50-52.
- [4] Berman, H.; Henrick, K.; Nakamura, H. Nat. Struct. Mol. Biol. **2003**, 10, 980.
- [5] Kneller, D. W.; a kol. Nat. Commun. **2020**, 11, 1-6.
- [6] O'Boyle, N.M.; a kol. J. Cheminform. **2011**, 3, 1-14.
- [7] Heller, S.R.; a kol. J. Cheminform. **2015**, 7, 1-34.

Využitie modifikovaných nanomateriálov na báze grafénu a vodíková energia

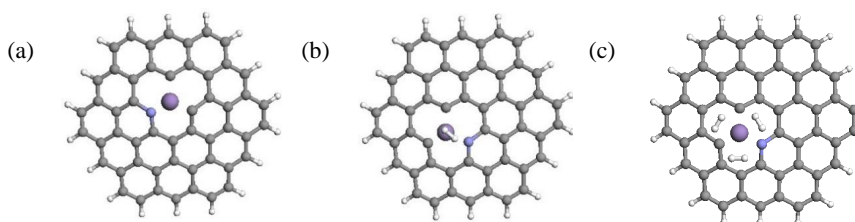
Kristína Čermáková, Michal Malček

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

xcermakova@stuba.sk

Neustály nárast ľudskej populácie spôsobuje zvýšený dopyt po energiách. V súčasnosti sú jedným z hlavných zdrojov energie fosilne palivá. Ich využívanie však nie je environmentálne akceptovateľné a udržateľné z dlhodobého hľadiska. Jedným z tzv. alternatívnych zdrojov energie, ktoré by mohli prispieť k zníženiu používania fosilných palív je vodík. Predpokladá sa, že vodík bude mať významné miesto v rámci udržateľného rozvoja [1]. Avšak je potrebné nájsť spôsob ako vodík efektívne uskladniť a následne transportovať. Skladovanie plynného vodíka je náročné, nakoľko ľahko uniká z plynových nádob. Neustále sa hľadajú nové spôsoby ako efektívne uskladniť vodík. Jednou z možností sa ukazuje adsorpcia plynného vodíka na nanomateriály na báze grafénu.

Cirkumkoronén (CC) predstavuje modelový systém grafénového povrchu. Nanomateriály na báze grafénu sa dajú modifikovať, čo pozitívne ovplyvňuje ich vlastnosti ako napríklad viazanie plyných molekúl (v našom prípade vodíka) [2]. V rámci uvedeného príspevku sme sa venovali mangánom dopovaným CC.[3]. Skúmali sme vplyv prítomnosti atómov dusíka v uhlíkovej štruktúre v okolí mangánu na schopnosť adsorbovať a tým pádom uskladniť plyné molekuly vodíka [4]. Vybrané študované systémy sú znázornené na Obr. 1.

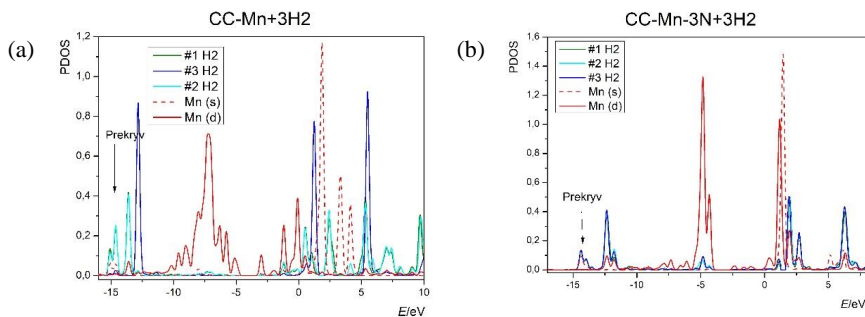


Obr. 1 Schéma systémov (a) CC-Mn-N, (b) CC-Mn-N + 1H₂, (c) CC-Mn-N + 3H₂

V rámci práce sme sa venovali teoretickému štúdiu systémov CC-Mn, CC-Mn-N a CC-Mn-3N, na ktoré sme postupne naviazali jednu až štyri molekuly vodíka. Pozorovali sme výrazný vplyv prítomnosti atómov dusíka na vzdialenosť Mn-H. O vytvorení chemickej väzby sme uvažovali ak vzdialenosť Mn-H bola menšia ako 2 Å. Na systém bez dusíkov boli naviazané dve molekuly vodíka (vo vzdialenostiach okolo 1,90 Å), avšak na systém s tromi atómami dusíka sa naviazali tri molekuly vodíka (vo vzdialenostiach 1,65 Å).

Prítomnosť dusíka mala vplyv aj na hodnoty interakčnej energie. Pre systém CC-Mn pozorujeme interakčnú energiu pre naviazanie troch molekúl vodíka $-81,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, pričom pre systém CC-Mn-3N je táto hodnota oveľa zápornejšia ($-296,6 \text{ kJ mol}^{-1}$).

V rámci kvantovej teórie atómov v molekulách (QAIM analýzy) sme sa zamerali na kritický bod väzby Mn-H (BCP). Na základe hustoty náboja v BCP a Laplaciánu hustoty v BCP môžeme potvrdiť chemickú väzbu medzi Mn a H tam, kde sme ju predpokladali na základe vzdialenosti Mn-H. Na základe delokalizačného indexu hovoríme o koordinačnej väzbe medzi Mn-H. Tieto predpoklady sme potvrdili aj na základe PDOS grafov, ktoré zobrazujú prekryv orbitálov Mn a viazaných vodíkov [5].



Obr. 2 B3LYP-GD3/6-311G** PDOS orbitály Mn-H v systémoch (a) CC-Mn (b) CC-Mn-3N s naviazanými tromi molekulami vodíka.

V rámci práce sme teoretickým štúdiom dopovaných nanomateriálov poukázali nato, že mangánom dopovaný cirkumkoronén má adsorpčnú kapacitu tri molekuly H₂. Prítomnosť atómov dusíka v uhlíkovej štruktúre v okolí mangánu prispieva k zmenšeniu vzdialenosti Mn-H a znižovaniu interakčnej energie. Na základe vykonanej QAIM a PDOS analýzy môžeme hovoriť o vzniku koordinačnej väzby medzi mangánom a molekulami vodíka. Potvrdili sme predpoklad, že prítomnosť dusíka v okolí heteroatómu môže prispieť k zlepšeniu viazania plynného vodíka na mangánom dopované grafénové povrchy. Nanomateriály modifikované takýmto spôsobom majú potenciál byť využité ako adsorbenty plynného vodíka, čo môže prispieť k jeho efektívnemu skladovaniu a transportu.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu: APVV-20-0213.

Literatúra

- [1] M. Balat, "Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 15, pp. 4013–4029, 2008
- [2] R. Lv and M. Terrones, "Towards new graphene materials: Doped graphene sheets and nanoribbons," *Mater Lett*, vol. 78, pp. 209–218, 2012
- [3] M. Malček, S. Müllerová, and L. Bučinský, "Theoretical study of hydrogen adsorption on the graphene quantum dots doped with various first row transition metals: Switch of spin state as a way to improve H₂ adsorption," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 139, p. 115144, 2022
- [4] M. Singla and N. Jaggi, "Enhanced hydrogen sensing properties in copper decorated nitrogen doped defective graphene nanoribbons: DFT study," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 131, 2021
- [5] M. Malček, K. Čermáková, P. Rapta, M. Gall, and L. Bučinský, "Tailoring the hydrogen storage performance of the Cr-, Mn-, and Fe-doped circumcoronenes by the presence of N and B co-dopants: Computational study," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 81, pp. 34570–34582, 2022

Ru nitrosyl, investigation of redox properties

Lenka Novotná, Michal Zalibera

*Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37
Bratislava*

lenkanovotna304@gmail.com

Since the discovery of NO as a secretory product in mammalian cells, its activity, especially in terms of its use as an anti-cancer agent, has been widely discussed and explored by numerous research groups around the globe. This fascinating molecule was found to cause tumor growth deceleration and is able to cause the apoptosis of tumor cells at high concentrations (200–600 nM). [1] Ruthenium nitrosyl-complexes are highly interesting potential anti-cancer drug candidates because they can both scavenge and release NO in a regulated manner, hence potentially affect the level of nitric oxide in vivo.

The subject of this project is a complex that belongs to this group of prospective substances, the novel octahedral ruthenium-nitrosyl complex with 1H-pyrazole equatorial and hydroxo-axial ligand, $\text{trans-[Ru}^{\text{II}}(\text{Hpz})_4(\text{NO})(\text{OH})\text{Cl}_2$. [2] The goal was to characterize the complex with respect to its redox behavior, magnetic properties, and solution chemistry. We performed cyclic voltammetry and EPR spectroscopy investigation. The pH-dependent equilibria were further explored by UV-Vis spectroscopy combined with global analysis of the spectral data series. Moreover, the improved water solubility of the complex allowed us to investigate the properties of this substance in the media most relevant to its potential future bioapplication.

The ruthenium nitrosyl complex undergoes a single electron reduction centered at the NO ligand, followed by a rapid chemical consecutive reaction of yet unidentified origin, and the second single electron reduction of the follow-up product. EPR spectroscopy of the complex chemically reduced by fine zinc powder confirmed its paramagnetic nature with g tensor and $A(^{14}\text{N}(\text{O}))$ tensor principal values typical for the low-spin doublet ($S = 1/2$) $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^7$ electronic state. The ruthenium-nitrosyl complexes are known to exist in solution in equilibrium with their nitro analogues. We have explored the changes in UV-Vis spectra between pH 5 and pH 10.1, with continuous additions of NaOH, in order to assess the persistence of the investigated complex at various pH values. [3] Subsequently, we have performed the global analysis of the spectral series with two approaches: the hard modeling and the soft modeling method. [4]

Outcomes obtained by the comparison of both modeling methods suggest that the reaction mechanism is likely more complex. Further investigations are envisioned to provide more details on the reaction mechanism involved and test the NO-donating properties of the complex.

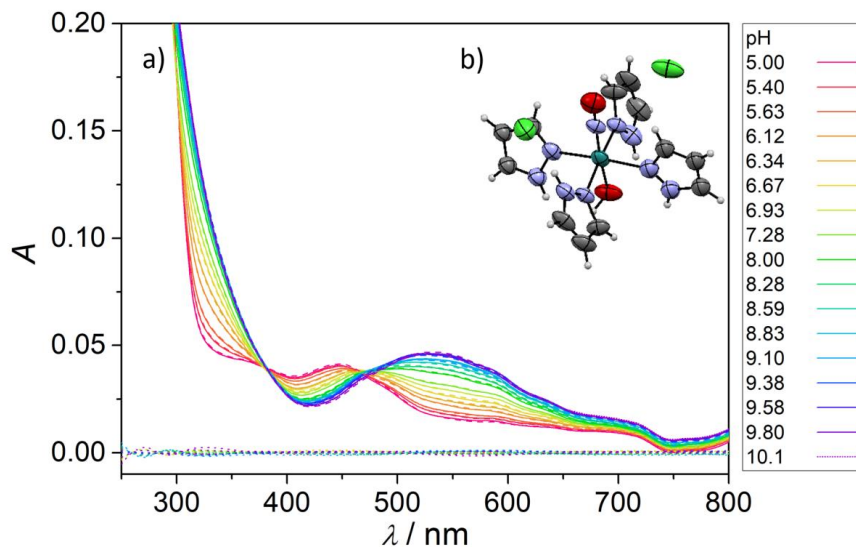


Figure 1: a) The pH dependence of the UV-Vis spectra of the ruthenium nitrosyl complex in aqueous media, MCR-ALS fits with three component model (dashed lines) and residuals (dotted lines). pH color code, see legend. b) ORTEP view of the crystal structure of the ruthenium nitrosyl complex, C(gray), H(white), N(blue), O(red), H(white), Cl(light green), Ru(dark green).

Literature

- [1] G. C. BROWN, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)*. In *Bioenergetics*, vol. 1504, no. 1, pp. 46–57, Mar. 2001.
- [2] I. STEPANENKO ET AL., *The Ruthenium Nitrosyl Moiety in Clusters: Trinuclear Linear μ -Hydroxido Magnesium(II)-Diruthenium(II), μ 3-Oxido Trinuclear Diiron(III)-Ruthenium(II), and Tetranuclear μ 4-Oxido Trigallium(III)-Ruthenium(II) Complexes*. In *Inorganic Chemistry*, vol. 61, no. 2, pp. 950–967, Jan. 2022.
- [3] E. TFOUNI, M. KRIEGER, B. R. MCGARVEY, AND D. W. FRANCO, *Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes*. In *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 236, no. 1–2, pp. 57–69, Jan. 2003.
- [4] J. JAUMOT, A. DE JUAN, AND R. TAULER, *MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications*. In *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 140, pp. 1–12, Jan. 2015.

Inhibícia spike proteínu vírusu SARS-CoV-2 metódami molekulového dokovania

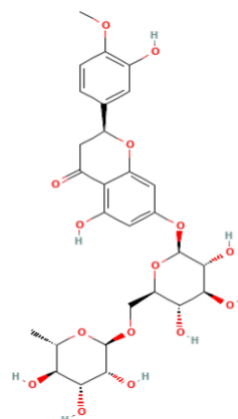
Bc. Vanda Boršová

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej
technológie, Radlinského 2101/9, 812 37, Bratislava*

xborsova@stuba.sk

Úvod

Na prelome rokov 2019 a 2020 zasiahla celý svet pandémie ochorenia COVID-19, ktoré spôsobuje vírus SARS-CoV-2. Toto ochorenie nepriaznivo ovplyvnilo nielen ekonomiku a zdravotníctvo, ale aj životy obyčajných ľudí. V súčasnosti stále existuje riziko vzniku nových variantov s vyššou infekčnosťou a novými závažnejšími symptómami, čím by mohla prepuknúť nová vlna pandémie. Vytvorenie účinných vakcín voči novým variantom je jedna z ciest k predchádzaniu pandémie. Taktiež je potrebné bojovať aj so samotným ochorením COVID-19 a to podaním vhodných liečiv. Jednou z metód vývoja nových liečiv, ktorej sme sa v predkladanej práci venovali, je molekulové dokovanie. Ide o metódu, ktorá umožňuje popis aktívnych miest v inhibičných cieľoch (proteínoch), identifikáciu kľúčových interakcií v komplexoch liečivo-proteín ako aj vyhodnotenie sily tejto interakcie pomocou tzv. skórovacej funkcie (dokovacieho skóre).



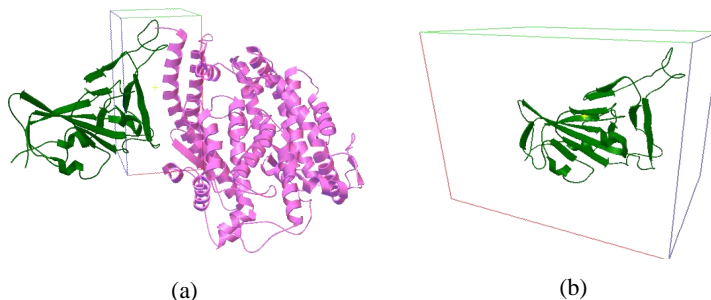
Obr. 1 2D štruktúra hesperidínu.

Experimentálna časť

Cieľom našej práce bolo uskutočnenie dokovacích výpočtov dostupných foriem molekúl hesperidínu, viď **Obr. 1**, ako potenciálneho liečiva, ktoré by bolo schopné inhibovať (deaktivovať) spike proteín vírusu SARS-CoV-2. Hesperidín je disacharidový derivát, ktorý sa prirodzene vyskytuje vo flavonoidoch, prítomných v citrusových plodoch. Z dôvodu vysokého počtu chirálnych uhlíkov, môže hesperidín existovať vo veľkom počte konformácií. Z tohto dôvodu bolo skúmaných 60 foriem hesperidínu dostupných v databáze PubChem [4]. Ako cieľ inhibície sme zvolili štruktúru spike proteínu koronavírusu SARS-CoV-2 s ľudským receptorom ACE2 (PDB ID: 6LZG), ktorú sme získali z databázy RCSB [5]. Priestor, v ktorom prebiehal výpočet potenciálových máp, a tým aj samotné molekulové dokovanie, tzv. grid box, sme zdefinovali dvomi spôsobmi. V prvom prípade bol grid box centrovanej na rozhraní aktívnej časti spike proteínu a ACE2 receptoru. Druhý spôsob predstavoval tzv. slepé dokovanie, v ktorom sme obsiahli celú štruktúru skúmaných proteínových jednotiek, viď **Obr.2**. Molekulové dokovanie sme uskutočnili v programe Autodock 4.2, pričom na riešenie problému sme zvolili Lamarckov algoritmus s nasledovne definovanými parametrami: maximálny počet generácií 27000, počiatočná populácia jedincov 300, počet evaluácií energie 30000000 a počet vygenerovaných (konečných) geometrií (póz) komplexu ligand-proteín 50. Pravdepodobnosť, že konformácia podstúpi lokálne upresnenie geometrie bola definovaná ako 0,02.

Výsledky a diskusia

Vo výsledkovej časti sme sa zamerali na vyhodnotenie a porovnanie samotného dokovacieho skóre. V prvom kroku sme sa sústredili porovnanie dokovacieho skóre pri rôznych proteínových jednotkách. Môžeme skonštatovať, že lepšie (zápornejšie) dokovacie skóre bolo pozorované v prípade dokovania s oboma časťami spike-ACE2 komplexu. Trend afinity hesperidínov k jednotlivým zložkám komplexu klesá od spike-ACE2 komplexu, cez aktívnu časť spike proteínu až k samotnému ACE2. Toto je spôsobené väčším počtom prítomných atómov v cieľovej proteínovej jednotke, čo vedie k vyššiemu počtu párových interakcií s atómami ligandu, a tým aj k poklesu interakčnej energie. Tento trend taktiež potvrdzuje žiadanú vyššiu inhibičnú aktivitu hesperidínu voči spike proteínu v porovnaní s ACE2 receptorom, ktorého inhibícia je nežiaduca. Slepé dokovanie dosiahlo v prípade spike proteínu lepšie dokovacie skóre než v prípade obmedzenia grid boxu na miesto interakcie ACE2, a preto predpokladáme prítomnosť konkurenčných miest na tomto proteíne. Tie môžu znižovať účinnosť hesperidínu (liečiva) určeného na priamu inhibíciu interakcie na rozhraní spike-ACE2 rozhrania. Avšak naviazanie ligandu ako potenciálneho liečiva na iné konkurenčné miesto spike proteínu môže spôsobiť konformačné zmeny, ktoré by znemožnili vytvorenie väzby s hostiteľským receptorom ACE2. Takáto alosterická inhibícia je však nad možnosť molekulového dokovania, a preto bude cieľom ďalšieho komplexnejšieho výskumu s využitím robustnejších modelov počítačovej chémie.



Obr. 2 Študované štruktúry s vyznačenou dokovacou oblasťou, tzv. grid boxom. (a) štruktúra 6LZG, spike proteín zelený, ACE2 fialový; (b) spike proteín – slepé dokovanie.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou projektov: granty VEGA 1/0718/19, VEGA 1/0139/20, APVV-20-0213.

Literatúra

- [1] Meng, X-Y; Thang, H-X.; Mezei, M.; Cui, M. Molecular Docking: A Powerful Approach for Structure-Based Drug Discovery. **2011**, 7, 146-157.
- [2] Bučinský, L.; Granatier, J.; Matúška, J. Počítačová chémie. **2021**, FCHPT STU Bratislava.
- [3] Morris, G.M. a kol. Autodock4 and AutoDockTools4: Automated docking with 62 selective receptor flexibility. **2009**, 30, 2785-2791.
- [4] Kim, S. a kol. PubChem in 2021: new data content and improved web interfaces. **2021**, 49, D1388-D1395.
- [5] Wang, Q. a kol. Structural and Functional Basis of SARS-CoV-2 Entry by Using Human ACE2. **2020**, 181, 849-904.

Stereoelektrochemické rozdíly mezi atropoisomerními kalix[4]areny

Vojtěch Bičák, Alan Liška, Jiří Ludvík

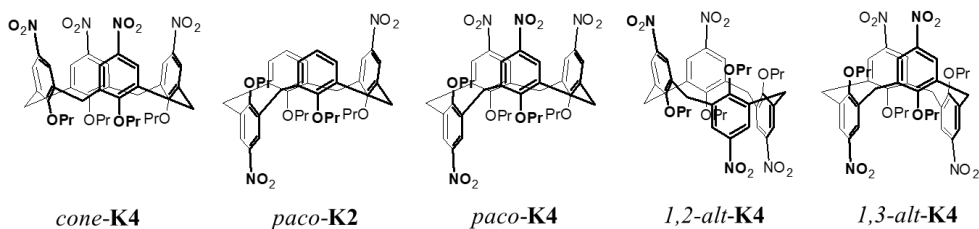
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.
Oddělení molekulární elektrochemie a katalýzy
Dolejškova 3/2155, 182 23 Praha 8, Česko

vojtech.bicak@jh-inst.cas.cz

Úvod

Kalixarenový skelet reprezentuje významný stavební blok hojně užívaný v supramolekulární chemii v kontextu aplikací směřujících do analytické a fyzikální chemie (sensory, interakce host-hostitel), medicíny (transport léčiv), environmentální technologie (dekontaminace), materiálového inženýrství (molekulární stroje) apod. Kromě vhodných stereochemických vlastností kalixarenové kavity je pro cílové užití důležitá možnost ladit vlastnosti receptoru zavedením potřebných funkčních skupin na periferii molekuly. Nitroskupina v tomto ohledu představuje vhodný synton umožňující po (elektro)redukcí na amin zavedení pendantních ramen přes Schiffovy báze. Základní výzkum redukčních mechanismů různě substituovaných derivátů je tedy nutným prvním krokem.

Kalix[4]areny mohou existovat ve 4 různých atropoisomerních formách (*cone-*, *paco-*, *1,2-alt-*, *1,3-alt-*) lišících se vzájemným protočením aromatických jednotek. Přehled studovaných látek je znázorněn na Obr. 1.



Obr. 1: Studované deriváty

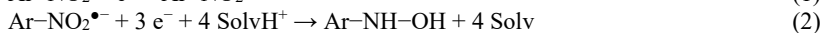
Experimentální část

Veškeré voltametrické experimenty byly provedeny na rtuťových pracovních elektrodách ve tříelektrodovém zapojení (pomocná elektroda: Pt plíšek, referenční elektroda: nasycená kalomelová). Jako základní elektrolyt byl použit roztok 0,1M Bu₄N[PF₆] v bezvodém *N,N*-dimethylformamidu. Koncentrace analytu byla volena mezi 0,5 a 1,0 mmol.dm⁻³.

Kvantově chemické výpočty byly provedeny v programu Gaussian'16 na úrovni B3LYP/6-31+G* se zahrnutím solvatace pomocí CPCM.

Výsledky a diskuse

Obecný redukční mechanismus aromatických nitrosloúčenin v aprotickém prostředí zahrnuje reverzibilní tvorbu radikálového aniontu (1) následovanou jeho tříelektronovou ireverzibilní redukcí za vzniku derivátu hydroxylaminu (2).



U kalix[4]arenů nesoucích 4 nitroskupiny (**K4**) lze tedy předpokládat celkovou spotřebu 16 elektronů na molekulu. Nicméně ve všech diskutovaných případech je redukce prvními čtyřmi elektrony rozdělena do více kroků (Tab. 1, E_1 až E_4). Zásadní roli přitom hraje symetrie molekuly. Na základě provedených DFT výpočtů se v případě *cone-K4* derivátu (C_{2v}) redukuje nejprve vzdálené nitroskupiny [1], *paco-K4* (a také *paco-K2*) derivát (C_s) přijímá první elektron na vykloněné nitroskupině. *1,3-alt-K4* derivát (S_4) se chová obdobně jako *cone-K4* derivát rovněž díky dynamickým změnám v roztoku (přeměna typu "pinched cone-pinched cone" vedoucí k symetrii C_{2v}), přičemž mezní vyklonění distálních jader je menší než u *cone-K4*, což se projevuje menší separací redukčních potenciálů. Nejméně symetrický *1,2-alt-K4* derivát (C_i) vykazuje 4 jednoelektronové děje přenosu elektronu v souhlasu se vzájemnou neekvivalencí všech redukčních center.

Tab. 1: Elektrochemické vlastnosti studovaných látek

Látka	E_1 / V vs. SCE	E_2 / V vs. SCE	E_3 / V vs. SCE	E_4 / V vs. SCE	Počty vyměněných elektronů
<i>cone-K4</i>	$E_{1/2} = -1,15$ $E_{pc} = -1,19$ $E_{pa} = -1,11$ $E^0 = -1,15$			$E_{1/2} = -1,39$ $E_{pc} = -1,42$ $E_{pa} = -1,35$ $E^0 = -1,39$	2:2
<i>paco-K2</i>	$E_{1/2} = -1,19$ $E_{pc} = -1,22$ $E_{pa} = -1,15$ $E^0 = -1,19$			$E_{1/2} = -1,37$ $E_{pc} = -1,39$ $E_{pa} = -1,32$ $E^0 = -1,35$	1:1
<i>paco-K4</i>	$E_{1/2} = -1,14$ $E_{pc} = -1,16$ $E_{pa} = -1,11$ $E^0 = -1,14$	$E_{1/2} = -1,27$ $E_{pc} = -1,30$ $E_{pa} = -1,24$ $E^0 = -1,27$		$E_{1/2} = -1,40$ $E_{pc} = -1,43$ $E_{pa} = -1,35$ $E^0 = -1,39$	1:1:2
<i>1,2-alt-K4</i>	$E_{1/2} = -1,15$ $E_{pc} = -1,17$ $E_{pa} = -1,14$ $E^0 = -1,15$	$E_{1/2} = -1,24$ $E_{pc} = -1,25$ $E_{pa} = -1,21$ $E^0 = -1,23$	$E_{1/2} = -1,33$ $E_{pc} = -1,34$ $E_{pa} = -1,29$ $E^0 = -1,31$	$E_{1/2} = -1,43$ $E_{pc} = -1,43$ $E_{pa} = -1,38$ $E^0 = -1,41$	1:1:1:1
<i>1,3-alt-K4</i>		$E_{1/2} = -1,23$ $E_{pc} = -1,26$ $E_{pa} = -1,19$ $E^0 = -1,22$		$E_{1/2} = -1,37$ $E_{pc} = -1,41$ $E_{pa} = -1,30$ $E^0 = -1,36$	2:2

Závěr

Kalix[4]areny představují vhodný skeletální model pro studium vztahu stereochemie-elektrochemická odezva ("stereochemie"). Pokud jde o vliv konformace, lze pozorovat usnadnění redukce nitroskupin ve vzdálené poloze vzhledem k ostatním (-1,15 až -1,23 V vs. SCE) a naopak obtížnější redukci skupin v těsné blízkosti jiných, již zredukovaných nitroskupin (-1,33 až -1,43 V vs. SCE).

Poděkování

Tento projekt byl financován z grantu GAČR 21-23261S a interní podpory RVO: 61388955. Výpočetní zdroje byly poskytnuty z projektu (e-INFRA CZ LM2018140) s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

[1] Liška, A.; Ludvík, J. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, 8, 45-51.

Chemické a biochemické inžinierstvo

Overenie metódy na stanovenie množstva dechtu v syntéznom plyne

Matej Koritár, Mohammad Ali Nazari, Juma Haydary

*Oddelenie chemického a biochemického inžinierstva ÚCHEI, Fakulta chemickej a
potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

xkoritar@stuba.sk

Splyňovanie biomasy je stále rozvíjajúci sa proces získavania energie. Je to termochemický proces, ktorý sa realizuje pri zvýšenej teplote a čiastočnej oxidácii suroviny, pričom sa z biomasy získava spáliteľný plyn. Tento plyn je možné spáliť v spaľovacej turbíne za účelom získavania energie. Veľkým problémom pri splyňovaní sú nečistoty v produktovom plyne, ako sú dechty a tuhé častice, ktoré sa pri splyňovaní uvoľnili. Decht je tvorený zmesou kondenzovateľných, hlavne aromatických uhľovodíkov. Tuhé častice je možné z plynu odstrániť filtráciou. Dechty však cez filter prejdú a môžu poškodiť nasledujúce zariadenia, kde budú kondenzovať a usadzovať sa na ich povrchu.

Je teda dôležité vedieť, aké množstvo dechtu sa nachádza v produktovom plyne. Toto meranie sa dá realizovať rôznymi spôsobmi. Používa sa kondenzácia a rozpúšťanie dechtu v organickom rozpúšťadle, adsorpcia na tuhú fázu alebo plynová chromatografia. Táto práca sa zameriava na prvú z uvedených metód.

Gravimetrická analýza je jednou z najpoužívanejších metód na stanovenie množstva dechtu v plyne. Je založená na ochladení a následnej kondenzácii zlúčenín dechtu v organickom rozpúšťadle. Čerstvý plyn zo splyňovania sa najprv filtruje, aby sa zbavil čo najväčšieho množstva tuhých častíc. Filter musí byť prevádzkovaný tak, aby sa na ňom zachytilo čo najmenšie množstvo dechtov. Filtrovaný plyn je ďalej prebublávaný sériou nádob s organickým rozpúšťadlom. Tieto nádoby musia byť chladené, aby sa zabezpečila kondenzácia dechtu. Toto môže byť zabezpečené napríklad kúpeľom v soľanke. Za nádobami nasleduje prietokomer produktového plynu, pomocou ktorého sa vypočíta množstvo dechtu vo vyrobenom plyne.

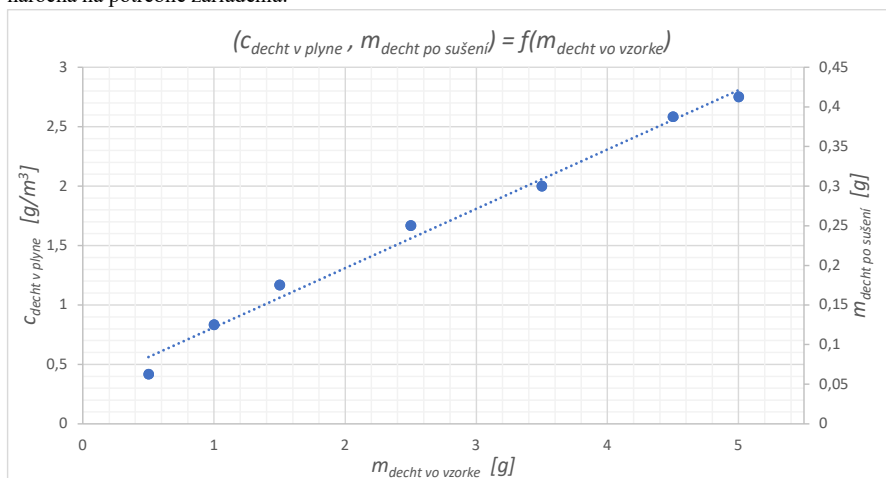
Analýza vzoriek prebieha v prvom kroku odparením prchavého rozpúšťadla. Na toto sa využíva vákuová destilácia z dôvodu udržiavania nízkej teploty pri destilácii. Pri týchto podmienkach sa decht nebude odparovať spolu s rozpúšťadlom. Následne sa koncentrát znovu rozriedi definovaným množstvom rozpúšťadla a toto rozpúšťadlo sa nechá odpariť pri izbovej teplote. Takto ostanú len zlúčeniny dechtu, ktoré sa analyzujú gravimetricky.

Cieľom tejto práce bolo overenie gravimetrickej analýzy dechtov, pričom sa pripravili štandardné roztoky dechtov v rozpúšťadle, ktoré boli následne podrobené tejto analýze. Vzorky dechtu neboli odoberané priamo z plynu, ale boli pripravené štandardné roztoky s dopredu známym množstvom kvapalného dechtu, ktorý bol rozpustený v rozpúšťadle. Bol použitý decht, ktorý vznikol splyňovaním biomasy. Tento decht bol už však dopredu zriedený izopropanolom. Bola odobraná 600 ml vzorka zriedených dechtov, ktorá vážila 450,72 g. Z tejto vzorky bol vákuovou destiláciou pri tlaku 0,1 bar a teplote 55 °C pripravený koncentrát, ktorého hmotnosť bola 286,37g. Čas destilácie bol 18 minút. Štandardné roztoky boli pripravované z tohto koncentrátu, pričom sa určité hmotnosť koncentrátu dechtu rozpúšťala v izopropanole. Decht nebol dopredu filtrovaný, takže všetky merania boli realizované aj s tuhými časticami v dechte. Všetky vzorky mali pred destiláciou objem 100 ml. Pripravené vzorky so známou koncentráciou boli vákuovo destilované na rotačnej odparke pri 30 otáčkach za minútu, pričom tlak destilácie bol 0,1 bar a teplota bola 55 °C. Všetky vzorky boli

destilované rovnaký čas, a to 53 min. Zvyšok po destilácii bol znovu rozriedený s 25 ml izopropanolu. Následne boli odobraté 2 vzorky po 10 ml, ktoré boli odložené v petriho miskách. Tieto vzorky sa niekoľko dní sušili, pričom sa odparil všetok izopropanol a ostali len zlúčeniny tvoriace decht a tuhé častice. Množstvo dechtu bolo následne určené gravimetricky.

Na grafe (Obr. 1) sú výsledky tejto práce. Hmotnosť dechtu, ktorá bola gravimetricky určená po usušení vzorky sa nezhoduje s hmotnosťou dechtu, z ktorého bola vzorka pripravená. Dôvodom je, že vzorky boli pripravované z roztoku dechtu zriedeného izopropanolom, ktorý sa pri vákuovej destilácii odparil. Z grafu vyplýva, že pomer hmotnosti dechtu vo vzorke a nameranej hmotnosti dechtu je približne 10. Tento pomer je konštantný, z toho vyplýva merania boli relatívne presné a metóda vykazuje konštantné výsledky.

Táto metóda však slúži na určenie koncentrácie dechtu v plyne. Vzorky boli pripravené pomocou kvapalného dechtu, ale aj tak je potrebné stanoviť aká by bola koncentrácia dechtu v plyne. Preto bol zvolený celkový objem plynu, z ktorého by sa vzorky odoberali, na 150 l. Pomocou tejto hodnoty boli následne vypočítané koncentrácie dechtu v tomto plyne. Tieto koncentrácie sa pohybujú v rozmedzí od 0,42 do 2,75 g/m³. Takéto koncentrácie dechtu v syntéznom plyne je možné očakávať aj v reálnom výrobnom procese. Z toho vyplýva, že gravimetrická analýza dechtu v plynach je vhodnou metódou na určenie množstva dechtu. V porovnaní s inými metódami je rýchlejšia a menej náročná na potrebné zariadenia.



Obr. 1 Závislosť koncentrácie dechtu v plyne a nameranej hmotnosti dechtu od počiatkovej hmotnosti dechtu vo vzorke

Literatúra

1. Akudo, C. O.; Theegala, C. S.; Quantification of tars, particulates, and higher heating values in gases produced from a biomass gasifier, 2014, *BioResources*, 9(3), 5627-5635
2. Osipovs, S.; Comparison of efficiency of two methods for tar sampling in the syngas, 2013, *Fuel*, 103, 387-392
3. Rakesh, N.; Dasappa, S.; Analysis of tar obtained from hydrogen-rich syngas generated from a fixed bed downdraft biomass gasification system, 2018, *Energy conversion and management*, 167, 134-146

Energetická analýza integrácie jednotky splyňovania ťažkých ropných zvyškov do rafinérie

Slavomír Podolský, Miroslav Variny

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity
v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

[xpodolsky@stuba.sk](mailto:spodolsky@stuba.sk)

Žijeme v dobe, kedy spotreba ropy vo svete každým dňom narastá. Po destilácii tak veľkého množstva ropy a následnom krakovaní ťažkých frakcií, samozrejme, vzniká aj značné množstvo menej hodnotného vedľajšieho produktu, ktorý sa nazýva ťažký ropný zvyšok (ďalej ŤRZ). Ten sa využíva buď priamo v rafinérii na energetické účely, alebo sa predáva ako lacné palivo pre lode. Je zrejme, že využívanie ŤRZ v rafinérii prináša samotnej rafinérii aj ekonomické benefity [1].

Jedným z možných spôsobov energetického zhodnocovania odpadov je splyňovanie. Ide o kontrolovanú reakciu kvapalnej či tuhej suroviny s podstechiometrickým množstvom kyslíka a vodnou parou. Výsledkom tohto procesu je uvoľnenie nie malého množstva technicky využiteľnej energie a vznik syntézneho plynu obsahujúceho vodík. Uvoľnená energia sa využíva na kogeneráciu a rozseparovaním syntézneho plynu vzniká vodík a odplyny, tie možno použiť ako doplnkové palivo [2].

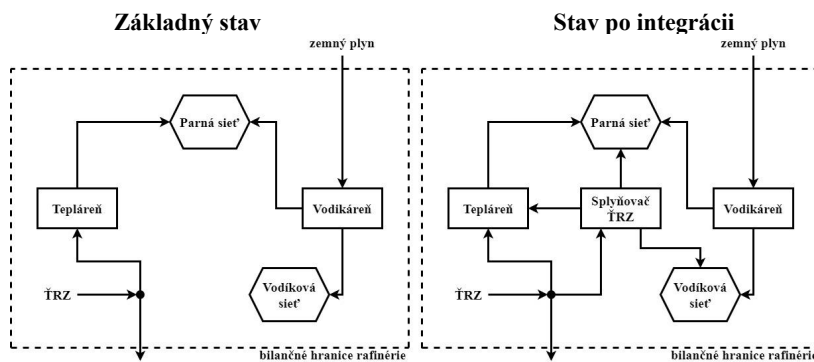
Integráciu jednotky splyňovania do rafinérie možno ovplyvniť spotrebu zemného plynu a nákup elektrickej energie v rafinérii [3]. Tento príspevok je nadstavbou mojej obhájenej bakalárskej práce a analyzuje integráciu jednotky do rafinérie pri súčasnom zabezpečení stability parnej a vodíkovej siete v rafinérii.

Samotná analýza pozostáva z materiálových a entalpických bilancií kľúčových uzlov. Jednotka splyňovania ŤRZ do istej miery nahrádza tepláreň a výrobu vodíka, preto boli tieto dve prevádzky spolu s vodíkovou a parnou sieťou vybrané do analýzy. Bilančné schémy pred a po integrácii jednotky splyňovania sú zobrazené na *Obr. 1*.

Na uskutočnenie bilancie rafinérie sú potrebné údaje, definujúce počiatočný stav – k dispozícii je 70 t/h ŤRZ, spotreba elektrickej energie v rafinérii disponujúcej takýmto množstvom ŤRZ bola odhadnutá na 120 MW, primárnym palivom pre tepláreň rafinérie je ŤRZ a dve rovnako výkonné vodikárne vyrábajú dokopy 7 t/h vodíka parným reformingom zemného plynu. Všetky potrebné závislosti boli prevzaté z bakalárskej práce, respektíve z reálnych priemyselných dát. Skúmané boli nasledujúce 3 stavy:

- A. Základný stav** – časť ŤRZ sa vedie do teplárne, zvyšok sa exportuje mimo rafinériu, v chode sú obidve plne zaťažené vodikárne.
- B. Nový stav 1** – väčšina ŤRZ sa splyňuje, zvyšok sa vedie do teplárne a mimo rafinériu, v chode je jedna vodikáreň, ktorá spolu so splyňovačom vyrába rovnaké množstvo vodíka ako v základnom stave, jednotka splyňovania exportuje paru počas celého roka, ako doplnkové palivo pre tepláreň sa používa vznikajúci odplyn po rozseparovaní syntézneho plynu.

- C. **Nový stav 2** – väčšina ĽRZ sa splyňuje, zvyšok sa vedie do teplárne a mimo rafinérie, v chode je jedna vodikáreň, ktorá spolu so splyňovačom vyrába rovnaké množstvo vodíka ako v základnom stave, jednotka splyňovania exportuje paru iba v zime (podľa návrhu bakalárskej práce [4]), ako doplnkové palivo pre tepláreň sa používa vznikajúci odplyn.



Obr. 1 Bilančné schéma rafinérie pred a po integrácii jednotky splyňovania ĽRZ

Touto analýzou sa sleduje spotreba ĽRZ, nákup zemného plynu a elektrickej energie a množstvo emisií CO₂. Výsledky sú uvedené v Tab. 1.

Tab. 1 Analýza troch stavov v ročných údajoch

		A	B	C
Spotreba ĽRZ	kt	258	470	557
Nákup zemného plynu	GWh	3043	1277	941
Nákup elektrickej energie	GWh	597	677	621
Emisie CO₂	kt	2466	2120	2044
Výroba vodíka	kt	56	56	56
Export pary do siete	GWh	1682	1682	1682

Z tabuľky 1 je zjavné, že integráciou jednotky splyňovania ĽRZ možno znížiť spotrebu zemného plynu potrebného na výrobu vodíka, tomu zodpovedá aj ekvivalentné zníženie emisií CO₂ do atmosféry. Žiaľ, jednotka splyňovania vyžaduje aj zvýšenú spotrebu elektrickej energie pri výrobe kyslíka potrebného na splyňovanie, čo navýši nákup elektrickej energie. Možno prehlásiť, že energetický najvýhodnejší stav pre rafinériu je stav C, kedy dochádza k minimálnej spotrebe zemného plynu, čo má aj pozitívne ekonomické následky.

Pod'akovanie

Príspevok vznikol s podporou Slovenskej agentúry pre vedu a výskum v projektoch č. APVV-18-0134 a APVV-19-0170.

Literatúra

- [1] Seljeskog, M.; Sevault, A.; Ditaranto, M. Energy Procedia **2013**, 37, 7231-7248.
- [2] Blažek, J.; Rábl, V. Základy zpracování a využití ropy. **2006**, VŠCHT, Praha.
- [3] Siefert, N. S.; Litster, S. Applied Energy **2013**, 107, 315-328.
- [4] Podolský, S. Koncepčný návrh jednotky splyňovania ťažkých ropných zvyškov. Bakalárska práca, FCHPT STU, Bratislava, **2022**.

Celková účinnosť zachytávania oxidu uhličitého pre rôzne zdroje elektrickej energie

Jozef Samuel Detko, Ján Janošovský

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

Dodo.detko@gmail.com, jan.janosovsky@stuba.sk

Úvod

Vodík sa v priemysle najviac vyrába z fosílnych palív a to parným reformingom zemného plynu. Pri tomto procese však vzniká veľké množstvo oxidu uhličitého (CO₂). Vypúšťanie CO₂ do ovzdušia má negatívny efekt na životné prostredie a chod podniku, preto sme v našej práci analyzovali dve rôzne technológie, ktorými ho môžeme zachytávať. Tieto technológie sme aplikovali na prúd spalín verifikovaného modelu výroby vodíka parným reformingom zemného plynu.

V bakalárskej práci [1] sme vypočítali všetky procesné parametre jednotlivých prúdov a všetkých zariadení pre jednotlivé technológie. Na základe týchto parametrov sme spravili ekonomickú analýzu a technológie sme medzi sebou porovnali z ekonomického a environmentálneho hľadiska, a z hľadiska účinnosti.

Zdrojom CO₂ však v skutočnosti nie je len výroba vodíka, z ktorej ho zachytávame. Na chod týchto technológií potrebujeme aj značné množstvo elektrickej energie a pri absorpcii potrebujeme v stripovacej kolóne aj vodnú paru. Práve pri výrobe týchto surovín nám vzniká ďalšie množstvo CO₂. Keď započítame toto množstvo oxidu uhličitého do celkového množstva, ktoré zachytávame, aká bude účinnosť jednotlivých technológií?

Experimentálna časť

Prvá technológia, ktorú sme analyzovali bola absorpcia použitím vodného roztoku monoetanolamínu (MEA) s hmotnostným zastúpením 30 %. Pomocou tejto technológie vieme zachytiť 90 % vzniknutého CO₂ o mólovej čistote 98 %.

Druhá skúmaná technológia bola na princípe membránovej separácie. Pomocou tejto separácie vieme zachytiť 80 % vzniknutého CO₂ o mólovej čistote 95 %. Všetky technologické parametre a pracovné podmienky použité pri výpočte daných technológií sú uvedené v bakalárskej práci [1].

Po vypočítaní všetkých procesných parametrov jednotlivých prúdov sme zistili, že na zachytávanie CO₂ pomocou membránovej technológie potrebujeme 3 428.9 kW elektrickej energie. Na zachytenie CO₂ pomocou absorpcie potrebujeme zase 1 750.6 kW elektrickej energie a 15 331 kg/h nasýtenej vodnej pary o tlaku 0,5 MPa. Z odborného článku [2] sme prebrali analýzu životného cyklu emisií skleníkových plynov, t.j. koľko kg ekvivalentu CO₂ nám vznikne na jeden kWh elektrickej energie vyrobenej z jedného špecifického zdroja. Napríklad ak by bola elektrická energia vyrobená spaľovaním rozdrveného uhlia bez toho aby sme zachytávali CO₂ tak by na 1 kWh elektrickej energie vzniklo 0,973 kg CO₂, ak by v jej výrobe bolo implementované zachytávanie CO₂ (CCS) tak by bolo emitované 0,299 kg CO₂ na 1 kWh. Ak by sme vyrábali elektrickú energiu zo zemného plynu bez zachytávania CO₂ tak by na 1 kWh elektrickej energie vzniklo 0,44 kg CO₂, pri jadrovej energii by to bolo iba 0,005 kg CO₂. Hoc sa elektrická energia stále vyrába vo veľkom množstve spaľovaním fosílnych palív, do popredia sa každým dňom dostáva jej výroba z obnoviteľných zdrojov, čo je samozrejme environmentálne prijateľnejšie. Medzi tieto výroby patrí

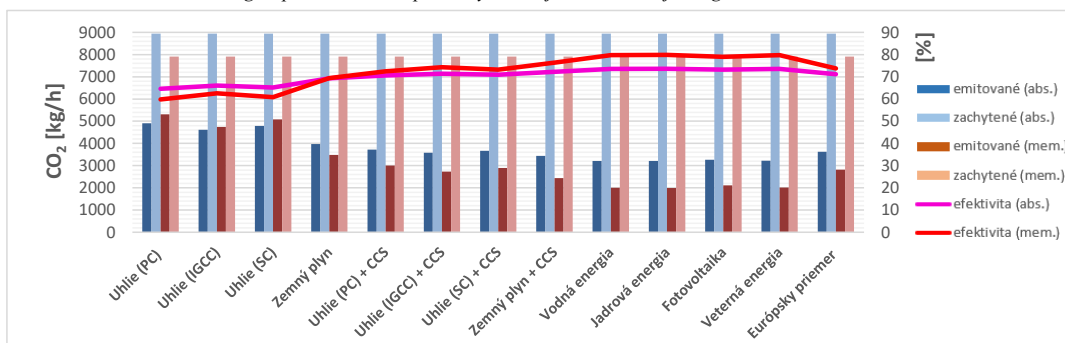
výroba elektrickej energie pomocou fotovoltických elektrární použitím solárnych panelov, či vodných elektrární, ktoré môžu byť vybudované na zemi alebo na mori neďaleko pobrežia prímorských krajín. Emisie pri tejto výrobe sú spojené najmä s prípravou infraštruktúry a transportom. Hoci pri tomto type výroby vzniká značne menšie množstvo CO₂, veľká nevýhoda je, že jej výroba je závislá na premenlivých podmienkach ako vietor či slnko a nedá sa implementovať na hocijakom mieste. [2]

Analogicky sme analyzovali emisnú záťaž výroby vodnej pary, pričom sme uvažovali o výrobe pary z odplynenej vody o teplote 100 °C spaľovaním zemného plynu. Pomocou dolnej výhrevnosti zemného plynu sme si zistili potrebné množstvo, ktoré musíme spáliť a použitím CO₂ emisného faktora pri spaľovaní zemného plynu, ktorý má po prepočítaní hodnotu 1,92 kg/m³ sme zistili, že na 1 t vyrobenej pary pripadá 143,8 kg CO₂.

Výsledky a diskusia

Na Obr. 1 sú znázornené vypočítané výsledky, kde môžeme vidieť koľko CO₂ emitujeme v prúde očistených spalín obohatené o množstvo CO₂, ktoré vznikne v samotnom procese zachytávania CO₂. V grafe môžeme vidieť, koľko CO₂ sa emituje do ovzdušia, ak by všetka potrebná elektrická energia bola vyrobená iba z jedného špecifického zdroja v porovnaní s tým, koľko CO₂ sme schopní zachytiť v našom výrobnom procese výroby vodíka. Taktiež sme v grafe vykreslili aký by bol konečný pomer emitovaného množstva CO₂ k celkovému množstvu vzniknutého CO₂ v našom technologickom procese. Napríklad ak by sme vyrábali elektrinu z uhlia, tak by sme pri absorpcii emitovali 4902 kg/h (súčet procesných emisií a emisií spojených s výrobou potrebnej energie) CO₂, pričom by sme zachytili 8945 kg/h CO₂ a teda konečná účinnosť procesu by nebola daných 90 % ale iba 65 %. Ak si však elektrickú energiu nevyrábame sami, ale ju nakupujeme zo siete, nemôžeme presne vedieť aké množstvo CO₂ vzniklo pri jej výrobe, pretože elektrická energia nemusí byť vyrobená iba z jedného zdroja. Spravili sme teda denný priemer v rámci Európy, aké množstvo elektrickej energie sa vyrobí z akého zdroja. A pomocou toho sme vyčíslili priemernú hodnotu emitovaného CO₂. Pri absorpcii by to bolo 3626 kg/h CO₂ a pri membránovej separácii 2813 kg/h. Výsledná efektívnosť procesu by bola potom 73 % pri absorpcii a 75 % pri membránovej separácii.

Obr. 1 Porovnanie technológií z pohľadu emisií, pri rôznych zdrojoch elektrickej energie



Literatúra

- [1] J. S. Detko, "Porovnanie technológií zachytávania oxidu uhličitého pri parnom reformingu zemného plynu", Bakalárska práca, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Bratislava, 2022
- [2] Carbon Neutrality in the UNECE Region: Integrated Life-cycle Assessment of Electricity Sources, United Nations Geneva, 2022

DIZAJN ELEKTRICKEJ PECE PRE ODLIEVANIE HISTORICKÝCH REPLÍK Z DOBY BRONZOVEJ

Martin Čižmár, Miroslav Variny

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

cizmar.times@gmail.com

Vo voľnom čase sa venujem historickému šermu. To okrem samotného šermiarskeho bojového umenia, spočíva aj v rekonštrukcii dobového života z vybraného obdobia a územia na rôznych historických festivaloch. Približne pred dvoma rokmi som začal prípravu na rekonštrukciu dobového života z mladšej doby bronzovej na našom území. Na Slovensku však nie je nikto, kto by sa venoval tvorbe replík a tak som sa rozhodol, že repliky zbraní, zbrojí, vecí dennej spotreby atď. si budem vyrábať svojpomocne, čím si aj zlepším svoje osobné remeselnícke schopnosti.

Pre odlievanie historických replík z bronzu, prípadne iných kovov, sú nevyhnutné tri základné prvky. Prvým je forma, do ktorej sa leje tekutý kov, ktorý je po ochladení a vytuhnutí v tvare takmer hotového výrobku. Druhým je téglik, v ktorom sa kov topí, pričom slúži ako teplovzdušná nádoba. Tretím je samotná pec, ktorá slúži na vytvorenie dostatočnej teploty a tepla na ohriatie a roztavenie kovu. V tomto príspevku je diskutované o dizajne tejto pece.

Keďže bude pec používaná aj na výrobu samotnej zliatiny bronzu z medi a cínu, je nevyhnutné aby dosiahla aspoň teplotu topenia medi (1084°C [1]), avšak pre praktickú manipuláciu s tekutým kovom je nevyhnutné isté prehriatie nad teplotu topenia. Preto je zvolená maximálna prevádzková teplota pece 1200°C. Pri malom rozmere pece prichádzajú do úvahy tri možné spôsoby ohrevu: tuhým palivom, plyným palivom, alebo elektricky. V minulosti som už používal upravenú kováčsku vyhňu s tuhým palivom na tavenie kovov, táto možnosť bola nepraktická z viacerých dôvodov. Pec s najpraktickejším dizajnom tak, aby ju bolo možné prevádzkovať aj v odľahlých lokalitách (historické festivaly), je pec vykurovaná propán-butánom. Taká pec však má značné straty tepla cez spaliny a tiež ju nemožno kvôli spalinám prevádzkovať v interiéri, preto som zvolil práve elektrický ohrev. Keďže ide o malú pec, jej maximálna kapacita bude 5 kg tekutého bronzu.

Základný dizajn pece vzišiel z [2], avšak je značne prispôsobený pre moje podmienky. Elektrický ohrev v peci je zabezpečený tromi cievkami z odporového drôtu Kanthal A1 [3]. Každá cievka je zapojená na samostatnej elektrickej fáze. Pre možnosť zapojiť pec na akúkoľvek elektrickú sieť chránenú 10 A (alebo viac) ističom, je zvolený maximálny prúd cez cievky 9 A. To zodpovedá výkonu 6,2 kW (resp. 10,8 kW pri 400 V). Teplota v peci je regulovaná regulačnou jednotkou obsahujúcou najmä PID regulátor teploty REX C-100 FK07 V*AN [4]. Samotné cievky sú spínané polovodičovými relé. Regulačná jednotka je navrhnutá ako samostatný prvok, ktorým je možno regulovať teplotu v akomkoľvek procese s elektrickým ohrevom do daného výkonu.

Izolačné teplovzdušné tehly (IFB, z ang. Insulating FireBricks) spomínané v [2] nebolo možné pred dvoma rokmi zohnať na Slovensku. Z hľadiska najvyššej dosiahnutej povrchovej teploty pece a povrchových strát tepla z pece, ktoré pri elektrickej peci predstavujú jediné tepelné straty z pece, boli prešetrované viaceré relevantné dizajnové možnosti výmurovky pre geometriu pece v [2].

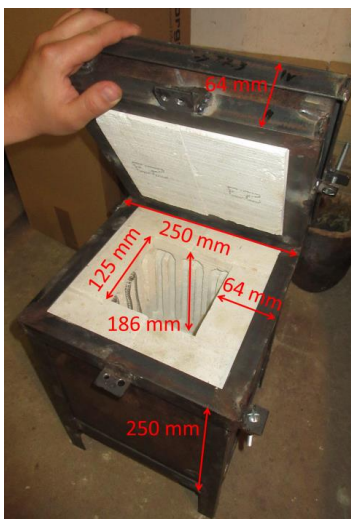
Jediná prakticky uskutočniteľná možnosť bola s použitím spomínaných IFB. Projekt bol teda pozastavený, dokým nebolo možné zohnať vhodné izolačné teplovzdušné tehly, model JM 23 [5]. Tieto tehly sú však veľmi krehké a potrebujú vonkajšiu podpornú stavbu, ktorá ich ochráni pred poškodením a taktiež značne zlepši bezpečnosť pri manipulácii s rozohriatou pecou. Vzhľadom na vysokú cenu IFB a nutnosť stavby vonkajšieho skeletu pece bol upravený geometrický dizajn

výmurovky do konečnej podoby, ktorý možno vidieť na obrázku 1. Ten umožňuje úsporné využitie tehál a jednoduchú stavbu podpornej štruktúry.

Všetky hrany výmurovky sú zasadené do oceľových L profilov, pričom všetky vonkajšie steny výmurovky sú chránené oceľovým plechom. Pec pozostáva z dvoch častí. Veko pece obsahuje vrchnú stenu výmurovky a je pripevnené k telu pece pántom pre praktické otváranie. Samotné telo pece obsahuje zvyšnú výmurovku, ohrevné cievky a termočlánkový teplomer typu K pre účely regulácie teploty. Výmurovka je zdvihnutá nad úroveň podlažia, pričom v priestore pod výmurovkou pece budú zabezpečené elektrické rozvody pece. Tento priestor pod výmurovkou pece bude uzavretý vodotesnou oceľovou nádobou, ktorá v prípade vyliatia tekutého kovu z nádoby v peci zachytí tekutý kov na čas dostatočný pre jeho stuhnutie.

Bol vykonaný výpočet prestupu tepla v ustálenom stave a výpočet entalpickej bilancie sústavy obsahujúcej samotný kov, téglik a výmurovku. Bolo zistené, že takto navrhnutá pec o výkone 6,2 kW je schopná roztaviť plnú vsádzku medi z úplného chladného štartu za cca 30 min, pričom v prípade vyhriatej pece aj téglika ide o 10 min. Pri cene elektriny pre bežnú domácnosť v roku 2022, vo výške 0,157 €/kWh činia výdavky na elektrinu na jednu vsádzku pri chladnom štarte cca 0,5 € a pri vyhriatej peci 0,16 €.

Regulačná jednotka pece je vyrobená a funguje správne. V súčasnosti je pec takmer pripravená na prvé prevádzkové skúšky, zo samotnej štruktúry pece chýba iba pánt na veko, elektrické rozvody a vodotesná nádoba. Pec v súčasnej podobe možno vidieť na obrázku 1.



Obrázok 1 Súčasný stav a geometria výmurovky pece

Literatúra

- [1] VALIGURA, D. et. al., Chemické tabuľky, Bratislava, SCHK, 2018, 3
- [2] Návod na stavbu elektrickej pece <https://www.youtube.com/watch?v=XypmI38IKAw&list=PL_OzaysTbaKi6WPmBbQa2g74mn9IIPQZf6> (cit. 22.10.2022)
- [3] Drôt Kanthal model A1 <<https://www.kanthal.com/en/products/material-datasheets/wire/resistance-heating-wire-and-resistance-wire/kanthal-a-1/>> (cit. 22.10.2022)
- [4] Regulátor REX séria C <<https://www.rkcinst.co.jp/english/products/4041/>> (cit. 29.10.2022)
- [5] IFB model JM 23 <<http://www.rempouniverseu.sk/produkt/tehly-jm>> (cit. 22.10.2022)

Nástroj pre automatizovanú viackriteriálnu analýzu v prostredí MATLAB

Dominika Kraviarová, Ján Janošovský

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

dominika.kraviarova@gmail.com

Úvod

V súčasnosti pozorujeme trend zvyšovania komplexnosti procesov, ktorých efektívnosť dokážeme porovnávať na základe určitých nami zvolených kritérií, čomu sa venuje aj ďalej predstavená metóda. V praxi sa najčastejšie jedná o porovnanie z hľadiska ekonomiky, ale čoraz častejšie sa už kladie dôraz aj na to akú záťaž procesy prinesú pre životné prostredie. Nemenej dôležitá je samozrejme aj bezpečnostná stránka procesov. Každé kritérium vytvorí rebríček hodnotenia prípadových štúdií. Konkrétne, ak pracujeme s tromi zvolenými kritériami, dokážeme pre nich zostaviť tri nezávislé hodnotiace rebríčky. Práve už spomenutá ekonomika a vplyv na životné prostredie sú výsledkami často v nesúlade, pričom v niektorých prípadoch môže byť výsledné poradie opačné. V skutočnosti nás práve z tohto dôvodu zaujíma vplyv nie len jedného kritéria, ale najlepšiu prípadovú štúdiu hľadáme spomedzi všetkých hodnotiacich kritérií, pričom sa náš žiadaný výsledok nachádza niekde medzi jednotlivými jednokriteriálnymi rebríčkami. Zahnutie viacerých kritérií súčasne dokážeme uskutočniť pomocou MCDA metódy (Multi Criteria Decision Analysis), ktorej aplikácii a implementácii v softvéri MATLAB sme sa v tejto práci venovali. Na výpočet sme využívali metódu AHP (Analytic Hierarchy Process), ktorá je v praxi najpoužívanejšia. [1, 2]

Metodika práce

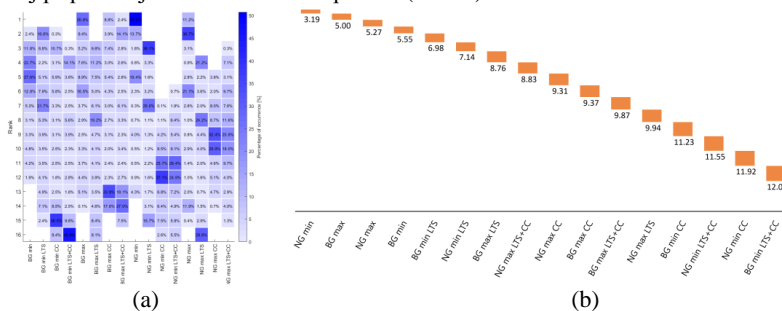
Podstata predstavenej metódy spočíva v priradovaní váh jednotlivým kritériám, ktoré sa nakoniec spoja s vypočítanými hodnotami faktorov, ktoré ich popisujú, pričom si v prvom kroku zadefinujeme cieľ analýzy. V našej práci sme medzi hodnotiace kritériá zahrnuli ekonomiku, vplyv na životné prostredie, bezpečnostný aspekt, využitie materiálov a energie a sociálny aspekt. Hodnotili sme štyrmi kritériami, keďže z posledných dvoch kritérií bolo volené vždy len jedno. Cieľom tejto analýzy bolo zistiť poradie prípadových štúdií, ktoré sa od seba líšia procesnými parametrami, v závislosti od rôznej preferencie kritérií. Priradované váhy boli nepárne čísla od 1 po 9. Číslu 9 prislúcha najviac preferované kritérium, zatiaľ čo 1 rovnaká preferencia. Zo zvolených váh sa vytvorili porovnávacie matice. Preferencie kritérií musia byť konzistentné ako celok, je nutné predísť konfliktu medzi nimi, preto je potrebné overiť ich konzistentnosť danú hraničnou hodnotou 10 %. [3] Aby sme do procesu nevnesli subjektívny postoj priradzovania váh, zostavili sme všetky uskutočniteľné kombinácie preferencií a s nimi ďalej pracovali.

Na porovnávanie prípadových štúdií si je nutné zvoliť faktory (podkritériá) charakterizujúce jednotlivé kritériá, ktorých číselné hodnoty získame z dizajnových a prevádzkových parametrov sledovaných prípadových štúdií. Kritériá môžu byť popísané viacerými podkritériami. My sme uvažovali dve podkritériá, pričom ak bolo jedno z nich preferovanejšie, kvôli jeho robustnosti, prislúchala mu váha 2/3. Niektoré podkritériá charakterizujú rozdielne prístupy hodnotenia a je len na hodnotiteľovi, ktoré z nich má preňho vyššiu váhu. V takomto prípade sme zvolili neutrálnu strednú cestu a podkritériám priradili váhu 1/2. Aby sme zachovali vypočítané číselné hodnoty podkritérií, poradie sme zostavili pomocou lineárnej interpolácie medzi počtom prípadových štúdií,

kde 1. miesto predstavovalo najlepšie umiestnenú štúdiu. Poradia sa následne opäť pomocou využitia párových matíc pretransformovali do rebríčkov (rovných počtu kritérií) s hodnotami v rozmedzí 0-1.

Výsledky a diskusia

Hodnotiacu metódu sme aplikovali na proces výroby vodíka [4]. Skúmaných bolo 16 prípadových štúdií, ktoré sa od seba líšili typom nástreku, procesnými podmienkami (teplota) alebo zariadeniami v procese. Všetky prípadové štúdie boli verifikované a odsimulované v softvéri Aspen Plus. Zistili sme, že na základe zadefinovanej podmienky konzistentnosti existuje 16 395 uskutočniteľných kombinácií kritérií. Všetky kombinácie sme pri hodnotení využili a zostavili výsledné poradie prípadových štúdií. Výsledky sme interpretovali graficky znázornením percentuálneho umiestnenia sa konkrétnej prípadovej štúdie na 1. až 16. pozíciu (Obr. 1).



Obr. 1 Percentuálne umiestnenie sa prípadových štúdií viackriteriálnym hodnotením (a) (sýtosť farby korešponduje s frekvenciou umiestnenia) a rebríček ich priemernej pozície (b)

Z grafu je zrejmé, že umiestnenie štúdií môžeme zaradiť do troch skupín: pozície najmä na spodných priečkach (13.-16.), popredných priečkach (1.-4.) a rozmiestnenie v strede rebríčka (obsadenie pozícií pár percentami je výsledok lineárnej interpolácie). Podľa týchto informácií vieme, ktoré štúdie môžeme považovať za neefektívne a z následnej analýzy realizovateľnosti ich vylúčiť. Zavedením pojmu priemerná pozícia v tomto prípade vidíme výrazné prvenstvo len jednej štúdie – NG min (Obr. 1 b), zatiaľ čo medzi ostatnými môžeme identifikovať skupiny štúdií s číselne blízkymi pozíciami.

Záver

Viackriteriálnym hodnotením dokážeme získať komplexné výsledky preferencie hodnotených štúdií. Vstupom pre používateľa je v tomto stave len nutnosť napočítania faktorov, ktoré opisujú kritériá. Výstupom je zostavenie hodnotiaceho rebríčka na základe požiadaviek kombinácií kritérií. V práci sme sa venovali všetkým konzistentným kombináciám, ale je možné túto metódu využiť len na kombinácie zadefinované užívateľom, resp. na nájdenie kombinácií, v ktorých je preferované len určité kritérium, potom je však nutné výsledky interpretovať s dôrazom na túto preferenciu.

Literatúra

- [1] Neves, J. C.; Rangel, A. H. N.; Neto, M. P.; Matos, M. M. S.; Silva, R. C. A.; Novaes, L. P.; Urbano, S. A.; Paulino, H. M. J. Multi-Crit Decis Anal. **2022**, 29, 1099-1360.
- [2] Mastrocinque, E.; Ramirez, F. J.; Escribano, A.; Pham, T. Expert Syst. Appl. **2020**, 150, 113321.
- [3] Pirdashti M., Ghadi, A.; Mohammadi, M.; Shojatalab G. Int. J. Chem. Mol. Eng. **2009**, 3, 54.
- [4] Janošovský, J.; Boháčiková, V.; Kraviarová, D.; Variny, M. Energy Convers. Manage. **2022**, 263, 115722.

Preparation and determination of protein aggregates

Simona K.; Molnár T.; Rupčíková V.; Kurák T., Polakovič M.

*Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,
Radlinského 9, 812 Bratislava*

xkotulicova@is.stuba.sk

Antibodies (Abs) are the large Y-shaped proteins produced by a type of white blood cell, known as B lymphocytes. Abs play important role in the identification and neutralization of pathogens. Generally, Ab consists of two identical light and two identical heavy chains, connected by disulfide bonds. Variable domains arrange high specificity to antigens. [1].

Antibodies are important pharmaceutical products. According to the production we can distinguish monoclonal and polyclonal Abs. Maintaining the biological activity during production, purification and storage is a key factor [2].

Aggregation of proteins is a process where protein molecules self-associate with each other. Generally, there are two types of aggregation: reversible (native) and irreversible [4]. The process could be divided into five succeeding stages. First step is unfolding of the native monomer, following by reversible self-association of the protein, the third and most essential step is irreversible aggregation nuclei formation, further aggregation growth and the final stage is aggregation association to form high molecular weight aggregates [3].

Inappropriate conditions during protein expression, purification or storage may lead to irreversible protein aggregation, with concomitant loss of activity [4].

This work focus on the behaviour of polyclonal antibodies under different stress conditions. For this purpose a commercial product, Gammanorm was selected. Aggregate content has been determined by size-exclusion chromatography (SEC3000 column), aggregate proportion was calculated according to the peak areas. Aggregate content of Gammanorm solution was 4 %. Further studies require a reliable method to increase aggregate content. In order to enrich this model solution with aggregates, neither adjustment of pH to 3.5 with 10 mM Citrate buffer nor subsequent neutralization of this solution was effective. Contrariwise, the aggregate content slightly decreased with increasing length of incubation.

Aggregation can be also achieved by thermal-stress. Three temperatures were examined (40, 60, 80°C). The total length of incubation was 48 h with collection of samples at different time intervals. From the obtained results is obvious that at 40°C only minimal aggregation formation was observed. The incubation of reaction mixture at 60°C was more effective. Content of aggregates in the solution gradually increased with the length of incubation to reach 42%. Incubation of the mixture at 80°C enhanced the aggregate content rapidly to nearly 90%. In this case, insoluble macroaggregates dominated in the reaction mixture.

SDS and native PAGE electrophoresis were used to verify the presence of aggregates in the mixture. These methods confirmed the results from previous analysis.

The main drawback of the size-exclusion chromatography is the limited lifespan of the column and the time-consuming process. Content of aggregates in the mixture can be also evaluated by using fluorescent dyes. Dye interacts only with the aggregates, followed by fluorescent emission.

Calibration curve was constructed from obtained data at 630 nm, where the intensity of the signal reaches the maximum. Aggregate content can be determined in the range of 0.1% to 10%. Above 10% of aggregate content, the intensity of signal is almost constant.

The stability of aggregates in the presence of different salts was additionally examined. Sodium chloride slightly stimulated aggregation, except at the concentration of 250 mM, where the intensity of the signal decreased. Increasing the concentration of sodium thiocyanate effectively reduced the level of aggregates, while sodium sulphate had the opposite effect. Addition of 1 M sodium sulphate to the protein sample caused immediate protein precipitation. Guanidine prevented protein aggregation and the level of aggregates decreased proportionally with the increasing concentration of guanidine.

Acknowledgements

This work was supported by grant from the Slovak Research and Development Agency (Grant number: *APVV-20-0312*)

References

- [1] Antibody structure, function, classes and formats. Available online: 31.10.2022.
<https://www.sinobiological.com/resource/antibody-technical/antibody-structure-function>
- [2] Monoclonal Antibodies. Available online: 31.10.2022.
<https://my.clevelandclinic.org/health/treatments/22246-monoclonal-antibodies>
- [3] Li W.; Prabakaran P.; Chen W.; Zhu Z.; Feng Y.; Dimitrov DS., Antibody Aggregation: Insights from Sequence and Structure. *Antibodies (Basel)*. 2016 Sep 5, Volume 5(3) p. 19.
- [4] Christopher J. Roberts, Protein aggregation and its impact on product quality, *Current Opinion in Biotechnology*, Volume 30, 2014, Pages 211-217, ISSN 0958-1669.
- [5] Paolo Arosio; Guiliano Barolo; Thomas Muller-Spáth; Hua Wu; Massimo Morbidelli, Aggregation Stability of a Monoclonal Antibody During Downstream Processing, *Pharm Res.* 2011, Volume 28, Pages 1884-1894, 0724-8741.
- [6] Sarah E. Bondos; Alicia Bicknell, Detection and prevention of protein aggregation before, during, and after purification, *Department of Biochemistry and Cell Biology, Analytical Biochemistry* 2003, Volume 316(2), Pages 223-231.

EFFECT OF ADDITION OF ORGANIC SOLVENTS ON THE PREPARATION OF TYROSOL GLYCOSIDES

Alžbeta Koššuthová, Klaudia Karkeszová, Monika Antošová

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

xkossuthova@stuba.sk

Introduction

Tyrosol (2-(4-hydroxyphenyl)ethanol) is a biophenol naturally occurring in olives, olive oil, and wine. It has a strong protective effect against oxidative cell damage, chronic heart failure, insulin resistance, and obesity and could be useful in the prevention of neurodegenerative diseases, e.g. Alzheimer's disease. Tyrosol is absorbed in gastrointestinal tract, yet its bioavailability in free form is low. This is due to the fact that most of tyrosol is transformed into intestinal and liver metabolites. A suitable solution may be the use of glycosylated forms, tyrosol glycosides. Glycosylation improves the bioavailability, solubility, stability, and biological safety of phenolic compounds [1], [2].

Glycosides can be synthesized chemically or enzymatically. Chemical synthesis is not preferred as the process is complicated with low stereo- and regioselectivity resulting in anomeric mixtures complicating the downstream processing. Enzymatic glycosylation does not require protection and deprotection of the substrate hydroxyl groups, has control of the anomeric center configuration, takes place in mild conditions, consumes less energy and less waste is produced since the reactions are usually carried out in aqueous solutions. To produce glycosides, glycosyl transferases (GTs) and glycosyl hydrolases (GHs) are enzymes that have been used. GTs have great specificity, but are limitedly available, need activated substrates and cofactors that are expensive, making them less attractive for industrial applications. GHs are easily procured and act on cheap donor (mono- or disaccharides) [3].

The mechanism of glycoside synthesis using GHs is either reverse hydrolysis or transglycosylation. Reverse hydrolysis is thermodynamically controlled reaction and the final yield can be influenced by shifting the equilibrium. Transglycosylation is kinetically controlled with ongoing competitive reactions of hydrolysis (both substrate and product) and transglycosylation, reaching the maximum product concentration at a certain time. The yield strongly depends on the enzyme used and the reaction conditions. In order to achieve higher yields, the hydrolytic activity of the enzyme needs to be suppressed. This can be done by affecting the structure of the enzyme or by reducing the water activity, addition of various organic or green solvents is suitable for this purpose. The addition of solvents must be done carefully as structural changes could generate enzyme inactivation or denaturation [3]. One category of green solvents are deep eutectic solvents (DESs), which have low volatility, low-toxicity, biodegradability, sustainability and commonly low production cost [4]. DESs systems are formed as an eutectic mixture of certain hydrogen bond donors (HBD) and acceptors (HBA), creating a liquid with quite low melting point. It is reported that the use of DESs affects both the activity and the regioselectivity of β -galactosidase [5].

This work focuses on enzymatic production of tyrosol β -galactoside (TG) in the presence of various solvents using fungal β -galactosidase Tegaferm LAC. TG has been shown to have anti-fatigue and neuroprotective effects [1]. We investigated the effects of various DESs and organic

solvents on TG synthesis. The aim was to find suitable co-solvents that suppress hydrolytic activity of chosen enzyme, resulting in higher yields of TG.

Results

Reactions with DESs were carried out with 10% (v/v) addition of DES into the reaction mixture. We compared the effect of different hydrogen bond donors as well as acceptors on the TG production. The HBD were choline chloride (ChCl) and choline acetate (ChAc) and the HBA were glycerol (Gly), ethylene glycol (EtGly) and urea (U). The results show that the best HBA is urea in combination with HBD choline chloride in DES where molar ratio of ChCl:U is 1:2. The lowest yields were achieved with EtGly and Gly HBAs, probably because they undergo glycosylation producing corresponding galactosides. Unfortunately, the addition of DESs had negative effect in all cases resulting in lower TG yields comparing to the control experiments without the solvents addition. The time course of TG synthesis is shown in Figure 1. Reactions with conventional organic solvents with 5% (v/v) addition of DMSO, acetone or dioxane had a similar effect. DMSO produced comparable amount of TG to ChCl:U and dioxane yields were close to those with ChAc:Gly.

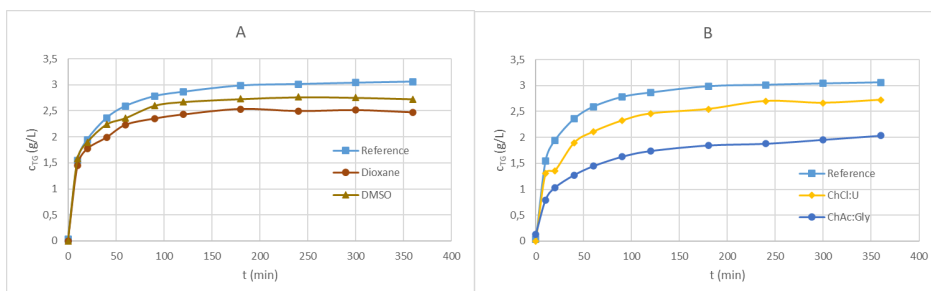


Fig. 1 TG formation with addition of 5% (v/v) traditional organic solvents (A) and 10% (v/v) DES.

Acknowledgement

This work was supported by a grant from the Slovak Research and Development Agency (Grant number: APVV-18-0188).

Literature

- [1] V. Hollá, R. Hill, M. Antořová, and M. Polakovič, "Design of immobilized biocatalyst and optimal conditions for tyrosol β -galactoside production," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 44, no. 1, pp. 93–101, 2021, doi: 10.1007/s00449-020-02425-2.
- [2] A. K. Marković, J. Torić, M. Barbarić, and C. J. Brala, "Hydroxytyrosol, tyrosol and derivatives and their potential effects on human health," *Molecules*, vol. 24, no. 10, 2019, doi: 10.3390/molecules24102001.
- [3] N. H. Abdul Manas, R. Md. Illias, and N. M. Mahadi, "Strategy in manipulating transglycosylation activity of glycosyl hydrolase for oligosaccharide production," *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 38, no. 2, pp. 272–293, 2018, doi: 10.1080/07388551.2017.1339664.
- [4] J. Hoppe, R. Drozd, E. Byzia, and M. Smiglak, "Deep eutectic solvents based on choline cation - Physicochemical properties and influence on enzymatic reaction with β -galactosidase," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 136, pp. 296–304, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.06.027.
- [5] M. Pérez-Sánchez *et al.*, "Solvents derived from glycerol modify classical regioselectivity in the enzymatic synthesis of disaccharides with Biolacta β -galactosidase," *Green Chem.*, vol. 13, no. 10, pp. 2810–2817, 2011, doi: 10.1039/c1gc15266a.

Nanoparticles for x-ray induced photodynamic therapy

Pavel Zeman

Supervisor: Ing. Denisa Lizoňová, Ph.D.

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

zemanv@vscht.cz

Keywords: phospholipid nanoparticles, x-ray photodynamic therapy, phototoxicity, antisolvent precipitation

1. Introduction

Photodynamic therapy (PDT) uses reactive oxygen species (ROS) for malignant cell destruction. Substances called photosensitizers absorb visible light and produce ROS. Due to visible light's low penetration this method can be used only for surface treatment. Highly penetrative x-ray can be used to excite so called radiosensitizers (x-ray absorbent substances), causing them to produce ROS. [1,2]

Novel approach on X-ray induced PDT (X-PDT) uses of octahedral molybdenum clusters used as radiosensitizers. These clusters can be also used as photosensitizers, which makes them suitable for simple cytotoxicity studies. This work focuses on preparation of nanoparticles for delivery of these clusters. These nanoparticles must prevent precipitation of the clusters outside of the particles while leaving their properties. [3]

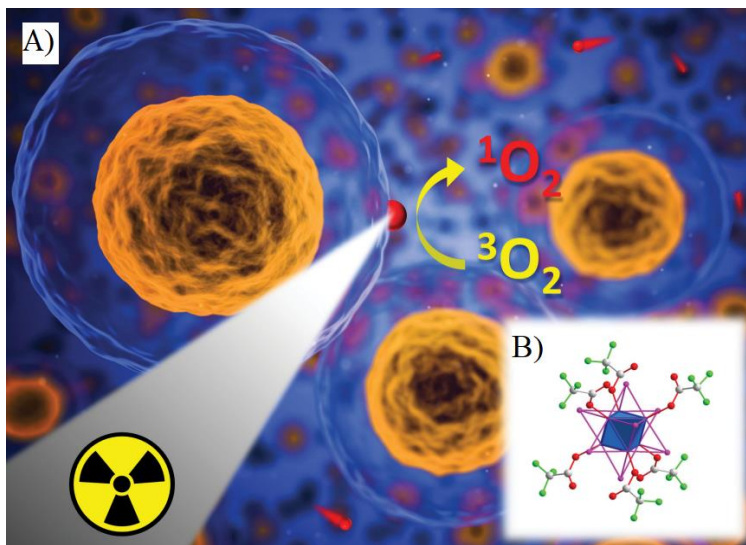


Figure 1: A) Radiosensitizer producing ROS B) Molybdenum structure [1]

2. Experimental part and results

Nanoparticles were prepared by stabilization of dissolved molybdenum clusters with phospholipids by antisolvent precipitation method. 1.5mg of molybdenum cluster KK946 ($\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OPOPh}_2)_6]$) was dissolved in 100 μl of methanol, 0.5mg of DMPE-MPEG-2000 and 2mg of DPPC was dissolved in 50 μl of methanol. Solutions were combined and pipetted into 1.5ml of demineralized water while being sonicated in sonic bath. This already causes the precipitation of nanoparticles, whose size was further reduced by sonicating the solution by sonic needle (1.5ml Eppendorf tube with nanoparticles was placed into a beaker with water, the sonic needle was placed into the water). More nanoparticles were prepared by dissolving 1,5mg of KK671 ($[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_4\text{H}_8\text{PPh}_3)_6]\text{Br}_4$) in 50 μl of DMSO (rest of the procedure remains identical). Prepared nanoparticles were polydisperse, thus biggest fraction was sedimented (24h sedimentation) and further test and measurements were done on supernatants.

Particle sizes were measured by dynamic light scattering (Zetasizer, Nanoflex). Yield was quantified by measuring fluorescence with fluorescence spectroscopy. Nanoparticles were excited with light of wavelength of 400nm. Emission light maximum wavelengths were measured to be 694nm for KK946 (input voltage 800V) and 700nm for KK671 (900V).

Phototoxicity tests on HeLa cells, done by Bc. Příbyl T., compared the toxicity of nanoparticles while in dark with their toxicity while being irradiated with the UVA/visible light ($\lambda=300\text{-}500\text{nm}$). The tests showed that nanoparticles were harmless while in dark while lethal for majority of the cells while being irradiated.

3. Conclusion and future perspectives

Prepared nanoparticles kept the required properties of the molybdenum clusters, indicating this nanoparticle design is suitable for delivery of the clusters. Sizes of the particles (around 500nm) and their polydispersity might be reduced by optimizing preparation process (microfluidic device, multi-inlet vortex mixer, confined impinging jets with dilution mixer [4]) or by surfactant ratio optimization. Final nanoparticle design includes targeting groups.

4. Acknowledgment

This work was carried out in collaboration with doc. Zelenka J. and Bc. Příbyl T. from the Department of biochemistry and microbiology. Great credit goes to Chobotix colleagues namely Ing. Lizoňová D., PhD. and Ing. Zůza D.

5. References

- [1] Kirakci, K.; Zelenka, J.; Rumlová, M.; Martinčík, J.; Nikl, M.; Ruml, T.; Lang, K., Octahedral molybdenum clusters as radiosensitizers for X-ray induced photodynamic therapy. *Journal of Materials Chemistry B* **2018**, *6* (26), 4301-4307.
- [2] Kirakci, K.; Zelenka, J.; Křížová, I.; Ruml, T. s.; Lang, K., Octahedral molybdenum cluster complexes with optimized properties for photodynamic applications. *Inorganic Chemistry* **2020**, *59* (13), 9287-9293.
- [3] Kirakci, K.; Demel, J.; Hynek, J.; Zelenka, J.; Rumlová, M.; Ruml, T. s.; Lang, K., Phosphinate apical ligands: a route to a water-stable octahedral molybdenum cluster complex. *Inorganic Chemistry* **2019**, *58* (24), 16546-16552.
- [4] Chow, S. F.; Sun, C. C.; Chow, A. H., Assessment of the relative performance of a confined impinging jets mixer and a multi-inlet vortex mixer for curcumin nanoparticle production. *Eur J Pharm Biopharm* **2014**, *88* (2), 462-71.

RIADENÉ UVOĽŇOVANIE LIEČIV Z MAGNETOLIPOZÓMOV

Bc. Lukáš Kamenský

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

lukas.kamensky@vscht.cz

Úvod

V súčasnosti je drvivá väčšina liečiv podávaná pacientom systémovo, kedy prítomnosť účinných látok v celom organizme podmieňuje ich potrebné vyššie dávky a zároveň možné vedľajšie účinky. Túto skutočnosť sa usiluje zmeniť koncept cieleného doručovania a riadeného uvoľňovania liečiv, realizovateľný prostredníctvom rôznych nosičov liečiv, ktoré by mohli priniesť zdravotné (minimalizácia nežiadúcich účinkov) aj ekonomické (minimalizácia potrebnej dávky) benefity. Ako vysoko potenciálne nosiče sú predstavované magnetolipozomy, submikrónové kompozity, kombinujúce magnetické nanočastice s lipozómami¹. Okrem významných transportných vlastností vykazujú vďaka svojim fyzikálnym vlastnostiam superparamagnetizmus, ktorý otvára možnosti využitia rádiovlnového (RF) poľa na riadené uvoľnenie liečiv.

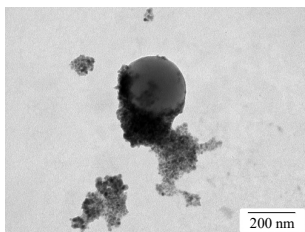
Práca študuje vlastnú prípravu magnetolipozomov, ich základné parametre a transportné vlastnosti. Diskutuje aj vzťahy medzi schopnosťou RF ohrevu a zložením, veľkosťou a koncentráciou magnetolipozomov v suspenzii. Ďalej sa zameriava na testovanie uvoľňovania modelovej liečivej látky, norfloxacinu (NFX), v reakcii na externý podnet a prináša výsledky prvých antimikrobiálnych testov.

Experimentálna časť

Magnetické nanočastice boli pripravené modifikovanou koprecipitačnou metódou z chloridov železa v bázičkom prostredí. Magnetolipozomy boli pripravené metódou hydratácie lipidového filmu použitím fosfátového tlmivého roztoku (PBS) či jeho NFX roztoku. Na zabezpečenie uniformnej veľkosti bola využitá extrúzia cez polykarbonátové membrány so špecifickými veľkosťami pórov. Veľkosť častíc bola overená dynamickým rozptylom svetla a transmisným elektrónovým mikroskopom (TEM). Koncentrácie železa a NFX boli stanovované spektrofotometricky. Pre sledovanie transportných vlastností boli využité neodýmové magnety, striekačková pumpa, konfokálny mikroskop a optický mikroskop. Experimenty s RF poľom boli vyhotovené pomocou generátora RF poľa s izolovanou indukčnou cievkou a vláknovým optickým teplomerom. Ako externý zdroj tepla bol v konkrétnych experimentoch použitý vodný kúpeľ. Antimikrobiálne testy boli vykonané na baktériách *E. coli* na agarových platniach a v integrovaných systémoch s účelom následného resazurínového testu.

Výsledky a diskusia

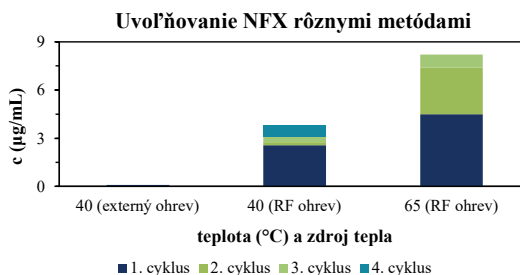
Magnetické nanočastice, stabilizované obalom z dipalmitoylfosfatidylcholínu (DPPC) a dipalmitoylfosfatidylglycerátu sodného (DPPG), boli opakovateľne pripravené dosahujúc veľkosť 6 ± 1 nm. Vzorky magnetolipozomov vykazovali aj po extrúzii polydisperznú distribúciu veľkostí



Obrázok 1 – Magnetolipozóm (TEM snímok)

častíc, upraviteľnú magnetickou separáciou (**Obr. 1**). V stacionárnom magnetickom poli ($B = 87 \pm 9$ mT) dosahovali podľa obrazovej analýzy jednotlivé kompozity rýchlosť až $50 \mu\text{m/s}$ (približne 120-násobok ich vlastnej dĺžky za sekundu). Experiment v laminárnom prúde, modelujúci ľudské vlásoknice, ukázal schopnosť magnetolipozómov vytvoriť ustálený film na stene kapiláry. Celkovo najlepšie rádioresponzívne vlastnosti vykazovali magnetolipozómy s membránami z DPPC, dimyristoylglycerofosfátu sodného (DMPA) a cholesterolu. V RF poli im bola nameraná priemerná rýchlosť ohrevu $0,38 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ($\text{SAR} \approx 600 \text{ W/g}$).

Magnetolipozómy s obsahom antibiotika NFX boli analogicky pripravené hydratáciou NFX roztokom v PBS. Prítomnosť NFX v magnetolipozómoch bola potvrdená extrakciou do metanolu. Norfloxacin sa podarilo vylúčiť aj pôsobením RF poľa, pričom časovo dlhšie vystavenie a vyššie dosiahnuté teploty spravidla viedli k väčšiemu množstvu uvoľnenej látky. Uvoľnenie NFX bolo sledované v RF poli aj pri fyziologickej teplote, avšak vystavenie magnetolipozómov externému zdroju zahrievania na rovnakú teplotu k tomuto efektu nevedlo (**Obr. 2**). Na základe týchto dát predikujeme nový, unikátny mechanizmus vylučovania liečivej látky – mechanické dezintegrácie membrán namiesto teplotného zvýšenia ich permeability.



Obrázok 2 – Grafické znázornenie uvoľňovania NFX

Bakteriostatický účinok uvoľneného NFX bol potvrdený experimentmi na agarových platniach vytvorením odpovedajúcich inhibičných zón. Pilotné experimenty s magnetolipozómami, baktériami a uvoľňovaním NFX v jednom integrovanom systéme potvrdzujú inhibíciu rastu baktérií a ich optimalizácia zostáva predmetom ďalšieho štúdia.

Záver

V práci boli opakovateľne pripravené magnetolipozómové nosiče liečiv s rôznymi parametrami (zloženie, veľkosť, koncentrácia magnetických nanočastíc). Vykazujú vynikajúce transportné vlastnosti a sú vysoko responzívne voči RF poľu. Úspešná enkapsulácia modelovej liečivej látky, NFX, a jej riadené vylúčenie na externý podnet (RF impulz) potvrdzujú ich teoretické využitie v podobe nosičov liečiv. Bol pozorovaný nový mechanizmus vylúčenia liečivej látky, ktorej antimikrobiálna funkcia bola potvrdená vo viacerých experimentoch.

PodĎakovanie

Moje podĎakovanie patrí Ing. Denise Lizoňovej, Ph.D. za inšpiratívne vedenie pri práci a Karolíne Slonkovej za spoluprácu na antimikrobiálnych experimentoch.

Literatúra

1. Lizoňová, D. et al., *ACS Appl. Bio Mater.* **2021**, 4 (6), 4833-4840.

Vývoj depotní formulace schopné řízeného vylučování antibiotik ve fyziologických podmínkách

Karolína Slonková

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

slonkovk@vscht.cz

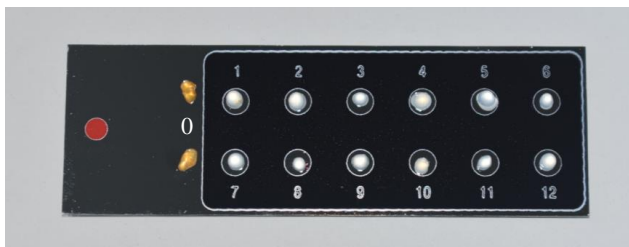
Úvod

Mikročástečkové depotní formulace skládající se z jádra, které je tvořené suspenzí antibiotika a vosku tuhého při laboratorní teplotě, a obalu tvořeného alginátem vápenatým obsahujícím magnetické nanočástice oxidu železa (FeOx) jsou vzhledem ke své responzivitě na magnetické pole schopné řízeně vyloučit antibiotikum. Díky schopnosti indukčního ohřevu magnetických nanočástic je možné vylučovat antibiotikum přerušovaně. S ohledem na tuto vlastnost by se dalo předcházet vzniku bakteriální rezistence. Jde o první publikovaný systém tohoto typu. V publikovaném systému byl využit vosk RT35 s teplotou tání 35 °C a alginát sodný byl zesíťován pouze vápenatými ionty. [1]

Takto navržený systém není možné využít ve fyziologických podmínkách. Teplota tání vosku se nachází pod fyziologickou teplotou, což by v případě kontaktu s fyziologickým prostředím vedlo k nekontrolovanému vylučování antibiotika do okolí. Dalším problémem je nestabilita alginátu, který je zesíťován pouze dvoumocnými ionty. Ve fyziologickém prostředí by tedy mohlo dojít k nežádoucímu rozpadu částice.[2] Řešením je kovalentní zesíťování, konkrétně fotosíťování pomocí UV záření. [3]

Experimentální část

V rámci vylepšování depotní formulace byl modifikován alginát sodný navázáním 2-aminoethyl methakrylátu. Takto upravený alginát je po vystavení UV záření schopen kovalentního zesíťování spojením methakrylátových zbytků. Byla zkoumána doba vystavení UV záření nutná k zesíťování. Vzorky byly vystaveny dvěma vlnovým délkám (365 nm a 405 nm) UV záření po dobu 6 různých časových intervalů (10 s, 30 s, 1 min, 5 min, 10 min, 15 min). Všechny 12 vzorků bylo po dobu 7 dnů ponecháno ve fosfátovém pufru s negativní kontrolou (nemodifikovaný alginát vápenatý) (viz Obrázek 1).



Obrázek 1: 0: negativní kontrola; vzorky 1 – 6: vystaveny vlnové délce 405 nm; vzorky 7 – 12: vystaveny vlnové délce 365 nm; 1 a 7 po dobu 10 s, 2 a 8 po dobu 30 s, 3 a 9 po dobu 1 min, 4 a 10 po dobu 5 min, 5 a 11 po dobu 10 min, 6 a 12 po dobu 15 min; vzorky byly foceny po 24 hodinách ve fosfátovém pufru. 0: negativní kontrola.

Ve všech případech byl nahrazen vosk RT35 za vosk RT42 ($T_1 = 42\text{ }^\circ\text{C}$), z důvodu jeho teploty tání, která překračuje fyziologickou teplotu.

Dále byly zkoumány možnosti mletí krystalů antibiotika norfloxacinu (NFX). Bylo vyzkoušeno mletí přímo ve vhodném vosku pomocí kuliček ZrO_2 (o průměru 400 – 500 μm) s využitím různých surfaktantů: SPAN 20, Tween 20 a Tween 80 (bylo přidáno vždy 0,5 % celkovému objemu). Při mletí ve vodě byly využity stejné kuličky ZrO_2 a byly vyzkoušeny surfaktanty Poloxamer 188, SPAN 20 (v obou případech 0,5 % celkovému objemu) a kombinace surfaktantů SDS (0,1 % oproti celkovému objemu) a HPMC (0,5 % oproti celkovému objemu). Následně byly krystaly NFX rozdispergovány do vosku.

Výsledky a diskuze

Schopnost methakrylovaného alginátu kovalentního zesíťování byla potvrzena. Vhodná doba vystavení částic UV záření byla stanovena na minimálně 5 min. Zvýšená odolnost vůči ztrátě gelových vlastností v přítomnosti PBS bylo pozorováno u všech vzorků. Negativní kontrola byla znehodnocena již po 24 hodinách. Vzorky ponechané pod UV zářením po dobu kratší než 5 minut vykazovaly známky znehodnocení až po 5 dnech. Po 9 dnech byl pozorován i rozdíl mezi vzorky ozářenými jinými vlnovými délkami. V případě vlnové délky 405 nm bylo nutné vystavit vzorek UV záření na dobu 15 minut, aby došlo ke kompletnímu zesíťování. U vlnové délky 365 nm stačilo na kompletní zesíťování 5 minut.

Nejlepších výsledků bylo dosaženo mletím krystalů norfloxacinu přímo ve vosku za pomoci surfaktantu SPAN 20. V případě mletí ve vodě bylo s kombinací surfaktanty SDS a HPMC dosaženo obdobných výsledků, následná disperze do vosku ovšem s ohledem na hydrofilní povahu HPMC neproběhla dle očekávání.

Závěr

Byl syntetizován methakrylovaný alginát. Po vystavení UV záření bylo dosaženo fotozesíťování již po 5 minutách u vlnové délky 365 nm. V případě vlnové délky 405 nm bylo ke kompletnímu fotozesíťování potřeba 15 minut. Zlepšení odolnosti vůči rozpadu bylo pozorováno i po vystavení vzorku UV záření na 10 sekund.

Vosk tající při fyziologické teplotě byl nahrazen voskem s teplotou tání při 42 $^\circ\text{C}$. Z vyzkoušených možností mletí krystalů NFX bylo dosaženo nejlepších výsledků s využitím surfaktantu SPAN 20 při mletí krystalů přímo ve zvoleném vosku.

Literatura

- [1] Navrátil, O.; Lizoňová, D.; Slonková, K.; Mašková, L.; Zadražil, A.; Sedmidubský, D.; Štěpánek, F. Antibiotic depot system with radiofrequency controlled drug release. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2022**, 112618.
- [2] Malafaya, P. B.; Silva, G. A.; Reis, R. L. Natural-origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2007**, 59 (4), 207-233.
- [3] Somo, S. I.; Langert, K.; Yang, C.-Y.; Vaicik, M. K.; Ibarra, V.; Appel, A. A.; Akar, B.; Cheng, M.-H.; Brey, E. M. Synthesis and evaluation of dual crosslinked alginate microbeads. *Acta Biomaterialia* **2018**, 65, 53-65.

Charakteristika sieťovín pre elektrodialýzu vyrobených 3D tlačou a ich vplyv na tieniaci efekt a difúziu vrstvu

E. Komačková¹, J. Fehér², D. Tvrzník², M. Landová², T. Kotala²

¹ Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
² MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Česká republika

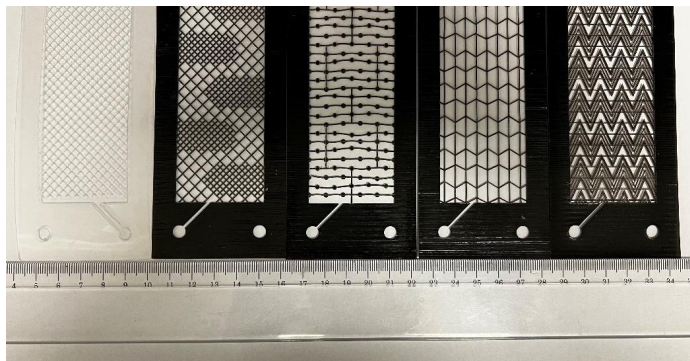
xkomackova@stuba.sk

Elektrodialýza (ED) je elektromembránový separačný proces, ktorý separuje ióny z roztoku. ED zväzok je zložený z kationovo- a aniónovo-výmenných membrán, ktoré sú oddelené nevodivým rozdeľovačom. Jednou z hlavných funkcií aktívnej plochy rozdeľovačov a sieťovín je kontrolovať tok roztoku, podporovať miešanie procesného roztoku a postupne zvyšovať prestup látky cez membránu. Preto dôkladný dizajn sieťoviny môže spôsobiť zvýšenie miešania roztoku, lepší prestup látky cez membránu, zmenšenie difúznej vrstvy a zvýšenie hodnoty limitného prúdu. Hodnota limitného prúdu nepriamoúmerne závisí od hodnoty difúznej vrstvy. Na druhej strane, nevodivé sieťoviny spôsobujú zvýšenie elektrického odporu komory a aj celého membránového zväzku. Tento jav sa nazýva tieniaci efekt charakterizovaný tieniacim koeficientom. [1],[2]

Navrhnuté a použité sieťoviny boli vyrobené 3D tlačou. 3D tlač umožňuje ľahšie, rýchlejšie a lacnejšie vyrobiť sieťoviny s komplexnou geometrickou štruktúrou než konvenčné výrobné metódy. Touto cestou môžu byť predstavené nové geometrie a štruktúry sieťoviny.

Hlavný cieľ práce je preveriť výkonnosť piatich rôznych typov sieťovín, z ktorých štyri boli navrhnuté a vyrobené 3D tlačou a následne porovnávané s referenčnou sieťovinou, ktorá sa používa v priemyselnej elektrodialýze. Pre každý typ sieťoviny boli vykonávané vsádzkové a voltampérové (VA) testy. Zo vsádzkových testov boli stanovené hodnoty prúdovej účinnosti, toku solí cez membránu a spotreby energie počas procesu a rozdiely medzi jednotlivými sieťovinami boli zanedbateľné. Sieťoviny boli taktiež porovnávané z pohľadu hodnoty tieniacich koeficientov a hrúbky difúznej vrstvy. Voltampérové testy boli vykonávané dvomi spôsobmi – napätie bolo dodávané najprv z externého zdroja, potom za pomoci potenciostatu. Zo získaných VA kriviek boli stanovené hodnoty limitnej prúdovej hustoty, pomocou ktorej sme získali hrúbku difúznej vrstvy a hodnotu tieniaceho koeficientu pre každú sieťovinu.

Výsledky ukazujú, že spotreby energie pre jednotlivé sieťoviny boli rovnaké. Prúdová účinnosť bola takmer rovnaká a pohybovala sa v intervale 90 – 92%. Prvý typ skúmanej sieťoviny mal najväčší tok solí $324 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pri čase jednej vsádzky 35 minút. Taktiež mal najvyššiu hodnotu limitného prúdu $0,746 \text{ A}$ a tým pádom najmenšiu hrúbku difúznej vrstvy $2,40 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. Štvrtý typ skúmanej sieťoviny mal najvyššiu hodnotu hrúbky difúznej vrstvy $3,63 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. Tieniacy efekt bol podobný pri prvých troch skúmaných sieťovinách a jeho hodnoty sa pohybovali v intervale 1.3 – 1.9. Najvyšší tieniaci koeficient mala posledná, štvrtá, skúmaná sieťovina.



Obr. 1. Typy skúmaných siet'ovín. Priesvitná siet'ovina je bežne používaná v priemysle. Čierne siet'oviny sú nami navrhnuté a vyrobené pomocou 3D tlače.

PodĎakovanie

Táto práca bola vykonávaná v rámci projektu ED3D – vývoj nových komponentov pre elektromembránové moduly používané v aditívnej technológii (FW01010292) podporované Technologickou Agentúrou Českej republiky.

Literatúra

- [1] Waghlikar, V. v.; Zhuang, H.; Jiao, Y.; Moe, N. E.; Ramanan, H.; Goh, L. M.; Barber, J.; Lee, K. S.; Lee, H. P.; Fuh, J. Y. H. Modeling Cell Pair Resistance and Spacer Shadow Factors in Electro-Separation Processes. *J Memb Sci* **2017**, *543*, 151–162. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.054>.
- [2] Káňavová, N.; Machuča, L.; Tvrzník, D. Determination of Limiting Current Density for Different Electrodialysis Modules. *Chemical Papers* **2014**, *68* (3), 324–329. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0456-z>.

Elektrochemické testovanie sulfónovaných antrachinónových derivátov pre použitie v redoxných prietokových batériách

Martin Spurný¹, Petr Mazúr¹, Jiří Charvát¹, Jindřich Mrlík¹, Michaela Mikešová¹, Jan Vyňuchal²

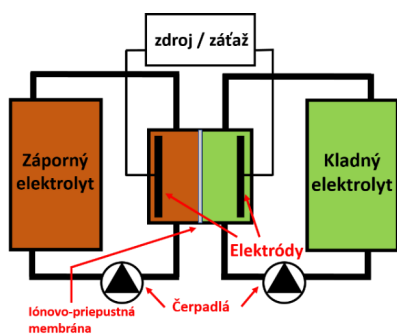
¹Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česko
²Synthesia a.s., Semtín 103, 530 02 Pardubice, Česko

spurnym@vscht.cz

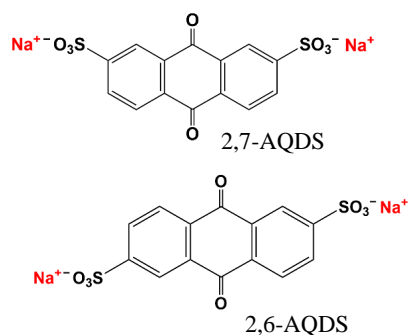
Úvod

Vzhľadom na environmentálne a ekonomické problémy súvisiace s používaním fosílnych palív v energetike sa kladie čoraz väčší dôraz na využívanie alternatívnych zdrojov energie. Niektoré z obnoviteľných zdrojov energie však závisia na počasi alebo ročnom období, čo so sebou prináša výzvu v podobe časovej fluktuácie produkcie elektriny a jej dodávok do rozvodnej siete. To vyžaduje technológiu schopnú efektívne uskladniť takto vyrobenú energiu a následne zabezpečiť jej nepretržitú dostupnosť.

Perspektívnou technológiou, ktorá by sa mohla tejto úlohy podujat', sú redoxné prietokové batérie (RFB, redox flow battery). Jedná sa o elektrochemický systém pozostávajúci z dvoch nádrží s elektrolytmi, ktoré sú potrubím prepojené s prietokovým elektrochemickým článkom. V článku sú prítomné inertné elektródy, na ktorých prebieha konverzia elektrickej energie na chemickú a naopak. Obe elektródy sú oddelené iónovo-priepustnou membránou, ktorá zachováva vodivé spojenie medzi elektrolytmi, no bráni ich vzájomnému premiešaniu [1]. Schéma RFB sa nachádza na Obrázku 1.



Obrázok 1: Schéma redoxnej prietokovej batérie



Obrázok 2: Chemický vzorec izomérov AQDS so sodným protiiónom

Predošlé generácie RFB využívajúce anorganické ióny ako redoxné aktívne látky sa potýkajú s ekonomickými problémami, ktoré bránia ich výraznejšiemu rozšíreniu v praxi. Preto sa v poslednej dobe upriamuje pozornosť na využitie organických redoxných látok, ktoré je možné získavať z dostupnejších surovín a znížiť tak nákladovosť celej technológie. Medzi takéto látky patria aj soli kyseliny 9,10-antrachinón disulfónovej (AQDS), ktoré sú predmetom nášho výskumu. Vďaka svojej

dobrej rozpustnosti vo vodnom prostredí, rýchlej kinetike prenosu náboja a nízkemu redoxnému potenciálu sú AQDS potenciálnym kandidátom pre použitie v zápornom elektrolyte RFB [2].

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bolo posúdiť vplyv štruktúry a protiiónu na elektrochemické vlastnosti a rozpustnosť 2,7-AQDS a 2,6-AQDS s protiiónmi Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} (Obrázok 2). Pribeh meraní pozostával z troch častí. V prvej časti boli vzorky skúmané pomocou cyklickej voltametrie (CV) a voltametrie s lineárnym posunom (LSV, linear sweep voltammetry) na statickej a rotujúcej diskovej elektróde. V druhej časti bola meraná rozpustnosť stanovením koncentrácie nasýtených roztokov pomocou UV-VIS spektrometrie s využitím metódy kalibračnej krivky. V tretej časti bola analyzovaná elektrochemická stabilita pri cyklickom nabíjaní a vybíjaní v laboratórnom prietokovom článku.

Výsledky a diskusia

Z elektrochemických meraní na statickej a rotujúcej diskovej elektróde nebol zistený významný vplyv štruktúry ani protiiónu na elektrochemické parametre, ktorými sú formálny redoxný potenciál (E°), reakčná konštanta vyhodnotená Nicholsonovou metódou (k_{NIC}), difúzny koeficient (D), koeficient prenosu náboja (α) a reakčná konštanta vyhodnotená metódou Levicha a Kouteckého (k_{LK}). S výnimkou 2,6-AQDS-K, ktorá vykazovala nedostatočnú rozpustnosť, boli medzi vzorkami malé rozdiely v parametroch a na základe prvej časti merania nebolo možné jednoznačne favorizovať konkrétny derivát.

Na druhú stranu, zo spektroskopických meraní vyplynul významný vplyv protiiónu aj štruktúry na rozpustnosť AQDS, ktorá je kľúčovým parametrom pre nábojovú hustotu elektrolytu. Boli vybrané dve perspektívne látky pre cyklické testy, a to 2,7-AQDS-Na s rozpustnosťou $0,79 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a 2,7-AQDS-NH₄ s rozpustnosťou $0,78 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, ktoré boli posunuté do fázy cyklického testovania.

Z cyklických testov vyplynula nižšia rozpustnosť redukovanej (nabitej) formy látky, čo limituje maximálnu použiteľnú koncentráciu na $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pre 2,7-AQDS-Na a $0,6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pre 2,7-AQDS-NH₄. Pri 2,7-AQDS-NH₄ bolo nutné odstrániť nežiadany pokles kapacity počas cyklovania spôsobený výkyvmi pH, čo bolo dosiahnuté použitím pufrovaného elektrolytu. Pri komerčne dostupnej 2,7-AQDS-Na boli testované vzorky s rôznou čistotou od rôznych výrobcov, pričom čistejšia forma vykazovala väčšie využitie kapacity. Pri 2,7-AQDS-NH₄ bola objavená možnosť regenerácie kapacity elektrolytu pomocou elektrochemickej oxidácie a oxidácie vzdušným kyslíkom.

Záver

Pri posudzovaní vplyvu štruktúry a protiiónu na elektrochemické parametre a rozpustnosť vybraných vzoriek AQDS sme vybrali dve perspektívne látky, a to 2,7-AQDS-Na a 2,7-AQDS-NH₄, ktoré budú ďalej testované pre použitie v redoxných prietokových batériách.

Literatúra

1. Rychcik, M.; Skyllas-Kazacos, M., Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* **1988**, 22 (1), 59-67.
2. Lee, W.; Permatasari, A.; Kwon, Y., Neutral pH aqueous redox flow batteries using an anthraquinone-ferrocyanide redox couple. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, 8 (17), 5727-5731.

Obnoviteľné zdroje a materiály a ich využitie

Príprava papieroviny pre výrobu papiera na laboratórnom papierenskom stroji na STU

Lota Chrvalová, Ida Skotnicová

*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*

xchrvalova@stuba.sk

Úvod

Papier je plošný materiál vyrobený uložením rastlinných, živočíšnych alebo syntetických organických aj anorganických vlákien, zo suspenzie, peny alebo dymu tak, že vlákna sa splstia a navzájom naviažu [1].

Od čias objavenia papiera až do dnešnej doby sa ľudstvo snaží o zlepšenie a zdokonalenie jeho výroby. S rozvojom papierenského priemyslu taktiež súvisel rozvoj chemických a chemicko-inžinierskych výskumov. Väčšina výrobkov papierenského priemyslu je dnes vyrobená z drevnej hmoty – napr. sulfátový spôsob. Môžeme sa však stretnúť aj s výrobkami, ktoré sú vyrobené napríklad z buničiny z jednoročných rastlín. Rastúci dopyt je jedným z faktorov hľadania nových alternatív a zlepšenia existujúcich výrobných procesov pre výrobu papiera.

Cieľom práce bolo laboratórne overenie prípravy papieroviny mechanickou úpravou mletím, pričom boli sledované základné charakteristiky – mlecie krivky, stupeň mletia a ich vzťah k vlastnostiam skúšobných hárkov pre výrobu papiera na laboratórnom papierenskom stroji na STU.

Experimentálna časť

Na experimenty bola použitá krátkovláknitá sulfátová buničina a konopná buničina. Rozvláknenie a mletie buničiny sa vykonávalo vo Valley holandri (ISO 5264-1). Papierovinu sme následne podrobili testom na odvodňovaciu schopnosť suspenzie vlákniny vo vode, ktoré sme vykonávali na Schopper-Rieglerovom prístroji (ISO 5267-1). Taktiež sme merali Zeta potenciál, použitím analyzátoru náboja vlákien (FPA touch).

Na vytvorenie laboratórnych hárkov sme využívali manuálny formovač hárkov (ISO 5269-1). Pri každej sade hárkov sme vykonávali testy na mechanické vlastnosti na zariadení INSTRON (ISO 1942-2).

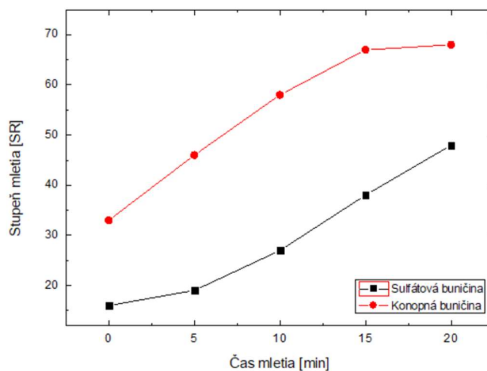
Výsledky a diskusia

Konopná buničina musela byť rozvlákňovaná dlhšiu dobu (35 minút) oproti sulfátovej buničine (15 minút). Pri oboch typoch buničín sa so zvyšujúcim sa časom mletia zvyšovala schopnosť papieroviny prijímať vodu (obrázok 1). Čím sa potvrdila skutočnosť, že Schopper-Rieglerov stupeň je ukazovateľom mechanického spracovania. Pre konopnú buničinu sme získali vyššie hodnoty Schopper-Rieglera čo súviselo s dlhším časom rozvláknenia.

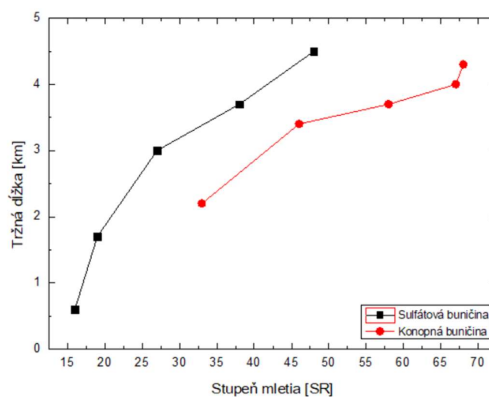
Zeta potenciál sa primárne využíva pri suspenziách obsahujúce gely, plnivá. Nás zaujímalo ako a či vôbec sa mení so zvyšujúcim sa stupňom mletia. Pri meraní Zeta potenciálu sme došli k zisteniu, že Zeta potenciál klesá so zvyšujúcim sa stupňom mletia.

Pri meraní mechanických vlastností je možné získať mnoho užitočných hodnôt pre vyhodnotenie kvality papiera. V našom prípade sme si vybrali tržnú dĺžku. Tržná dĺžka [km] je mierou pevnosti papiera rôznych plošných hmotností. Vyjadruje sa dĺžkou pásu papiera, pri ktorej sa voľne zavesený papier danej šírky pretrhne vlastnou hmotnosťou [2]. So zvyšujúcim sa stupňom mletia a so zvyšujúcim sa časom mletia boli pozorované rastúce hodnoty tržnej dĺžky (obrázok 2).

Pre účel znovu spustenia papierenského stroja potrebujeme papier, ktorý bude mať dostatočnú pevnosť a zároveň dostatočne rýchlu odvodňovaciu schopnosť na site papierenského stroja.



Obrázok 1 Závislosť stupňa mletia od času mletia



Obrázok 2 Závislosť tržnej dĺžky od stupňa mletia

Záver

Vybrané typy buničín sa líšili svojimi vlastnosťami. Pri sulfátovej buničine pozorujeme dosiahnutie lepších výsledkov mechanických vlastností pri nižšom stupni mletia. Pri konopnej buničine musíme pre rovnaké vlastnosti mlieť dlhšiu dobu. Čo predstavuje energeticky a finančne náročnejšie podmienky pre mletie na holandri.

Vykonali sme aj skúšobný rozjazd stroja, pri ktorom sa zisťovali zmeny a vylepšenia, ktoré budú musieť nastať pre optimalizovanie výroby. Z využitých poznatkov sme došli k záveru, že pre skúšobný rozjazd bude vhodné použitie sulfátovej krátkovláknitej buničiny, mletú 10 minút.

Literatúra

1. KRKOŠKA, P., PANÁK, J., HANUS, J., VIZÁROVÁ, K., ŠUTÝ, Š. *Technológia výroby papiera*. 2. vyd. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2014. 654 s. ISBN 978-80-227-4127-9
2. SOUČEK, M. *Zkoušení papíru*. 1. vyd. Praha: SNTL, Nakladatelství technické literatury, 1977, 344 s.

VÝROBA PAPIERA Z OPADANÉHO LÍSTIA

Tetiana Mykolaienko, Ida Skotnicová

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta
chemickej a potravinárskej technológie,
Oddelenia dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovensko*

mykolaienkotetiana777@gmail.com

ÚVOD

Každý rok s príchodom jesene v mestách nastávajú problémy, kam dať opadané lístie. Nemalo by sa používať na kompostovanie, pretože počas svojej existencie stihne spracovať značné množstvo výfukových plynov a tento proces nasýti listy splodinami horenia a ťažkými kovmi. Na trávnikoch môže vrstva opadaného lístia spôsobiť znehodnotenie trávinatej plochy. Nehovoriac o znečisťovaní chodníkov a komunikácií. Tento fakt bol hlavným impulzom, ako možno výhodnejšie spracovať opadané lístie, a to konkrétne vyrobiť z neho papier. Samotná výroba papiera z opadaného lístia je v porovnaní s bežnou papierenskou technikou zložitejšia. Analýza literárnych zdrojov ukázala, že sa problémom procesu výroby papiera z opadaného lístia zaoberal iba Valentyn Frechka, ale vlastnosti procesu neboli úplne zverejnené [1,2].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na výrobu papiera bolo použité opadané javorové lístie zozbierané na uliciach Bratislavy. Javorové lístie bolo pred ďalším spracovaním mechanicky, a časť aj chemicky, upravené pomocou nástrojovej várky. Po spracovaní javorového lístia bolo zistené, že zo samotného opadaného javorového lístia nie je možné vyrobiť papier. Preto na výrobu skúšobných hárkov bola použitá zmes lístia a sulfátovej krátkovláknitej buničiny. Boli vyrobené 2 sady hárkov s obsahom nevareného javorového lístia s krátkovláknitou sulfátovou buničinou (30:70 %) umleté na holandri na 29 °SR a 55 °SR a 1 sada hárkov s obsahom vareného javorového lístia s krátkovláknitou sulfátovou buničinou (30:70 %) umletá na 73 °SR. U skúšobných hárkov boli pre jednotlivé sady zmerané mechanické vlastnosti.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pre lepšiu dezintegráciu celulózových vlákien získaných z opadaných javorových listov bolo toto lístie upravené nátronovou várkou. Na várku boli použité rozmixované listy. Boli vykonané 2 nezávislé várky. Výtťažky z jednotlivých várok boli, z prvej 30,6 % a z druhej 33,7 %. V literatúre (Skalický, 1964) sa pre nátronovú várku jednoročných rastlín uvádza výtťažok 75 – 84 %. Keď porovnam svoje výsledky s údajmi v knihe, rozdiel je viac ako dvojnásobný.

Dôvodom, prečo je získaný výtťažok várky o veľa nižší, ako sa uvádza v literatúre, môže byť, že bolo spracované rozmixované lístie. Ako je vidieť zo sitovej analýzy, je frakcia menšia ako 0,5 mm približne 40 %. Je pravdepodobné, že veľká časť z tohto množstva odišla po várke pri opakovanom premývaní do filtračných vôd.

Na vytvorenie hárkov papiera je potrebné mať vláknitý materiál, z ktorého bude možné hárky vyrobiť. Pretože zmes rozmixovaného, alebo uvareného lístia obsahovala rôzne veľké častice, bola spravená frakcionácia. Výsledky frakcionácie sú uvedené v tabuľke 1.

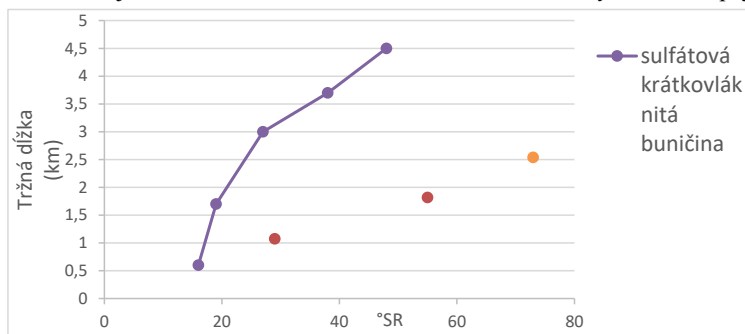
Frakcie s časticami väčšími než 0,5 mm, obsahovali častice vláknitého charakteru. Frakcia menšia ako 0,5 mm obsahovala prevažne drobné čiastočky. Ich väzobná schopnosť je menšia ako u vlákien. Pre tvorbu hárkov boli použité frakcie väčšie ako 0,5 mm, pretože obsahovali vlákna.

Jedným z cieľov práce bolo experimentálne overiť možnosť použitia opadaného lístia na výrobu papiera. Boli vyrobené 3 sady laboratórnych hárkov papiera.

Tabuľka 1 Frakcie javorového listia

Listie po osušení a mletí	Frakcie (mm)				
	> 1,6	> 1,0	> 0,8	> 0,5	< 0,5
Javor (nevar.)	4,4 %	17,2 %	13,4 %	25,7 %	39,3 %
Javor (várka 1)	0,9 %	11,2 %	7,9 %	35,2 %	44,8 %
Javor (várka 2)	0,6 %	3,6 %	11,8 %	38,7 %	45,3 %

Po získaní výsledkov frakcionácie a pozorovaní jednotlivých frakcií pod mikroskopom bolo viditeľné, že ani najväčšie frakcie nemali dostatok vlákien na to, aby sa mohli spojiť a vytvoriť hárok papiera.



Preto sa k javorovým listom pridávala sulfátová krátkovláknitá buničina.

U skúšobných hárokov boli pre jednotlivé sady zmerané mechanické vlastnosti. Namerané mechanické vlastnosti pre hárky s obsahom opadaného listia boli porovnané s

Obrázok 1 Namerané mechanické vlastnosti hárokov.

mechanickými vlastnosťami

nameranými pre hárky s obsahom 100% krátkovláknitej sulfátovej buničiny (obr. 1). Z výsledkov vyplýva, že pri rovnakom stupni mletia prídavok ako nevareného, tak aj uvarého opadaného javorového listia spôsobí pokles hodnôt pevností v ťahu vytvoreného hárka. Krivka závislosti pre sulfátovú krátkovláknitú buničinu bola zobrazená z práce [3].

ZÁVER

Na základe získaných prvotných výsledkov v mojej práci je možné konštatovať, že môžeme vyrobiť papier z opadaného listia s prímiesou iného vláknitého materiálu. Musím ale tiež poznamenať, že pre podrobnejšie závery by bolo nutné zaoberať sa touto témou viac do hĺbky. Bolo by nutné preskúmať opadané listie viacerých druhov stromov, preveriť účinnosť várky pri iných podmienkach, prípadne použiť iný spôsob spracovania opadaného listia.

Ukázalo sa, že toto téma je aktuálne v dnešnej dobe, kedy hľadáme spôsoby, ako využiť a zhodnotiť materiál, ktorý je nepotrebným odpadom. Zároveň sa ukázalo, že opadané listie ako nechcený odpad v mnohých mestách by raz mohol slúžiť ako náhrada buničiny, alebo sekundárnych vlákien pri výrobe niektorých papierenských výrobkov.

LITERATÚRA

- [1] SKALICKÝ, Č. et al. *Dřevoviny a polobuničiny*. . 1. vyd. Praha: SNTL, 1964. .
- [2] KRKOŠKA, P. et al. *Technológia výroby papiera*. . 2. vyd. Ed. Alojz Čerňanský a Michal Čepčan. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2014. .
- [3] CHRVALOVÁ, L. - SKOTNICOVÁ, I. *Príprava papieroviny pre výrobu papiera na laboratórnom papierenskom stroji na STU*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2022. .

ZLEPŠENIE ROZŤAŽNOSTI PAPIERA PRE POUŽITIE V OBALOVÝCH APLIKÁCIÁCH

Juraj Krišta¹, Štefan Šutý¹

*¹Slovenská technická univerzita Bratislava, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva celulózy a papiera,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

juraj.krista@gmail.com

ÚVOD

V súčasnosti sa zvyšuje výroba papiera pre obalové aplikácie. S tým úzko súvisí aj potreba zlepšenia mechanických vlastností papiera. Jednou z nich je aj rozťažnosť. Bežne vyrábané papiere majú nedostatočnú rozťažnosť pre použitie papiera v obalových aplikáciách. Faktory vplyvajúce na rozťažnosť papiera možno rozdeliť do troch hlavných skupín: štruktúra vlákien, medzivláknové väzby a štruktúra vlákna siete [1] [2]. Detailným porozumením týchto faktorov a správnu kombináciou metód možno dosiahnuť zlepšenie rozťažnosti a tak napomôcť širšiemu používaniu papiera ako obalového materiálu.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V experimente sme skúmali vplyv prídavku aditív na pevnostné charakteristiky skúšobných hárkov – hodnotu relatívneho predĺženia, modulu pružnosti a deformačnej sily.

V prvej časti experimentu sme zisťovali vplyv spôsobu pridávania kationického polyelektrolytu a PVAC lepidla do suspenzie buničínových vlákien na mechanické charakteristiky skúšobných hárkov pri prídavku 150 g lepidla. Na základe výsledkov meraní sa ako vhodný spôsob ukázal ten, kde boli ku kationickému polyelektrolytu pridané buničínové vlákna a nakoniec lepidlo.

V druhej časti experimentu sme skúmali vplyv množstva pridaného lepidla na vplyv mechanických charakteristík papiera. Boli použité prídavky 50 a 100 g lepidla a tie sa porovnali s hodnotami získanými z modifikovaných hárkov s prídavkom 150 g z prvej časti pokusu.

V oboch častiach experimentu sme pripravovali 5 hárkov bez prídavku aditív a 5 hárkov s príslušným prídavkom lepidla a kationického polyelektrolytu. Na tvorbu hárkov sme použili 3 typy buničín, ktorých vybrané charakteristiky sú uvedené v Tab. 1 pričom prvé dve sme použili v prvej časti experimentu a tretiu v druhej časti experimentu.

Kruhové hárky s plochou 211,24 cm² sme pripravili na laboratórnom hárkovači UEC 2005 podľa noriem TAPPI T-205, T-221 a ISO 5269-1. Po vyformovaní sme hárky vložili medzi plste a následne ich vytlisovaním zbavili nadbytočnej vody. Háčky sme sušili voľne a napokon zaťažili, aby sme predišli ich prehýbaniu.

Pevnostné charakteristiky jednotlivých hárkov sme testovali podľa normy STN EN ISO 1924–2 (50 0340) na prístroji Instron 3365 a vyhodnocovali pomocou Instron Bluehill softvéru. Skúšobné pásiky z jednotlivých hárkov používané na testovanie boli dlhé 100 mm a široké 15 mm. Pásiky boli namáhané rýchlosťou 20 mm min⁻¹. Z každého háčku bolo testovaných 5 pásikov. Z týchto hodnôt sme vypočítali priemerné hodnoty meraných vlastností pre jednotlivé typy hárkov (Tab.2 a 3).

Typ buničiny	Ťahová sila F/N	Modul pružnosti E/MPa	Relatívne predĺženie v %
I.	11,52	393,25	1,50
II.	10,00	367,43	1,24
III.	15,16	564,778	1,44

Tab. 1 Vybrané charakteristiky nemodifikovaných buničín použitých na tvorbu skúšobných hárkov

Buničina I	Ťahová sila F/N	Modul pružnosti E/MPa	Relatívne predĺženie v %	Zlepšenie predĺženia v %
nemodifikovaná	11,52	393,25	1,50	
modifikovaná	25,44	747,69	2,5	68,63
Buničina II				
nemodifikovaná	10,00	367,43	1,24	
modifikovaná	20,93	580,74	2,1	71,58

Tab. 2 Priemerné hodnoty vybraných mechanických vlastností modifikovaných hárkov pripravených z buničiny typu I a II s prídavkom 150 g PVAC lepidla

	Ťahová sila F/N	Modul pružnosti E/MPa	Relatívne predĺženie v %	Zlepšenie predĺženia v %
nemodifikovaná	15,16	564,778	1,44	
50 g prídavok PVAC	23,24	768,742	2,12	50,97
100 g prídavok PVAC	20,32	623,036	2,26	57,54

Tab. 3 Priemerné hodnoty vybraných mechanických vlastností hárkov pripravených z buničiny typu III pre štúdium vplyvu množstva prídavku PVAC na mechanické vlastnosti hárkov

ZÁVER

Vplyv prídavku lepidla na báze PVAC mal pozitívny vplyv na zlepšenie rozťažnosti a aj iných mechanických vlastností papiera. Výsledkom bolo zlepšenie mechanických vlastností papierových hárkov pripravených s ich prídavkom. V závislosti na množstve prídavku PVAC 50 g, 100 g a 150 g sa zvýšilo relatívne predĺženie hárkov s prídavkom PVAC oproti nemodifikovaným hárkom o 50,97 %, 57,74 % a 68,63 %.

LITERATÚRA

- [1] VISHTAL, Alexey a Elias RETULAINEN. Boosting the Extensibility Potential of Fibre Networks: A Review. *Bioresources*. 2014, (9), 7951-7955.
- [2] VISHTAL, Alexey. *Formability of paper and its improvement*. Tampere, 2015. Dostupné také z: https://cris.tuni.fi/ws/portalfiles/portal/2471639/vishtal_s94.pdf. Dizertačná práca. Tampere University of Technology.

Vplyv podmienok zrážania lignínu na koncentráciu OH skupín a porovnanie s matematickým modelom NIR analýzy

Matúš Majerčiak, Richard Nadányi

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

xmajerciak@stuba.sk

Úvod

Lignín patrí medzi najrozšírenejšie komplexné prírodné polyméry, nachádzajúce sa na zemskom povrchu. V poradí mu patrí druhá priečka hneď za celulózou. Nachádza sa vo všetkých suchozemských rastlinách, kde tvorí 15 – 40 % [1] drevnej zložky stromov, a väčšie zastúpenie má v ihličnatých ako listnatých drevinách. Pomerne veľké zastúpenie má v jednoročných rastlinách, aj trávach. Význam lignínu v rastlinách je spätý najmä s mechanickou podporou, ktorá umožňuje rastlinám stáť vzpriamene, ale aj transport vody v xylémových väzbách, a ako obrana proti biotickým a abiotickým poškodeniam [2]. Lignín sa označuje ako náhodný kopolymér skladajúci sa z fenypropánových jednotiek s charakteristickými bočnými reťazcami. Z lignínu možno tepelným a chemickým rozkladom získať rôzne druhy chemikálií, ktoré možno použiť ako zdroj materiálu pre výrobu syntetických polymérov. Jeho najväčšia výhoda je, že sa zaraďuje medzi obnoviteľné zdroje a ďalej sa dá recyklovať v procese výroby, alebo môže slúžiť ako palivo na výrobu energie [3].

Vplyv OH skupín na vlastnosti lignínu

Využitelnosť lignínu v polymérnych systémoch ovplyvňuje okrem čistoty, distribúcie molekulovej hmotnosti aj obsah OH skupín. Ak manipulujeme s hydroxylovými skupinami lignínu, môžeme pozitívne ovplyvniť viacnásobné vodíkové väzby a lineárne chemické väzby na zlepšenie molekulových interakcií, a tým aj kryštalitových štruktúr uhlíkových vlákien [4].

Hlavné hydroxylové skupiny v ligníne sú alifatické (R–OH) a fenolické (Ph–OH). Voľné fenolické hydroxylové skupiny v ligníne sú dôležité z hľadiska reaktivity a vo veľkej miere ovplyvňujú fyzikálne a chemické vlastnosti. Fenolické hydroxylové skupiny tiež ovplyvňujú hydrofilnosť lignínu, ktorá je nevyhnutná pre jeho interakciu s vodnými roztokmi.

Existuje niekoľko fyzikálno-chemických metód na kvantitatívnu analýzu fenolových hydroxylových skupín napríklad: UV-Vis, UV-ionizačná spektroskopia, aminolýza a oxidácia jodistanom, NMR spektroskopia. Ďalšie metódy zahŕňajú IR-spektroskopiou, potenciometrickú a konduktometrickú titráciu, metyláciu diazometánu [5].

Experimentálna časť

Plánovaný experiment

Pred meraním vzoriek lignínu pomocou UV-Vis sa musel urobiť plánovaný experiment, ktorý pozostával z prípravy 13 vzoriek lignínu. Vzorky sa pripravili zrážaním alkali lignínu s kyselinou sírovou pri rôznych podmienkach. Menila sa hodnota pH a teplota, pri ktorej sa lignín pripravoval (viď Tabuľka 1).

UV-Vis

Princíp UV-Vis spektroskopie spočíva v príprave dvoch roztokov lignínu v dioxáne a v NaOH [6]. Následne boli zmerané oba roztoky a z diferenčných hodnôt absorbcie pri 300 a 350

nm boli vypočítané koncentrácie konjugovaných a nekonjugovaných fenolických hydroxylových skupín.

Tabuľka 1 Rozpis plánovaného experimentu

Číslo vzorky	Kódované hodnoty		Reálne hodnoty	
	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	25,00	3,25
6	1,414	0	80,00	3,25
7	0	-1,414	52,50	2,00
8	0	1,414	52,50	4,50
9	0	0	52,50	3,25
10	0	0	52,50	3,25
11	0	0	52,50	3,25
12	0	0	52,50	3,25
13	0	0	52,50	3,25

Výsledky a diskusia

Z výsledkov merania vyplýva, že existuje závislosť medzi koncentráciou konjugovaných a nekonjugovaných fenolických OH skupín a podmienkami pri zrážaní lignínu. Z výsledkov vyplýva, že nekonjugované fenolické hydroxylové skupiny sú kvadraticky závislé od teploty počas zrážania. Na druhej strane, v prípade konjugovaných fenolických hydroxylových skupín existuje synergický efekt medzi teplotou a pH pri zrážaní.

Záver

Pomocou UV-Vis sme stanovili množstvo hydroxylových funkčných skupín vo vzorkách lignínov. Pomocou nepriamej metódy NIR analýzy sme stanovili množstvo hydroxylových funkčných skupín (matematickým modelom),

ktoré sa značne odlišovalo od hodnoty meranej pomocou UV-Vis. Preto môžeme zhodnotiť, že meranie pomocou NIR metódy je menej presné ako priame stanovenie pomocou UV-Vis. NIR analýza predstavuje rýchle, dostupnejšie a nedeštruktívne meranie odporúčili by sme hydroxylové skupiny lignínov merať pomocou UV-Vis, aby nedošlo k chybám pri presnej analýze.

PodĎakovanie

PodĎakovanie patrí spoločnosti FFG-Austrian Research Promotion Agency za spolufinancovanie projektu *Aplikácia a modifikácia Kraft lignínu ako prísady na výrobu peliet (KraftPellet)* pod číslom 884529.

Literatúra

- [1] E. Novaes, M. Kirst, V. Chiang, H. Winter-Sederoff, and R. Sederoff, "Lignin and Biomass: A Negative Correlation for Wood Formation and Lignin Content in Trees," *Plant Physiol*, vol. 154, no. 2, p. 555, 2010, doi: 10.1104/PP.110.161281.
- [2] A. M. Boudet, "Lignins and lignification: Selected issues," *Plant Physiology and Biochemistry*, vol. 38, no. 1–2, pp. 81–96, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0981-9428(00)00166-2.
- [3] H. Wang *et al.*, "Lignin-based materials for electrochemical energy storage devices," *Nano Materials Science*, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.NANOMS.2022.01.002.
- [4] Q. Li *et al.*, "Tuning hydroxyl groups for quality carbon fiber of lignin," *Carbon N Y*, vol. 139, pp. 500–511, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.CARBON.2018.07.015.
- [5] S. Saka and R. J. Thomas, "Evaluation of the quantitative assay of lignin distribution by SEM-EDXA-technique," *Wood Science and Technology 1982 16:1*, vol. 16, no. 1, pp. 1–18, Mar. 1982, doi: 10.1007/BF00351371.
- [6] A. Gärtner, G. Gellerstedt, and T. Tamminen, "Determination of phenolic hydroxyl groups in residual lignin using a modified UV-method," *Nord Pulp Paper Res J*, vol. 14, no. 2, pp. 163–170, 1999, doi: 10.3183/npprj-1999-14-02-p163-170.

ZHODNOTENIE VPLYVU PODMIENOK ZRÁŽANIA NA VLASTNOSTI LIGNÍNOV

Marek Kalanin, Richard Nadányi

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave,
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva celulózy a papiera,
Radlinského 2101/9, 812 37 Bratislava*

xkalaninm@stuba.sk

Úvod

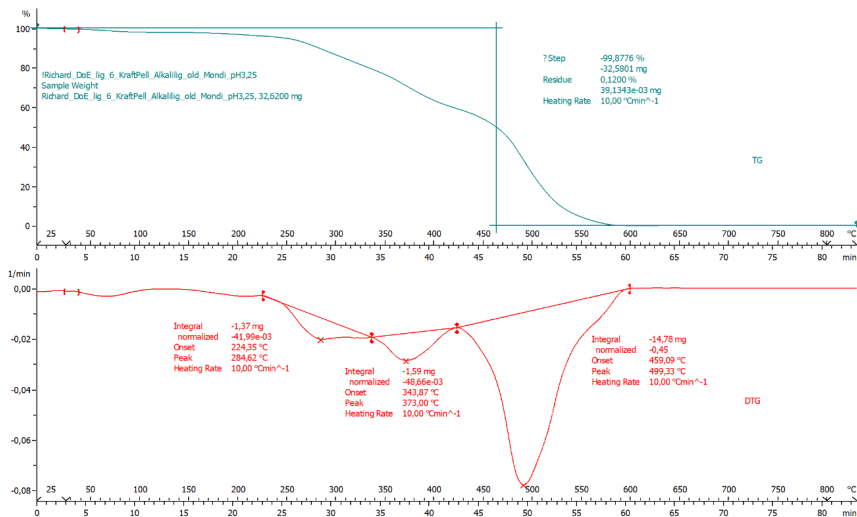
Využitie biomasy ako biopaliva ponúka výhodu udržateľnosti a CO₂ neutrality, pretože bilancia uvoľneného CO₂ pri spaľovaní rastlinnej biomasy a spotrebovaného CO₂ pri fotosyntéze je rovnaká [1]. Lignín má veľkú rolu vo svete biopolymérov, je druhým najrozšírenejším polymérom na svete. Je cenným zdrojom chemických látok ako napr. vanilínu a dimetylsulfoxidu. Patrí do kategórie aromatických biopolymérov, pretože pozostáva z fenypropánových jednotiek, ktoré sa líšia na základe lokalizácie a počtu metoxy substituentov na fenolovej časti. p-Hydroxyfenylové, guaiacylové a syringylové jednotky sú základnými zložkami, z ktorých je lignín zložený [2]. Rôzne podmienky kyslého zrážania lignínu môžu spôsobovať rozdiely v termických vlastnostiach výsledných lignínov. Cieľom tejto štúdie je zhodnotiť a predpovedať tepelné vlastnosti lignínu vyzrážaného za rôznych podmienok, ako je teplota a pH.

Experimentálna časť

Zrážanie alkalického lignínu je navrhnuté na získanie výsledných lignínov s vlastnosťami pre nasledujúcu analýzu jeho tepelných vlastností a interpretáciu výsledkov. Alkalický lignín bol zriedený vo vode v pomere 1:8 (lignín:voda). Samotné zrážania sa uskutočnili neutralizáciou a okyslením alkalického lignínu kyselinou sírovou. Podľa plánovaného experimentu bolo vykonaných celkom 13 experimentov, 8 s rôznymi podmienkami a 5 s rovnakými podmienkami, ktoré slúžili ako nulové body. Získané ligníny boli analyzované kalorimetrickou bombou v atmosfére kyslíka. Následne sme uskutočnili aj termogravimetrickú analýzu (TGA) vzoriek lignínu pomocou prístroja Mettler Toledo TGA/DSC 1. Analýzy sa uskutočnili vo vzdušnej atmosfére zabezpečenej štandardným prietokom vzduchu a obdobne v atmosfére dusíka.

Výsledky a diskusia

TGA sa uskutočňovala tak, ako bolo uvedené v predchádzajúcej časti, na výsledných krivkách sme pozorovali tepelnú stabilitu rôznych lignínov získaných za rôznych podmienok zrážania. Ukážka TGA kriviek získaných našim testom sú znázornené na *Obr. 1*, v hornej časti môžeme vidieť degradáciu hmotnosti normalizovanú na veľkosť vzorky, tiež známu ako termogravimetrické vyhodnotenie (TG), a v spodnej časti môžeme vidieť derivačnú termogravimetrickú krivku (DTG), ktorá predstavuje rýchlosť degradácie materiálu. Analýza vzoriek vyzrážaného lignínu bola uskutočnená aj kalorimetrickou bombou a výsledky je možné porovnať so závislosťou od pH a teploty. Tieto analýzy nám potvrdili závislosť medzi týmito podmienkami zrážania.



Obr. 1 Ukážka TGA kriviek získaných lignínov

Záver

Uskutočnilo sa niekoľko testov zrážania lignínu. Výsledky medzi sebou pozorovateľne korelovali, čo nám potvrdzovalo správnosť našich meraní. Kvôli potrebe väčšieho množstva materiálu sme museli uskutočniť ďalšie zrážania. Pomocou nameraných údajov sme analyzovali najvýznamnejšie parametre termických vlastností vyzrážaných lignínov. Teplota a pH majú významný vplyv na výťažok produkovaného lignínu.

PodĎakovanie

PodĎakovanie patrí FFG-Rakúskej agentúre na podporu výskumu za financovanie projektov KraftPell (FFG-Nr. 884529).

Literatúra

- [1] KONG, L. et al. Conversion of recycled sawdust into high HHV and low NO_x emission bio-char pellets using lignin and calcium hydroxide blended binders. In *Renewable Energy* [online]. 2013. Vol. 60, no. x, s. 559–565. Dostupné na internete: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2013.06.004>>.
- [2] NADÁNYI, R. et al. Lignin Modifications, Applications, and Possible Market Prices. In *Energies*. 2022. Vol. 15, no. 18, s. 6520. .

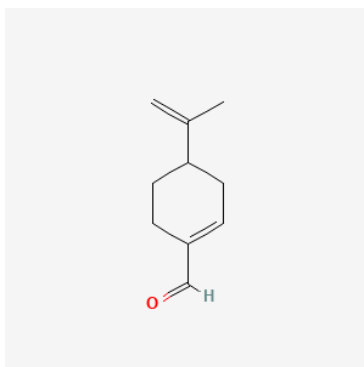
IZOLÁCIA ESENCIÁLNYCH OLEJOV PERILY KROVITEJ HYDRODESTILÁCIOU A EXTRAKCIOU SUPERKRITICKÝM OXIDOM UHLIČITÝM

Dominika Smatanová

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Ústav prírodných a syntetických
materiálov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

dominika.smatanova1999@gmail.com

Úvod: *Perilla frutescens* je jedlá rastlina využívaná v prírodnej medicíne v ázijských krajinách ako je Kórea, Čína, Vietnam alebo Japonsko. Jej listy sú zdrojom esenciálneho oleja zloženého z prchavých látok, prevažne monoterpénov, s biologickými a aromatickými vlastnosťami. Ten sa delí na perilaldehydrový, perilketónový, citrálkový, fenylypropanoidový a typ obsahujúci ako hlavnú látku 3-metyl-1-(3-metylfurán-2-yl)but-2-én-1-ón (elsholtziaketón), pričom najžiadanejší je práve perilaldehydrový podľa svojho chemického zloženia [1], [2], [3], [4]. Bežný spôsob získavania extraktov bohatých na uvádzané deriváty spočíva v aplikácii hydrodestilačného postupu. Cieľom tejto práce je zistiť na laboratórnej škále význam extrakcie superkritickým oxidom uhličitým ako alternatívnej metódy pre získanie esenciálnych olejov perilaldehydrového typu.



Obr. č. 1: Štruktúra perilaldehydu

Experimentálna časť: Na získanie esenciálneho oleja hydrodestiláciou podľa Clevengera sme použili návažok vzduchосуchej vzorky 100 g doplnenej 1 L vody, pričom teplota olejového kúpeľa bola 130 °C, frekvencia otáčok magnetického miešadla 250 otáčok za minútu a čas hydrodestilácie meraný od skondenovania prvých kvapiek 90 minút.

Podmienky pre extrakciu superkritickým oxidom uhličitým boli optimalizované pomocou rotačného experimentu, kde vstupné hraničné parametre boli nasledovné: teplota 30 a 60 °C a tlak 1300 a 5800 PSI, pričom návažok bol 25 g. Extrakcie prebehli pri celkovom statickom čase 30 minút a dynamickom 70 minút.

Identifikácia sa uskutočnila pomocou GC/FID. Vzorka bola 10-krát riedená do rozpúšťadla etylacetát:hexán v pomere 95:5. Separácia látok sa uskutočnila na polárnej kolóne (DBWAX

0,25). Koniec kolóny bol spojený s plameňovo – iónovým detektorom. Zlúčeniny boli identifikované na základe porovnania so štandardmi.

Výsledky a diskusia: Pri každom meraní sme produkt vyhodnotili kvalitatívne aj kvantitatívne.

Tabuľka č. 1: Návrh plánovaného experimentu pre optimalizáciu teploty a tlaku pri extrakcii superkritickým oxidom uhličitým

Pokus č.	Kódované hodnoty		Reálne hodnoty	
	x1	x2	x1	x2
1	-1	-1	34,4	1958,8
2	1	-1	55,6	1958,8
3	-1	1	34,4	5141,2
4	1	1	55,6	5141,2
5	-1,414	0	30,0	3550,0
6	1,414	0	60,0	3550,0
7	0	-1,414	45,0	1300,0
8	0	1,414	45,0	5800,0
9	0	0	45,0	3550,0
10	0	0	45,0	3550,0
11	0	0	45,0	3550,0
12	0	0	45,0	3550,0
13	0	0	45,0	3550,0

Záver: Cieľom tejto práce bolo zistiť, či je extrakcia superkritickým oxidom uhličitým vhodná alternatívna metóda na nahradenie konvenčnej hydrodestilácie pre priemyselné alebo polopriemyselné získavanie esenciálneho oleja perily krovitej.

Literatúra

- [1] Ha, T. J.; Lee, M. H.; Lee, J. H. Comparison of Antioxidant Activities and Volatile Components Using GC/MS from Leaves of Korean Purple Perilla (*Perilla Frutescens*) Grown in a Greenhouse. *Food Sci. Biotechnol.* **2015**, 24 (6), 1979–1986. <https://doi.org/10.1007/s10068-015-0261-2>.
- [2] Fujiwara, Y.; Ito, M. Molecular Cloning and Characterization of a *Perilla Frutescens* Cytochrome P450 Enzyme That Catalyzes the Later Steps of Perillaldehyde Biosynthesis. *Phytochemistry* **2017**, 134, 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2016.11.009>.
- [3] Ito, M.; Toyoda, M. and Honda, G. Chemical Composition of the Essential Oil of *Perilla frutescens* *Natural Medicines* **1998**, 53 (1), 32 – 36.
- [4] Ito, M. Studies on *Perilla*, *Agarwood*, and *Cinnamon* through a Combination of Fieldwork and Laboratory Work. *J. Nat. Med.* **2008**, 62 (4), 387–395. <https://doi.org/10.1007/s11418-008-0262-z>.

Biologická metanácia

Roman Chornovil

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

xchornovil@stuba.sk

Úvod

Pokračujúca spotreba fosílnych palív na celom svete zvýšila koncentráciu CO₂ v atmosfére a globálna zmena klímy spôsobená skleníkovými plynmi sa stala veľkým problémom. Znižovanie koncentrácie CO₂ v atmosfére je s úrne potrebné z dôvodu neustáleho zvyšovania koncentrácie CO₂ v atmosfére a jeho negatívneho, možno nezvratného vplyvu na klimatický systém.

V súčasnosti CO₂ možno znížiť tromi spôsobmi: reguláciou emisií CO₂, zachytávaním a skladovaním CO₂ a chemickou konverziou a využitím CO₂.

Ukladanie uhlíka je dôležité pre rýchle zníženie emisií CO₂, ale môže viesť k potenciálnemu úniku CO₂. Oxid uhličitý možno považovať za zdroj uhlíka, ktorý ponúka alternatívu na výrobu produktov obsahujúcich uhlík. Zachytený CO₂ môže poskytnúť nielen čistý zdroj uhlíka na hydrogenáciu, ale tiež sa vyhnúť problémom s únikom spôsobeným akumuláciou CO₂. Dokonca aj CO₂ v priemyselnom plyne je možné použiť priamo ako surovinu na hydrogenáciu. Preto je efektívne využívanie obnoviteľných zdrojov uhlíka mimoriadne dôležité a prospešné pre podporu dlhodobého a udržateľného rozvoja našej spoločnosti. Premena CO₂ si vyžaduje vstup energie a jej kombinácia s obnoviteľnou energiou urobí túto stratégiu sľubnejšou z hľadiska udržateľnosti a šetrnosti k životnému prostrediu.

Výsledky a diskusia

Oxid uhličitý je vysoko stabilná molekula, ktorej samotná aktivácia a následná premena je energeticky náročná. Pridaním ďalšej látky s relatívne vyššou Gibbsovou energiou bude premena CO₂ termodynamicky výhodnejšia. Elektrokatalýza a fotokatalýza však majú fatálne nízku úroveň energetickej účinnosti. Hydrogenácia CO₂ pomocou H₂ vyrobeného z obnoviteľných zdrojov energie je teda sľubnou oblasťou výskumu výroby chemikálií a palív, ktorá nielen znižuje emisie CO₂, ale aj pokrýva nedostatok fosílnych palív. Katalytická hydrogenácia CO₂ pomocou H₂ vyrábaného obnoviteľnou energiou sa považuje za potenciálnu cestu k udržateľnej výrobe nižších olefinov, vyšších uhľovodíkov [1], kyseliny mravčej [2], metanolu [3,4], a vyšších alkoholov [5].

Vzhľadom na vyčerpanie fosílnych palív je hydrogenácia CO₂ na uhľovodíky sľubným spôsobom, ako premeniť CO₂ na palivo okrem iných spôsobov hydrogenácie CO₂. Spolu s tým však máme dve problémy: (1) udržateľný zdroj vodíka a (2) fragmentácia distribúcie produktov. Riešeniu predchádzajúcej úlohy sa venovalo mnoho riešení a vedci už urobili významný pokrok v elektrolýze vody na výrobu H₂ pomocou elektriny vyrobenej slnečnou alebo veternou alebo inou obnoviteľnou energiou a štiepení vody pomocou fotokatalytických, fotoelektrochemických alebo iných fotochemických procesov.

Oxid uhličitý možno definovať aj ako nosič energie pre transformáciu obnoviteľnej energie. Ako už bolo spomenuté vyššie, hydrogenácia CO₂ na produkty s pridanou hodnotou je jedným zo sľubných prístupov v boji proti klimatickým zmenám spôsobeným CO₂, kde elektrolýza vody na výrobu H₂ s obnoviteľnou energiou je potenciálnym prístupom k skladovaniu energie a určite prinesie ďalšie výhody. Vytvorenie takého udržateľného uhlíkového cyklu v súčasnosti je však obmedzene výrobou obnoviteľných zdrojov energie a ich inherentnou periodicitou a vyžaduje veľké

skladovacie zariadenia. Preto je výroba syntetického zemného plynu alebo kvapalných palív najuskutočniteľnejším a najpohodlivejším spôsobom, ako dlhodobo skladovať veľké množstvá prerušovanej energie vyrobenej z obnoviteľných zdrojov. Spomedzi nich jeden najlepších je takzvaný koncept „power to gas“ (PtG), pri ktorom CO₂ reaguje s H₂ vznikajúcim v dôsledku elektrolýzy vody obnoviteľnou veternou alebo solárnou energiou čo dáva nám možnosť vyrábať CH₄ ako alternatívny zdroj zemného plynu. Metán ma

V Kodani bol v roku 2016 úspešne sprevádzkovaný projekt PtG v komerčnom rozsahu s kapacitou 1,0 MW s využitím transformácie energetického systému na udržateľný systém. Od roku 2009 do roku 2013 sa v Nemecku uskutočnilo niekoľko projektov zahŕňajúcich metanáciu CO₂ v pilotnom alebo komerčnom meradle s kapacitami od 25 kW do 6300 kW . Otvorenie najväčšieho priemyselného závodu Power to Gas (PtG) založeného na biologickej metanizácii sa nedávno uskutočnilo vo Švajčiarsku neďaleko Zürichu. Ide o prvý priemyselný závod na premenu elektriny na plyn (PtG) v Európe na báze biologickej metanizácie.

Vzhľadom na rastúce požiadavky na zníženie globálneho otepľovania, zachovanie prebytkov obnoviteľnej energie a riešenie energetickej krízy pritiahla táto technológia novú pozornosť, preto proces chemickej premeny CO₂ na hodnotné produkty je dnes veľmi aktuálny.

Zaver

Ako sme stanovili aktuálnosť metanácií dnes je extrémne vysoká. Najprv z ekologického hľadiska, tato technológia môže dostatočne silno ovplyvniť situáciu s oxidom uhličitým vo svete. Druhý dôležitý problém ktorý pomôže vyriešiť metanácia je v sfére energetiky, pretože vodík ako plyn ma niektoré nedostatky . Z týchto dôvodov považujeme tému metanácií ako perspektívnu a dôležitú pre rozvoj dnešnej spoločnosti.

Literatúra

- [1] GAO, P. et al. Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst. In *Nature chemistry* [online]. 2017. Vol. 9, no. 10, s. 1019–1024. [cit. 2022-11-08]. . Dostupné na internete: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28937667/>>.
- [2] SONG, H. et al. Hydrogenation of CO₂ into formic acid using a palladium catalyst on chitin. In *New Journal of Chemistry* [online]. 2017. Vol. 41, no. 17, s. 9170–9177. [cit. 2022-11-08]. . Dostupné na internete: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/nj/c7nj00460e>>.
- [3] LARMIER, K. et al. CO₂ -to-Methanol Hydrogenation on Zirconia-Supported Copper Nanoparticles: Reaction Intermediates and the Role of the Metal-Support Interface. In *Angewandte Chemie (International ed. in English)* [online]. 2017. Vol. 56, no. 9, s. 2318–2323. [cit. 2022-11-08]. . Dostupné na internete: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28111850/>>.
- [4] JIANG, X. et al. Bimetallic Pd–Cu catalysts for selective CO₂ hydrogenation to methanol. In *Applied Catalysis B: Environmental* . 2015. Vol. 170–171, s. 173–185. [cit. 2022-11-08]. . .
- [5] BAI, S. et al. Highly Active and Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles. In *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2017. Vol. 139, no. 20, s. 6827–6830. [cit. 2022-11-08]. . Dostupné na internete: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jacs.7b03101>>.

GRAPE LIGNIN BASED HYDROGELS

Nicole Černeková*¹, Pavel Vostrejš¹, Adriana Kovalčík¹

*Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Institute of Food Science and
Biotechnology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic*

**xccernekova@vutbr.cz*

Lignin is an amorphous and highly heterogeneous aromatic polymer. Lignin, cellulose, hemicellulose, pectin, and a small number of proteins and lipids are involved in creating lignocellulosic biomass, the most abundant renewable resource on the earth. In general, lignin accounts for 15-35% of dry weight in most terrestrial plants depending on its origin, species, age and growing conditions [1],[2]. It plays an essential role in the composition of the cell wall of vascular plants, which files it in the group of the most abundant polymers in nature. It provides compressive strength to the plant tissues, rigidity to the cell walls, resistance to insects and pathogens and decreases water's permeation through the cell walls. The highest content of lignin in nature is in softwoods (up to 33%) and hardwoods (up to 25%) [3]. Lignin is a unique phenolic aromatic polymer with a three-dimensional network and various functional groups [2],[4]. One of the most significant advantages of lignin is its antimicrobial and antioxidant activity, which is linked to its chemical composition and structure. While antioxidant activity is detected in all types of lignin, antimicrobial activity is not guaranteed and depends on the type of lignin [5],[6].

Regarding the properties of lignin, extensive efforts have been made to develop new materials, such as hydrogels, which are 3D hydrophilic physically or chemically cross-linked polymer networks. Hydrogels may have a structure similar to the macromolecular composition of the human body's tissues [7]. Their functional properties can be notably improved by adding lignin with antimicrobial and antioxidant properties. In addition, lignin can modify the final mechanical properties of hydrogels [8].

In our research, we have isolated lignin from grape pomace that is largely available in the Czech Republic, especially in South Moravia region, as a waste product after a production of wines. Production of 6 L of wine generates 1 kg of grape pomace with a content of 200 – 300 g of lignin [9],[10]. For example, in 2021 were produced approximately 618 thousand hectolitres of wine in the Czech Republic [11].

This work summarises the chemical and physical properties of isolated grape lignin and shows the effect of grape lignin addition on the properties of gellan hydrogels. The gellan hydrogels modified by grape lignin showed improved rheological properties compared to neat gellan hydrogels. Moreover, gellan/lignin hydrogels showed antioxidant and antimicrobial activity. Based on the properties of these hydrogels, their potential use is wide, for example in medicine as drug delivery systems, bio-compatible coating on medical implants, in tissue engineering applications as scaffolds or wound healing patches. However, it seems possible to use it in another department, specifically as heavy metal ion removal from contaminated water.

Acknowledgement

The presented work was supported through the internal Brno University of Technology project FCH-S-22-7909.

Literature

- [1] Abbas, A.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Peng, P.; She, D. Lignin-Based Controlled Release Fertilizers: A Review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**.
- [2] Tursi, A. A Review on Biomass: Importance, Chemistry, Classification, and Conversion. *Biofuel Res. J.* **2019**, 6 (2), 962–979.
- [3] Miller, R. B. Structure of wood. *Wood handbook: wood as an engineering material* **1999**, 2.1–2.4.
- [4] Kai, D.; Chow, L. P.; Loh, X. J. Lignin and Its Properties. *Functional Materials from Lignin* **2018**, 1–28.
- [5] Nada, A. M.; El-Diwany, A. I.; Elshafei, A. M. Infrared and Antimicrobial Studies on Different Lignins. *Volume 9, Number 3* **1989**, 295–298.
- [6] Dong, X.; Dong, M.; Lu, Y.; Turley, A.; Jin, T.; Wu, C. Antimicrobial and Antioxidant Activities of Lignin from Residue of Corn Stover to Ethanol Production. *Ind. Crops Prod.* **2011**, 34 (3), 1629–1634.
- [7] Gupta, P.; Vermani, K.; Garg, S. Hydrogels: From Controlled Release to Ph-Responsive Drug Delivery. *Drug Discovery Today* **2002**, 7 (10), 569–579.
- [8] Hennink, W. E.; van Nostrum, C. F. Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2012**, 64, 223–236.
- [9] Vostrejs, P.; Adamcová, D.; Vaverková, M. D.; Enev, V.; Kalina, M.; Machovsky, M.; Šourková, M.; Marova, I.; Kovalcik, A. Active Biodegradable Packaging Films Modified with Grape Seeds Lignin. *RSC Adv.* **2020**, 10 (49), 29202–29213.
- [10] Kovalcik, A.; Pernicova, I.; Obruca, S.; Szotkowski, M.; Enev, V.; Kalina, M.; Marova, I. Grape Winery Waste as a Promising Feedstock for the Production of Polyhydroxyalkanoates and Other Value-Added Products. *Food and Bioprod. Process.* **2020**, 124, 1–10.
- [11] Country statistics. <https://www.oiv.int> (accessed Oct 17, 2022).

**Potravinárska a kozmetická chémia a
technológia**

Identifikácia akrylamidu v zrnkách kávy pomocou hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov

Lujza Grambličková, Monika Jerigová

*Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie,
Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava*

gramblickova1@uniba.sk

Úvod

Káva patrí k jedným z najviac konzumovaných nápojov na svete. Vo výskume sa zaoberáme identifikáciou organickej zlúčeniny akrylamidu v rôzne pražených kávových zrnách a vo fragmentoch instantnej kávy. Praženie kávy ovplyvňuje fyzikálne a chemické zloženie kávových zŕn. Zamerali sme sa na zlúčeninu akrylamidu, ktorá má potenciálne negatívne účinky na ľudský organizmus. Cieľom práce je zoznámiť sa s technikou hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov. Následne pomocou detekčného systému Time of flight (doba letu) založeným na separácii iónov podľa ich molekulovej hmotnosti, dokážeme získať hmotnostné spektrum. Ďalším cieľom je popísať spektrá a identifikovať prítomnosť akrylamidu v zrnách, ktoré nie sú identické v stupni praženia a spôsobe spracovania.

Experimentálna časť

Vo výskume boli použité kávové zrná zo slovenskej pražiarne a instantná káva komerčnej značky. Jednotlivé kávové zrná sa od seba odlišovali v stupni ich praženia. Všeobecne proces praženia definujeme ako zmenu chemických a fyzikálnych vlastností zelených zŕn kávovníka vplyvom teplého vzduchu. Zmeny, ktoré počas praženia pozorujeme sú farba zŕn, pokles hmotností alebo strata vody či zmena štruktúry zŕn. Zvýšená teplota v procese praženia spôsobuje mnohé chemické reakcie, pri ktorých môžu vznikať nové zlúčeniny alebo môže dôjsť k degradácii zlúčenín v zelených zrnách. Keď začnú zelené zrná hnednúť, indikujeme prebiehajúce neenzymatické hnednutie tzv. Maillardovu reakciu. Zvyčajne tento proces začína pri teplote 150 °C. Maillardova reakcia predstavuje súbor chemických reakcií iniciovaných kondenzáciou neesenciálnej aminokyseliny s redukujúcim cukrom. Následne pokračuje sled na seba nadväzujúcich reakcií, pri ktorých sú produkované medzi produkty, vrátane veľmi reaktívnych karbonylových zlúčenín. Okrem senzoricke aktívnych zlúčenín, zodpovedných za zmenu sfarbenia a arómu zŕn, dochádza aj k tvorbe toxických zlúčenín (napr. akrylamid) [1].

Štúdie, ktoré sa zaoberali výskumom akrylamidu a jeho metabolitu – glycidamidu dokázali ich neurotoxické, genotoxické a karcinogénne účinky. V ľudskom organizme sa preukázal iba neurotoxický účinok akrylamidu, zatiaľ čo karcinogénny účinok bol preukázaný v štúdiách na zvieratách [2].

Analýza vzoriek nepraženej kávy, praženej kávy (170°C, 190°C, 205°C) a instantnej kávy prebehla pomocou vyspelej techniky povrchovej analýzy - hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov (Secondary Ions Mass Spectrometry, SIMS). Princíp metódy SIMS spočíva v atomárnom bombardovaní povrchu vzorky prostredníctvom primárnych iónov. Primárne ióny sú charakteristické vysokou hodnotou energie a schopnosťou prenášať svoju kinetickú energiu na zasiahnuté atómy. Primárne ióny sú fokusované na povrch vzorky, kde pri dopade dochádza ku generovaniu kolíznej kaskády. Následne dochádza k emisii atómov, molekúl a klastrov. Emitované častice sú prenášané na

hmotnostný spektrometer s vysokým elektrostatickým potenciálom. Odprášené častice v ionizovanej forme označujeme ako sekundárne ióny [3].

Pri výskume bol použitý roztok čistého akrylamidu a tenké vrstvy kávových zŕn, ktoré boli následne vložené na analýzu doToF-SIMS. VToF-SIMS prebiehalo atomárne bombardovanie primárnymi iónmi Bi⁺ pod prúdom 1pA. Ióny dosahovali energiu 25 keV. Extrakčná vzdialenosť bola nakalibrovaná na hodnotu 1,5mm. Pre komplexnú informáciu boli zaznamenané snímky vzoriek kávových zŕn a akrylamidu v pozitívnej aj v negatívnej polarite. Následne bolo z analyzovanej plochy 100x100 μm² vytvorené spektrum.

Výsledky a diskusia

Pomocou SIMS analýzy sme identifikovali jednotlivé píky čistého roztoku akrylamidu, na ktoré sme sa následne sústredili v kávových zrnách praženej a instantnej kávy. Charakteristické píky akrylamidu v pozitívnej polarite (44m.u., 72m.u., 94m.u.) sme identifikovali v instantnej káve a aj v instantnej bezkofeínovej káve. V pražených zrnkách kávy sme identifikovali iba jeden pík akrylamidu (94m.u.), ktorého intenzita bola v porovnaní s instantnými kávami rádovo nižšia. Charakteristické píky akrylamidu v negatívnej polarite (71m.u., 97 m.u., 161 m.u.) sme identifikovali v instantnej káve a v instantnej bezkofeínovej káve. V praženom kávovom zrne kávy sme identifikovali iba jeden pik akrylamidu (71m.u.). Po analýze kávových zŕn a akrylamidu sme zistili, že výskyt akrylamidu v kávových zrnách závisí od procesu praženia. Predpokladáme, že v pražiarni prebieha praženie precíznejšie, teda zrná sú pražené postupným zvyšovaním teploty, čo má za následok menšie množstvo akrylamidu v zrnách. Potvrdili sme aj výskum od Bagdonaite a Murkovic (2004), ktorí ukazujú, že so zvyšujúcim sa časom praženia zŕn pri vysokej teplote dochádza k zníženiu tvorby akrylamidu v kávových zrnách. [4]

Záver

Vo výskume sme sa zaoberali dôležitou organickou zlúčeninou akrylamidom, ktorý má negatívne účinky pre zdravie človeka. Za vznik akrylamidu je zodpovedná Maillardova reakcia, ktorá prebieha, keď dochádza k praženiu kávových zŕn. Pomocou významnej techniky povrchovej analýzy SIMS sme zaznamenali spektrá kávových zŕn a suchých fragmentov instantnej kávy v pozitívnej aj v negatívnej polarite. Zamerali sme sa na píky akrylamidu a potvrdili sme výskum Bagdonaite a Murkovic (2004), teda so zvyšujúcim sa časom praženia je možné znížiť obsah tvorby akrylamidu. Zrná, ktoré sú pražené pomaly a dlhšie vykazovali prítomnosť akrylamidu s výrazne nižšou intenzitou ako suché fragmenty instantných káv.

Pod'akovanie

Pod'akovanie patrí doc. RNDr. Monike Jerigovej, PhD. za odbornú pomoc pri meraní a veľmi ochotný prístup. Tento výskum mohol byť uskutočnený vďaka Medzinárodnému laserovému centru v Bratislave.

Literatúra

- [1] Horiuchi S., Taniguchi N., Hayase F., Kurata T., Osawa T. International Congress Series **2002**, 1245.
- [2] Sörgel F., Weissenbacher R., Kinzig-Schippers M., et al. Chemotherapy **2002**, 48, 267-274.
- [3] Aranyosiová M. ChemZi **2006**, 2, 52-53.
- [4] Bagdonaite, K., Murkovic, Czech J. Food Sci. **2004**, 22, 22-24.

ANALÝZA RUTÍNU V BIOMASE ARÓNIE ČIERNOPLODEJ (*ARONIA MELANOCARPA L.*)

Barbora Klimová, František Kreps

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

barb.klimova@gmail.com

Úvod

Práca sa venuje stanoveniu obsahu rutínu v jednotlivých častiach arónie čiernoplodej (*Aronia melanocarpa L.*): v šupkách, semenách, dužine, šťave, výliskoch a celých plodoch.

Arónia čiernoplodá (*Aronia melanocarpa L.*) je ker, ktorý pochádza zo severovýchodnej časti USA¹. Obsahuje množstvo biologicky aktívnych látok ako sú sacharidy, organické kyseliny, aminokyseliny, minerály, vitamíny, aromatické zlúčeniny a polyfenolové zlúčeniny. Arónia čiernoplodá vykazuje vysokú antioxidačnú aktivitu² práve vďaka obsahu polyfenolových zlúčenín, medzi ktoré patrí rutín¹. Rutín, rutinozid alebo kvercetín-3-rutinozid³, je flavonoid, ktorý sa vyskytuje v pohánke, jablkách, či citrusových plodoch⁴. Najmä vďaka antioxidačnej aktivite má rutín mnoho biologických účinkov, ako sú protizápalové, antimikrobiálne, protinádorové a antiastmatické účinky⁵.

Experimentálna časť

Experimentálna časť zahŕňa prípravu extraktov z arónie a stanovenie rutínu v jednotlivých extraktoch arónie čiernoplodej. Na prípravu vzoriek boli použité plody arónie čiernoplodej (*Aronia melanocarpa L.*), kultivar „Nero“, z Aronia Agro s.r.o., Slovensko. Pri extrakcii sme postupovali podľa autorov, ktorí využili pri extrakcii rôzne koncentrácie etanolu⁶ a stanovenie obsahu rutínu bolo inšpirované autorom, ktorý stanovil vo svojej publikácii obsah rutínu vo výliskoch z hrozna⁷.

Z plodov arónie sme si pripravili jednotlivé etanolové extrakty: zo šupiek, semien, dužiny, šťavy, výliskov a celých plodov. Extrakcia bola vykonaná 96 % etanolom v pomere 1:10 na trepačkách počas 2 hodín pri laboratórnej teplote. Obsah rutínu v jednotlivých extraktoch arónie čiernoplodej sme stanovili pomocou kvapalinovej chromatografie s obrátenými fázami (RP-HPLC) s MWD detektorom s nastaviteľnou vlnovou dĺžkou. Mobilná fáza pozostávala z vody a metanolu v pomere 60:40 s 0,1 % prídavkom kyseliny octovej.

Výsledky a diskusia

Výsledky ukazujú, že obsah rutínu v jednotlivých vzorkách arónie čiernoplodej (*Aronia melanocarpa L.*) bol rozmanitý. V semenách bol zastúpený najnižší obsah rutínu 0,41 g/kg rutínu. Približne rovnaký obsah rutínu bol v dužine a šťave, a to 0,77 g/kg a 0,73 g/kg rutínu. Najvyššia koncentrácia rutínu bola zaznamenaná v šupkách, ktoré obsahovali 2,71 g/kg rutínu. Vo výliskoch bola koncentrácia rutínu mierne nižšia, 2,44 g/kg rutínu. Celé plody arónie čiernoplodej obsahovali 1,43 g/kg rutínu. Zvýšený obsah rutínu v šupkách, výliskoch a plodoch mohol spôsobiť fakt, že flavonoidy majú ochranné účinky proti UV-žiareniu. Zachytávajú reaktívne formy kyslíka, čím zabraňujú oxidácii dôležitých biomolekúl⁸.

Naše výsledky sme porovnali s literatúrou a zistili, že obsah rutínu v plodoch arónie je rôzny. Cvetanović et al., (2018)⁹ stanovil obsah rutínu v plodoch arónie na 5,54 g/kg sušiny, pričom sa jedná o hodnotu podstatne vyššiu v porovnaní s našimi výsledkami. Denev et al., (2019)¹⁰ uvádza obsah rutínu v plodoch arónie vyšší, 7,8 g/kg sušiny.

Rozdiely, ktoré sme zaznamenali v porovnaní s našimi výsledkami môžu byť spôsobené predovšetkým rozdielnosťou použitých kultivarov. V našom prípade sa jedná o kultivar „Nero“, ktorý patrí k odrodám s vyšším obsahom fenolových zlúčenín v porovnaní s ostatnými kultivarmi¹¹. Obsah celkových fenolových zlúčenín môže byť ovplyvnený geografickým pôvodom, podmienkami pestovania, ale taktiež rastovou fázou rastliny, pričom najvyšší obsah je na konci vegetačného obdobia¹². Vplyv na obsah rutínu mohla mať extrakčná metóda, či rozpúšťadlo. Existuje viacero metód, ktorými môžeme stanoviť obsah rutínu v arónii čiernoplodej alebo iných rastlinách. Výsledky sú si nie vždy podobné a niektoré sú náchylné na interferenciu. K bohatším zdrojom rutínu v porovnaní s *Aronia melanocarpa* L. patrí *Fagopyrum esculentum* Moench L. s obsahom 21,26 g/kg a 31,069/kg, pričom rutín je v najväčšej miere zastúpený v kvetoch a listoch tejto rastliny¹³.

Záver

Obsah rutínu v jednotlivých etanolových extraktoch z arónie čiernoplodej (*Aronia melanocarpa* L.) nebol výrazne odlišný. Najbohatšími zdrojmi rutínu v našich vzorkách boli šupky, výlisky a celé plody arónie. Menej zastúpený bol rutín v šťave, dužine a semenách arónie. Faktorom ovplyvňujúcim výsledky bola aj vhodná voľba kultivaru „Nero“, ktorý má podstatne vyšší obsah fenolových zlúčenín ako iné kultivary. Arónia čiernoplodá (*Aronia melanocarpa* L.) síce nemá najvyššie zastúpenie rutínu, avšak predstavuje však cenný materiál, či už vďaka rutínu alebo obsahu iných fenolových zlúčenín. Je preto dôležité poznať jej chemické zloženie a odlišnosť zastúpenia jednotlivých významných zlúčenín v rámci jednotlivých kultivarov.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Slovenskou vedeckou grantovou agentúrou VEGA v rámci projektu VEGA 1/0012/19.

Literatúra

- (1) Jurikova, T.; Mlcek, J.; Skrovankova, S.; Sumczynski, D.; Sochor, J.; Hlavacova, I.; Snopek, L.; Orsavova, J. *Molecules*. **2017**, *22* (6), 944.
- (2) Jurendić, T.; Ščetar, M. *Antioxidants*. **2021**, *10* (7), 1052.
- (3) Agrawal, P. K.; Agrawal, C.; Blunden, G. *Nat. Prod. Commun.* **2021**, *16* (4).
- (4) Baldisserotto, A.; Vertuani, S.; Bino, A.; De Lucia, D.; Lampronti, I.; Milani, R.; Gambari, R.; Manfredini, S. *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23* (1), 264–271.
- (5) Gullón, B.; Lú-Chau, T. A.; Moreira, M. T.; Lema, J. M.; Eibes, G. *Trends Food Sci. Technol.* **2017**, *67*, 220–235.
- (6) Sharifuldin, M. M. A.; Ismail, Z.; Aisha, A. F. A.; Seow, E. K.; Beh, H. K. *Qual. Assur. Saf. Crops Foods*. **2016**, *8* (4), 617–622.
- (7) Fontana, A. R.; Antonioli, A.; Bottini, R. *Food Chem.* **2016**, *192*, 1–8.
- (8) Julkunen-Tiitto, R.; Nenadis, N.; Neugart, S.; Robson, M.; Agati, G.; Vepsäläinen, J.; Zipoli, G.; Nybakken, L.; Winkler, B.; Jansen, M. A. K. *Phytochem. Rev.* **2015**, *14* (2), 273–297.
- (9) Cvetanović, A.; Zengin, G.; Zeković, Z.; Švarc-Gajić, J.; Ražić, S.; Damjanović, A.; Mašković, P.; Mitić, M. *Food Chem. Toxicol.* **2018**, *121*, 458–466.
- (10) Denev, P.; Číž, M.; Kratchanova, M.; Blazheva, D. *Food Chem.* **2019**, *284*, 108–117.
- (11) Jakobek, L.; Drenjančević, M.; Jukić, V.; Šeruga, M. *Sci. Hortic. (Amsterdam, Neth.)*. **2012**, *147*, 56–63.

- (12)Bystricka, J.; Musilova, J.; Tomas, J.; Vollmannova, A.; Lachman, J.; Kavalcova, P. *Foods*. **2014**, *3* (4), 558–568.
- (13)Vollmannová, A.; Musilová, J.; Lidiková, J.; Árvay, J.; Šnirc, M.; Tóth, T.; Bojňanská, T.; Čičová, I.; Kreft, I.; Germ, M. *Plants*. **2021**, *10* (6), 1142.

Možnosti stanovenia a eliminácie aflatoxínu M₁ v mlieku

Šárka Kuczorová, Lukáš Kolarič, Peter Šimko

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Ústav
potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

s.kuczorova@gmail.com

Úvod

Mykotoxíny sú sekundárne metabolity produkované vláknitými hubami, pričom frekventovane kontaminujú potraviny a krmivá. Všeobecne sa odhaduje, že viac ako 25 % celosvetovej poľnohospodárskej produkcie je kontaminovaná s mykotoxínami nad limity stanovené EÚ a Codex Alimentarius [1]. Jeden z najviac nebezpečných mykotoxínov je aflatoxín B₁ (AFB₁), ktorý je produkovaný *Aspergillus flavus* a *Aspergillus parasiticus* v priebehu produkcie, zberu, skladovania a potravinového spracovania a organizácia US Food and Drug Administration (FDA) ho považuje za neodvratný kontaminant potravín s rôznymi závažnými vplyvmi na ľudské zdravie [1,2]. Po tom, čo je kontaminovaná potraviná/krmivo skonsumovaná, AFB₁ je metabolizovaný na aflatoxín M₁ (AFM₁) a následne môže byť extrahovaný do mliečnych žliaz ľudí alebo zvierat [1]. Z týchto dôvodov majú niektoré krajiny stanovené maximálne akceptované limity pre AFM₁ v mlieku, napr. FDA určilo limit 0,5 µg/kg v USA [3], zatiaľ čo limit v EÚ je 0,05 µg/kg pre potraviny pre dospelých a 0,025 µg/kg pre potraviny pre deti [4].

Rozšírený výskyt AFM₁ v mlieku a mliečnych výrobkoch znamená potrebu jeho monitorovania. Najbežnejšou medzinárodne uznanou oficiálnou metódou pre stanovenie obsahu AFM₁ v týchto výrobkoch je vysoko-účinná kvapalinová chromatografia s fluorescenčnou detekciou (HPLC-FLD). Podľa celosvetového systematického výskumu [5] sa zistilo, že priemerný obsah AFM₁ v surovom a pasterizovanom mlieku bol 0,057 a 0,085 µg/kg, zatiaľ čo najnižšie a najvyššie koncentrácie AFM₁ boli v pasterizovanom kozom a kravskom mlieku.

Z dôvodu zistenia prítomnosti AFM₁ v mlieku a mliečnych výrobkoch sa mnoho výskumov tiež venovalo metódam jeho eliminácie. Medzi najbežnejšie metódy patria fyzikálne metódy (tepelná dekompozícia, studená plazma, pulzné svetlo), chemické procedúry (aplikácia kyselín/zásad, ozonácia, amoniácia) a biologické degradácie (enzýmové degradácie, biotransformácia) [1]. Nevýhodami týchto metód je však nedostatočná eliminácia AFM₁, vplyv na maticu z dôvodu použitia vysoko reaktívnych a labilných zlúčenín, či významný vplyv na nutričné a organoleptické vlastnosti finálnych výrobkov [1]. Šimko a Kolarič [1] predstavili doteraz neopísanú metódu eliminácie AFM₁ v mlieku použitím β-cyklodextrínu (β-CD). Nakoľko β-CD je všeobecne uznaný ako bezpečný pre použitie v potravinách a jeho aplikácia neovplyvňuje iné nutričné vlastnosti potraviny, tak tento prístup by mohol byť jedným zo zmysluplných krokov znižovania AFM₁ v mlieku.

Experimentálna časť

Pri vývoji HPLC-FLD metódy pre stanovenie obsahu AFM₁ sa najprv sledovali rôzne podmienky stanovenia štandardu AFM₁ v acetonitrile (0,5 µg/ml), ako výber mobilnej fázy, stacionárnej fázy, teploty kolóny a exitačnej a emisnej vlnovej dĺžky). Po optimalizácii týchto parametrov sa pripravili kalibračné roztoky AFM₁ v mobilnej fáze a vyhodnotila sa kalibračná závislosť. Merania prebiehali pomocou kvapalinového systému HPLC 1260 Infinity (Agilent

Technologies, USA), ktorý obsahoval FLD detektor. Pri analýze možnosti eliminácie AFM₁ v surovom mlieku pomocou β -CD sa použili 4 vzorky nehomogenizovaného mlieka s obsahom tuku 3,7 % (1. Starý otec, 2. Holstein, 3. vzorka z mliekomatu, 4. Moja Kravička). Do každej vzorky sa pridal prídavok štandardu AFM₁ v koncentrácii 0,075 μ g/kg a následne sa spracovali s β -CD podľa Šimka a Kolariča [1]. Stanovenie výsledného obsahu AFM₁ zabezpečila firma Eurofins Food Testing Slovakia Ltd.

Výsledky a diskusia

Pre úspešnú separáciu a stanovenie AFM₁ sa použila kolóna so stacionárnou fázou C₁₈. Pri optimalizácii mobilnej fázy sa sledovali rôzne rozpúšťadlá (deionizovaná voda, metanol, acetonitril), pričom najlepšie výsledky sa docielili zmesou deionizovaná voda:acetonitril v pomere 70:30 (v/v). Väčšina iných štúdií používa práve zmes všetkých troch rozpúšťadiel, napr. Bellio a kol. [6] zmes voda:acetonitril:metanol 65:15:20, pričom oficiálna metóda AOAC official method 2008.08 využíva pomer 68:24:8. Meranie tiež prebiehalo pri excitačnej a emisnej vlnovej dĺžke podľa oficiálnej metódy (360 a 440 nm). Vyhodnotenie kalibračnej krivky dokázalo dobrú linearitu metódy.

V rámci eliminácie AFM₁ sa ukázalo, že zo vzoriek nehomogenizovaného mlieka sa odstránilo v priemere 24 % pridaného obsahu AFM₁. Je to menšia hodnota, ako je uvedená v predchádzajúcej práci (39,1 %) [1], avšak sa potvrdilo, že daná metóda by mohla byť účinným nástrojom pre elimináciu tohto mykotoxínu z mlieka, je nutná ale ďalšia optimalizácia postupu.

Záver

Výsledky práce potvrdili dobrú možnosť stanovenia AFM₁ pomocou metódy HPLC-FLD. Zároveň sa zistilo, že po optimalizácii podmienok opracovania mlieka s β -CD, by mohla táto procedúra slúžiť pre prevenciu rizika konzumácie aflatoxínov a zvýšiť tak bezpečnosť mlieka a mliečnych výrobkov.

PodĎakovanie

Táto práca sa uskutočnila s podporou Operačného programu integrovanej infraštruktúry v rámci projektu: Dopytovo-orientovaný výskum pre udržateľné a inovatívne potraviny Drive4SIFood 313011V336 spolufinancovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja ako aj projektu APVV-18-0061. Autori tiež ďakujú spoločnosti Eurofins Food Testing Slovakia za stanovenie obsahu AFM₁.

Literatúra

- [1] Šimko, P.; Kolarič, L., *Toxins* **2022**, 14, 379.
- [2] Williams, J.H.; Phillips, T.D.; Jolly, P.E.; Stiles, J.K.; Jolly, C.M.; Aggarwal, D., *Am. J. Clin. Nutr.* **2004**, 80, 1106-1122.
- [3] Turna, N.S.; Wu, F., *Trends Food Sci. Technol.* **2021**, 110, 183-192.
- [4] Commission Regulation (EC) No. 165/2010, *Off. J. Eur. Union* **2010**, 50, 8-12.
- [5] Mollayusefian, I.; Ranaei, V.; Pilevar, Z.; Cabral-Pinto, M.M.; Rostami, A.; Nematollahi, A.; Khedher, K.M.; Thai, V.N.; Fakhri, Y.; Khaneghah, A.M., *Trends Food Sci. Technol.* **2021**, 115, 22-30.
- [6] Bellio, A.; Bianchi, D.M.; Gramaglia, M.; Loria, A.; Nucera, D.; Gallina, S.; Gili, M.; Decastelli, L., *Toxins* **2016**, 8, 57.

Vplyv povrchovo aktívnych látok na obsah polyfenolov v extraktoch ríbezle čiernej (*Ribes nigrum*)

Lenka Lindtnerová, František Kreps

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

lindtnerova.lenka@gmail.com

Úvod

Práca sa venuje inovatívnejmu spôsobu extrakcie polyfenolov s využitím povrchovo aktívnych látok (PAL). Predmetom práce bolo zistiť, či prídavky rôznych typov PAL pomáhajú zvýšiť výtťažok a obsah polyfenolov v extraktoch ríbezle čiernej (*Ribes nigrum*). Čierne ríbezle sú guľaté jedlé bobule, ktoré môžu dorásť do priemeru asi 1 cm¹. Ríbezle čierne sú bohatý zdroj polyfenolov, o ktoré je za posledné roky čoraz väčší záujem. Hlavným dôvodom sú ich antioxidantné vlastnosti a možná úloha v prevencii ochorení spojených s oxidačným stresom².

Podľa údajov z literatúry je celkový obsah polyfenolov v šťave z čiernych ríbezlí 580 mg ekvivalentov kyseliny gallovej (GAE) na 100 ml³.

Experimentálna časť

Experimentálna časť práce sa skladala z 3 častí a to príprava extraktov, stanovenie celkového obsahu polyfenolov a stanovenie antioxidantnej aktivity. Skúmanou vzorkou bol prírodný materiál Ríbezle čierne (mrazené, výrobca VIKING FROST s.r.o., krajina pôvodu: Poľsko).

V experimentálnej časti práce boli najprv pripravené extrakty z ríbezlí spolu s prídavkami PAL (laurylsíran sodný - SLS, Tween 85 a stearamidopropyl dimetylamín laktátu - SDL). Mrazené ríbezle boli zhomogenizované a vysušené v sušiarňi, následne rozdrvené na jemný prášok. Vzorky boli pripravené z 5 g ríbežľového prášku, ktorý sa maceroval 2 hodiny v 70 % vodnom roztoku etanolu a pridal sa 5 % prídavok PAL vzhľadom na objem rozpúšťadla. Vzorky boli prefiltrované a odparené do sucha. Tento postup bol použitý na základe štúdie Cortés-Rojasa a kol. (2015)⁴.

Druhá časť bola zameraná na stanovenie celkového obsahu polyfenolov vo vzorkách. Boli pripravené zásobné roztoky kyseliny gallovej (c=1mg/ml) a 20 % roztok uhličitanu sodného. Následne boli do skúmaviek pripravené kalibračné roztoky, blank a nariedené vzorky. Skúmavky sa premiešali, uzavreli a nechali stáť 2 hodiny. Po uplynutí času boli vzorky merané na BIOTEK Reader pri vlnovej dĺžke 765 nm.

Tretia časť bolo stanovenie antioxidantnej aktivity. Boli pripravené zásobné roztoky oba s koncentráciou 1mg/10ml - DPPH (radikál) v etanole a Trolox (antioxidant) v etanole. Zo zásobného roztoku Troloxu boli nariedené kalibračné roztoky v koncentrácii 20 – 75 μmol/l. Vzorky boli taktiež riedené v etanole v pomere 1:1. Vzorky boli dávkované na mikroplošnicu a boli zmerané na BIOTEK Reader pri vlnovej dĺžke 517 nm.

Výsledky a diskusia

Najvyšší výtťažok extrakcie mal extrakt s prídavkom SLS (91 %), nasledoval extrakt s prídavkom Tween 85 (80 %) a s SDL (74 %). Najnižší výtťažok mala vzorka bez prídavku tenzidu

(68 %). Takže pridaním PAL sa výtťažok zvýšil. Podľa Gümüş Yilmaz (2019)⁵ sú tiež viditeľné pozitívne účinky na zvyšovanie výtťažnosti po pridaní PAL.

Následne bol pre tieto štyri vzorky stanovený celkový obsah polyfenolov. Najvyšší obsah polyfenolov bol stanovený pre vzorku s prídavkom SLS ($20,3 \pm 0,1$ mg GAE/g) a následne s SDL ($20,0 \pm 0,9$ mg GAE/g). Vzorka s prídavkom Tween 85 mala porovnateľný obsah polyfenolov ako vzorka bez prídavku tenzidu. Na základe týchto údajov je možné skonštatovať, že tenzid Tween 85, ktorý je neiónový surfaktant, nezvýšil, ale ani neznižil obsah polyfenolov vo vzorke. Najlepšie zvýšili obsah polyfenolov prídavky SLS (aniónový tenzid) a SDL (katiónový tenzid). Z toho vyplýva, že iónové tenzidy poskytli vyšší obsah polyfenolov ako vzorka s prídavkom neiónového tenzidu. Pre porovnanie podľa Tabart et al. (2012)⁶ je obsah polyfenolov v extraktoch z ríbezle čiernej $21,25 \pm 8,0$ mg GAE/g.

Najvyššiu antioxidantnú aktivitu sme stanovili pre vzorku s prídavkom SDL $38,8 \pm 0,2$ mg TE/g. Extrakty s prídavkom PAL majú hodnoty v rozmedzí $37,3$ mg TE/g až $38,8$ mg TE/g. Na rozdiel od TPC (celkový obsah polyfenolov) pri antioxidantnej aktivite sa prejavil prídavok všetkých PAL, antioxidantná aktivita vzoriek s PAL je asi dvakrát väčšia ako bez prídavku PAL. Z toho vyplýva, že vo vzorkách sa nachádzajú aj iné antioxidantne aktívne látky, ako len polyfenoly. Pre porovnanie podľa Tabart et al. (2012)⁶ obsahuje extrakt čiernych ríbezlí $25,0$ mg TE/g - čistý extrakt, bez prídavkov.

Záver

Na záver je možné skonštatovať, že povrchovo aktívne látky zvýšili výtťažnosť extrakcie. Takisto sa dosiahol vyšší obsah polyfenolov vo vzorkách s prídavkom iónových PAL, avšak zo stanovenia celkovej antioxidantnej aktivity sa zistilo, že pre vzorky s prídavkami tenzidov boli tieto hodnoty výrazne vyššie nie len v porovnaní so vzorkou bez prídavku surfaktantu, ale i voči získaným hodnotám pre TPC. Znamená to, že vo vzorkách sa môžu nachádzať aj iné antioxidantne aktívne látky, ako len polyfenoly.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Slovenskou vedeckou grantovou agentúrou VEGA v rámci projektu VEGA 1/0012/19.

Literatúra

- (1) Cao, L.; Park, Y.; Lee, S.; Kim, D.-O. *Appl. Sci.* **2021**, 11 (4), 1863.
- (2) Manach, C.; Scalbert, A.; Morand, C.; Rémésy, C.; Jiménez, L. *Am. J. Clin. Nutr.* **2004**, 79 (5), 727–747.
- (3) Laczkó-Zöld, E.; Komlósi, A.; Ülkei, T.; Fogarasi, E.; Croitoru, M.; Fülöp, I.; Domokos, E.; Ștefănescu, R.; Varga, E. *Acta Biol. Hung.* **2018**, 69 (2), 156–169.
- (4) Cortés-Rojas, D. F.; Souza, C. R. F.; Oliveira, W. P. *Sep. Sci. Technol. (Philadelphia, PA, U. S.)*. **2015**, 50 (2), 207–213.
- (5) Gümüş Yilmaz, G.; Gómez Pinchetti, J. L.; Cifuentes, A.; Herrero, M.; Ibáñez, E. *Anal. Lett.* **2019**, 52 (17), 2724–2740.
- (6) Tabart, J.; Franck, T.; Kevers, C.; Pincemail, J.; Seriteyn, D.; Defraigne, J.-O.; Dommès, J. *Food Chem.* **2012**, 131 (4), 1116–1122.

VPLYV VÝŽIVY NA ZDRAVOTNÝ STAV KOŽE

Kristína Jarábková, Aneta Toronyi, Jarmila Hojerová

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

jarabkova.kika@gmail.com

Úvod

V súčasnosti stúpa záujem o zmenu stravovacích návykov a životného štýlu. Ľudia si uvedomujú dôležitosť vyváženej a pestrej stravy nielen pre vnútorné zdravie ale aj zdravý vzhľad pokožky. Ľudská koža dokáže odhaliť nedostatočný príjem niektorých živín, napríklad dôsledkom rôznych radikálnych diét, škodlivé látky exponujúce človeka z vnútra i z vonka, ale i látky, na ktoré je organizmus intolerantný. V posledných rokoch sa zvyšuje počet štúdií zameraných na výskum v súvislosti so stravou ako vhodnou prevenciou kožných ochorení alebo stravou ako možnou metódou v boji s už vzniknutými kožnými ochoreniami [1,2].

Vo všeobecnosti sú potraviny komplexnou kombináciou mnohých zložiek, ktoré môžeme rozdeliť na živiny (mikroživiny a makroživiny) a neživiny (užitočné, neužitočné a škodlivé). Medzi mikroživiny (mikronutrienty) patria vitamíny a minerály, ktoré sú potrebné pre správne metabolické funkcie. Makroživiny (makronutrienty) zahŕňajú sacharidy, bielkoviny a tuky, ktorých podjednotky slúžia ako stavebné kamene bunkových štruktúr a ako významný energetický zdroj. Medzi nenutričné zložky (neživiny) radíme vlákninu, niektoré polyfenolové zlúčeniny, potravinárske prídavné a konzervačné látky ale aj xenobiotiká [3].

V snahe predísť kožným problémom ľudia často siahajú po eliminačných diétach. Cieľom eliminačnej diéty je vylúčiť z jedálneho režimu určité typy potravín. V skutočnosti vylúčením istých zložiek stravy môže v organizme nastať deficit vitamínov, minerálnych látok či iných, pre telo nevyhnutných súčastí stravy. Dôsledkom môžu byť kozmetické alebo až chorobné zmeny na pokožke [4].

Konzumácia určitých špecifických potravín a potravinových produktov môže vyvolať nežiaduce reakcie organizmu. Od menej závažných gastrointestinálnych a dermatologických prejavov až po život ohrozujúci anafylaktický šok. Na základe pôvodu sú tieto nežiaduce reakcie rozdelené do dvoch skupín, na imunitne sprostredkované reakcie – potravinové alergie a neimunitne sprostredkované reakcie – potravinové intolerancie. Medzi najviac rozšírené dermatologické prejavy patria opuchy, vyrážky, urtikária alebo červené svrbivé škvrny [5,6].

Experimentálna časť

Cieľom bakalárskej práce bolo zhodnotiť vplyv výživy na zdravie kože človeka so špeciálnym zameraním na štyri kožné ochorenia. V prvej časti som sa venovala jednotlivým zložkám stravy, ich vplyvu na vzhľad pokožky a zdravie celej kože a možnostiam diétnych opatrení. Diskutované sú taktiež nežiaduce prejavy potravinovej alergie, potravinovej intolerancie a možnosti predchádzania týchto stavov. V druhej časti som sa zamerala na štyri kožné zápalové ochorenia (psoriáza, rosacea, atopická dermatitída a kontaktná dermatitída), ich možné spúšťače, rizikové faktory ochorení a diétnu opatrenia so zámerom zlepšenia ich prejavov. V tretej časti som zostavila, rozdistribuovala a vyhodnotila dotazníkový prieskum zameraný na získanie poznatkov o povedomí respondentov týkajúcich sa vplyvu výživy na zdravotný stav kože.

Výsledky a diskusia

Dotazníkový prieskum obsahoval 21 otázok – uzatvorené s možnosťou výberu odpovede a otvorené otázky, kde mal respondent možnosť dopísať vlastnú odpoveď. Dotazník vyplnilo 70 respondentov (z toho 66 % žien). Až 90 % respondentov považuje výživu za faktor veľmi ovplyvňujúci zdravotný stav kože. Prekvapujúce bolo zistenie, že ani jeden z respondentov neuviedol ryby ako významný zdroj potravinovej intolerancie a taktiež iba 24 % z respondentov vedelo, že ani jedno zo spomínaných kožných ochorení, nepatrí medzi prenosné ochorenia. Preukázané bolo, že účinkom istých látok (kapsaicín alebo cinnamaldehyd) obsiahnutých v potravinách sa môžu aktivovať kanály prechodného receptorového potenciálu, čím dochádza k zvýšenému prietoku krvi kožou, ktorý sa prejaví sčervenaním a pálením, čo vedie k zhoršeniu zdravotného stavu kože postihnutej rosaeou [7]. V istej štúdiu zameranej na citlivosť pacientov so psoriázou na určité potraviny sa zistilo, že najväčšiu citlivosť vykazovali na kravské mlieko, hovädzie mäso alebo celé vajcia. Po vylúčení týchto potravín po dobu 1 mesiaca došlo k výraznému zlepšeniu stavu, k regresii svrbenia a zníženému olupovaniu v ložiskách [8]. Vzťah medzi zdravím kože a stravou je preukázateľný, no ostáva aj naďalej predmetom štúdií.

Záver

Väčšina respondentov síce považuje výživu za faktor veľmi ovplyvňujúci zdravotný stav kože, ale z výsledkov prieskumu vyplynulo, že spotrebiteľské povedomie o pojednávaných ochoreniach a vhodnej výžive nie je stále dostatočné. Prekážok pri zmene životného štýlu a adekvátnom stravovaní je viacero. V prvom rade je to rýchla doba, v ktorej žijeme. V druhom rade je to nedostatočná osвета z odborných prameňov, takže nepoučení spotrebiteľia čerpajú informácie z dostupných zdrojov rôznej vierohodnosti a pravdivosti.

Literatúra

- [1] Michalak, M.; Pierzak, M.; Kręcisz, B.; Suliga, E. *Nutrients* **2021**, *13* (1), 203. [2] Katta, R.; Kramer, M. J. *Skin Ther. Lett.* **2018**, *23* (1), 1–5.
- [3] Chen, Y.; Michalak, M.; Agellon, L. B. *Yale J. Biol. Med.* **2018**, *91* (2), 95.
- [4] Rocha, J. P.; Laster, J.; Parag, B.; Shah, N. U. *Curr. Nutr. Rep.* **2019**, *8* (4), 374–381.
- [5] Walter, A.; Seegräber, M.; Wollenberg, A. *Clin. Rev. Allergy Immunol.* **2019**, *56* (1), 19–31.
- [6] Muthukumar, J.; Selvasekaran, P.; Lokanadham, M.; Chidambaram, R. *Food Res. Int.* **2020**, *138*, 109780.
- [7] Weiss, E.; Katta, R. *Dermatol. Pract. Concept.* **2017**, *7* (4), 31.
- [8] Barilo, A. A.; Smirnova, S. V. *Vopr. Pitan. Probl. Nutr.* **2020**, *89* (1), 60–68.

RASTLINNÉ NÁHRADY Mlieka

Bruno Sagan, Zlatica Kohajdová Tatiana Holkovičová

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 8123 37 Bratislava*

saganbruno@gmail.com

Jedným z najnovších trendov v oblasti výživy je, že časť spotrebiteľov konzumuje čoraz viac rastlinnej stravy na úkor živočíšnych produktov. Príjem mäsa, mlieka, vajec a iných živočíšnych produktov nahrádzajú produktmi z orechov, obilnín, pseudoobilnín, strukovín, zeleniny a ovocia. Môže za tým stáť viacero faktorov, napríklad etické záležitosti, alergie a intolerancie voči zložkám živočíšnej stravy, celková snaha o konzumáciu stravy prospešnejšej pre zdravie, ale aj environmentálne povedomie a snaha o znižovanie uhlíkovej stopy. [1,5]. Nie je tomu inak ani v prípade mlieka, ktoré sa nahrádza inými nápojmi vyrobenými zo surovín rastlinného pôvodu [1]. V oblastiach sveta, kde nie sú mliečne výrobky dostupné sa javia rastlinné nápoje ako dobrý zdroj živín [2]. V rozvinutých krajinách sa často náhrady mlieka na rastlinnej báze používajú okrem priamej konzumácie aj ako ingrediencie na prípravu jedál [10,11].

Rastlinné náhrady mlieka sú po fyzikálno-chemickej stránke vodné extrakty suchých plodov niektorých rastlín, ktoré sa niektorými svojimi vlastnosťami, najmä vzhľadom, podobajú na mlieko [7,10]. Mlieko a jeho rastlinné alternatívy majú mliečno biely vzhľad vďaka rozptylu svetla v koloidnom roztoku kvapiek lipidov, proteínov a iných častíc [9]. Suché semená rastlín sú vhodné na výrobu rastlinných náhrad mlieka práve kvôli ich obsahu lipidov, ktoré sa v nich navyše vyskytujú vo forme olejových teliesok, ktoré pozostávajú, podobne ako v živočíšnom mlieku, z jadra triacylglycerolov a bielkovinového obalu [8].

Na výrobu rastlinných nápojov sa používajú obilniny (ovos, ryža, kukurica, špalda, kamut), strukoviny (sója, lupina, vlna, šošovica), orechy (mandle, lieskovec, kokos, kešu, vlašské orechy, para orechy, pistácie, borovicové semená), olejniný (sezam, ľan, konope, slnečnica), pseudoobilniny (amarant, teff, quinoa) a iné [1,6,7,9,10,11]. Najbežnejšie z uvedených sú nápoje mandľové, sójové, kokosové a ryžové [12]. Typický technologický proces výroby rastlinných nápojov pozostáva z nasledovných krokov: príprava surovín, máčanie, mletie, extrakcia, filtrácia, formulácia, homogenizácia, sterilizácia a balenie [1].

Rastlinné náhrady mlieka obsahujú rôzne množstvo jednotlivých nutričov, pričom ich obsah závisí od druhu nápoja a postupu výroby vrátane obohacovania nápojov o živiny alebo použitia prídavných látok [7]. Mlieko je pre človeka prirodzeným zdrojom nutričov, z ktorých sú najvýznamnejšie bielkoviny a vápnik. Na druhej strane, rastlinné bielkoviny väčšinou nie sú vo výžive dostačujúce z hľadiska obsahu esenciálnych aminokyselín. Rastlinné náhrady mlieka taktiež neobsahujú dostatočné množstvo vápnika, a v niektorých prípadoch obsahujú látky, ktoré bránia jeho vstrebávaniu [1]. Ak spotrebiteľ nahradí vo svojej výžive mlieko rastlinnou alternatívou, mal by byť poučený o rozdieloch v ich výživových hodnotách. Rastlinné nápoje by nemali byť vnímané ako plnohodnotné náhrady živočíšneho mlieka, najmä ak ich konzumujú deti a dospelí. Nedostatok nutričov v rastlinných nápojoch je teda potrebné vykompenzovať v iných zložkách stravy, aby sa predišlo podvýžive [7,3]. Medzi výhody konzumácie rastlinných nápojov patrí ich obsah nenasýtených mastných kyselín, fytoosterolov a tiež to, že niektoré druhy sú na rozdiel od mlieka hypoalergénne (najmä ryžový a kokosový nápoj) [4,10,11].

Rastlinné náhrady mlieka sú významnou položkou stravy veľkej skupiny moderných konzumentov [7]. Len málo týchto produktov sa však v súčasnej podobe vyrovná z výživového a senzorického hľadiska živočíšnemu mlieku, preto je dôležité venovať rastlinným náhradám mlieka patričnú pozornosť v oblasti vedy, výskumu a osvetu.

PodĎakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci projektu VEGA č. 1/0583/20 a Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Dopytovo-orientovaný výskum pre udržateľné a inovatívne potraviny, Drive4SIFood 313011V336, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] Aydar, E. F. – Tutuncu, S. – Ozcelik, B. J. *Funct. Foods* **2020**, 70, 103975
- [2] Castillo, P. M. M. – Ligardo, Y. A. M. – González, L. *Rev. Fac. Nac. Agron. (Medellin, Colomb.)* **2015**, 68, 7487-7496
- [3] Chalupa-Krebsdak, S. – Long, C. J. – Bohrer, B. M. *Int. Dairy J.* **2018**, 87, 84-92
- [4] Decloedt, A. I. – Van Landschoon, A. – Watson, H. – Vanderputten, D. – Vanhaecke, L. *Nutrients* **2018**, 10, 21 - 49
- [5] Karimidastjerd, A. – Kilic-Akyilmaz, M. *Food Bioprod. Process.* **2021**, 125, 161-169
- [6] Lee, S. – Rhee, C., *Food Hydrocoll.* **2003**, 17, 379-385
- [7] Mäkinen, O. E. - Wanhalinna, V. - Zannini, E. - Arendt, E. K., *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2016**, 56, 339-349
- [8] McClements, D. J. – Newman, E. – McClements, I. F. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2019**, 18, 2047-2067
- [9] McClements, D. J. *Foods* **2020**, 9, 421
- [10] Sethi, S. – Tyagi, S. K. – Anurag, R. K. *J. Food Sci. Technol. (New Delhi, India)*, **2016**, 53, 3408-3423
- [11] Silva, A. R. A. – Silva, M. M. N. – Ribeiro, B. D. *Food Res. Int.* **2020**, 131, 108972
- [12] Vanga, S. K. – Raghavan, V. J. *Food Sci. Technol.* **2018**, 55, 10-20

Riadenie procesov podporené informačnými technológiami

Optimalizácia obmedzení MPC regulátora

Bc. Jozef Vargan

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

xvarganj@stuba.sk

Cieľom APC (Advanced Process Control) je riadenie procesu do optimálneho pracovného bodu. Optimálny pracovný bod môže APC dosiahnuť len vtedy, ak má nastavené správne limity a stupne voľnosti. Nedosiahnutie optimálneho pracovného bodu má za následok ušlý zisk.

Úlohou práce je pokračovať vo vývoji nástroja (1), ktorý bude analyzovať dosiahnuteľnosť optimálneho pracovného bodu v APC na vybranej prevádzke v Slovnafte. Na základe analýzy bude generovať upozornenia/odporúčané postupy pre operátorov počas nasadenia v prevádzke, čím sa zefektívni a zároveň uľahčí monitoring a práca s APC, rovnako tak sa aj zvýši bezpečnosť riadenia na prevádzke.

Literatúra

- 1 Puk, J. *MPC Controller Tuning*; Bratislava, 2022.

Identifikácia vstupno-výstupných modelov založená na dátach

Bc. Martina Bujdaková

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave, Radlinského 9,812 37
Bratislava
xbujdakovam @stuba.sk*

V procesnom priemysle často nastáva situácia, keď je vytvorenie matematického modelu riadeného procesu časovo a finančne náročné. V týchto prípadoch sa ako veľmi efektívne náhrady matematického modelu používajú približné vstupno-výstupné modely.

V tejto práci sa zameriavame na identifikáciu depropanizačnej jednotky, ktorá je časťou fluidného katalytického krakovania v spoločnosti Slovnaft, a.s v Bratislave. Od priemyselného partnera máme k dispozícii historické dáta z dvoch rokov prevádzky depropanizačnej jednotky. Dáta obsahujú merania z veličín, akými sú teplota na hlave a etážach kolóny, či prietok násteku alebo refluxného prietoku.

Prvým krokom identifikácie je predspracovanie dát, ktoré zahŕňa detekciu odľahlých hodnôt, tzn. outlierov. Odľahlé hodnoty sú údaje, ktoré sa nezhodujú s ostatnými časťami údajov, a to najmä v dôsledku poruchy snímača alebo náhle a krátke výkyvy procesu. [1] Na detekciu outlierov využívame štatistické metódy. Vyčistené dáta je možno ďalej používať na identifikáciu systému. V našej práci sme sa zamerali najmä na varák depropanizéra. Hlavným cieľom je vhodným prístupom identifikácie nájsť model, ktorý by dostatočne opisoval napríklad vzťah medzi prietokom ohrevného média a tepelným príkonom vo varáku. Pomocou získaného vzťahu by napríklad bolo možné v reálnom čase zaznamenať zanášanie varáka a predísť závažným výkyvom či výpadkom vo výrobe.

Literatúra

- [1] Tangirala, A.K. Principles of System Identification: Theory and Practice (1st ed.). CRC Press. 2015.

NÁVRH INFERENČNÝCH SENZOROV PRE LABORATÓRNU DESTILAČNÚ KOLÓNU

Bc. Tímea Mészárosová

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

xmeszarosvat@stuba.sk

Efektívnosť riadenia destilačných kolón je závislá od kvality monitorovania správania procesu (napr. detekcia ustáleného stavu), či rôznych ťažko-merateľných veličín (napr. koncentrácia produktov). V priemysle sa na monitorovanie týchto veličín používajú inferenčné senzory, ktoré využívajú merania z iných ľahko-merateľných veličín (napr. teploty, tlaky, prietoky). Výhodou inferenčných senzorov je aj pomerne jednoduchý návrh a transparentnosť ich štruktúry. Cieľom tejto práce je návrh inferenčných senzorov pre laboratórnu destilačnú kolónu Armfield UOP3CC. Úlohou navrhovaných inferenčných senzorov je indikovať koncentráciu produktov ako aj ustáleného stavu v kolóne.

Správnosť indikácie ustáleného stavu v experimentálnych dátach predstavuje kľúčovú procesnú veličinu. Umožňuje lepšie spoznanie daného procesu a následný návrh riadenia, ktoré zabezpečí požadované zloženie produktov. Indikácia ustáleného stavu je však problematická, či už v laboratórnych alebo v priemyselných podmienkach. Vzhľadom na množstvo veličín, je zvyčajne ťažké tento stav odhadnúť s požadovanou presnosťou. Často sú dostupné merania zanesené šumom, resp. ovplyvnené koreláciou (vzájomnou závislosťou), dôsledkom čoho operátor nedokáže určiť, či k želanému ustálenému stavu už došlo alebo sú niektoré veličiny ešte stále v prechodovom režime.

Základom návrhu inferenčných senzorov je vytváranie matematických modelov, ktoré určia vzťah medzi vstupnými a výstupnými veličinami. Pri návrhu modelov pre koncentráciu produktov používame známe a populárne regresné metódy, ako obyčajnú metódu najmenších štvorcov OLS („Ordinary Least Squares“) alebo LASSO („Least Absolute Shrinkage and Selection Operator“). Pri porovnávaní jednotlivých metód sú navrhnuté inferenčné senzory implementované do riadiacej schémy. Návrh senzorov sa uskutočnil na základe dát z experimentov vykonaných na laboratórnom zariadení. Na naladenie indikátora ustáleného stavu sa použije krížová validácia na základe ustálených stavov dosiahnutých v predchádzajúcich laboratórnych experimentoch. Metóda nám umožňuje predpovedať ustálený stav vďaka rozdeleniu dát na tréningovú a testovaciu sadu. Po odhadnutí výstupných veličín sa určí absolútna chyba testovacej množiny a následne je možné vyhodnotiť presnosť modelu. Na filtrovanie experimentálnych dát (prítomný šum) sa používa dolnopriepustný filter typu FIR (Finite Impulse Response). Daný filter uvažuje diskretnú prenosovú funkciu prvého rádu, ktorá bola naladená zvlášť pre každú filtrovanú veličinu, podľa potreby.

Počas tejto práce sme otestovali rôzne metódy návrhu inferenčných senzorov. Overili sme ich spoľahlivosť a následne na základe dosiahnutých výsledkov sme vybrali metódu, ktorá vykazovala najlepšie výsledky pri testovaní daných senzorov. Takýto postup návrhu inferenčných senzorov je možné aplikovať aj na iné procesy a týmto spôsobom zefektívniť kvalitu riadenia týchto procesov.

Literatúra

- [1] King, M. *Process Control*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, West Sussex, U.K., 2011.
- [2] Mojto, M.; Lubišský, K.; Fikar, M.; Paulen, R. Data-Based Design Of Inferential Sensors For Petrochemical Industry. *Computers & Chemical Engineering*, 2021, 153, 107437.

- [3] Orłowski, P. Linear Parameter Varying, Finite Impulse Response Filter Design With Application To Reducing Rise-Time For Rapid Signal Changes. *IFAC Proceedings Volumes*, **2009**, *42*, 115-119.

Návrh systému automatického pristávania bezpilotného vírniku

Dominik Beňo

Katedra řídicí techniky, Fakulta elektrotechnická, České vysoké učení technické v Praze, Česká republika

benodomi@fel.cvut.cz

Úvod

Pre potreby projektu CRREAT je vyvíjaný vírnik TF-G2. Vírnik lieta na princípe autorotácie, kde prúdajúci vzduch roztáča rotor a následne je generovaný vztlak [1]. Z fyzikálnej podstaty mechaniky letu je vírnik vhodný na let v okolí búrok a prostredí, kde vietor prudko mení smer. Nevýhodou vírniku je jeho nedostatočné rozšírenie a teda absencia riadiacich algoritmov pre vírnik v autopilotoch, ako je napr. PX4. Táto práca sa zaoberá návrhom riadiacich slučiek pre potreby automatického pristávania vírniku TF-G2 a vytvorením komunikačného prostriedku medzi prostredím MATLAB/Simulink a leteckým simulátorom FlightGear obsahujúcim letový model vírniku.

Simulačný nástroj

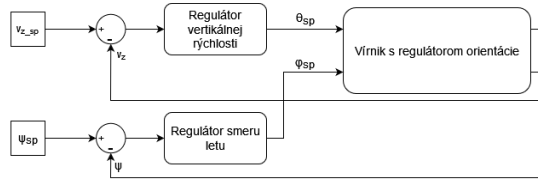
Model dynamiky letu vírniku je implementovaný v leteckom simulátore FlightGear. Návrh regulačných slučiek prebieha v prostredí MATLAB/Simulink. Preto bol navrhnutý komunikačný prostriedok, ktorý pomocou UDP protokolu preposiela dáta medzi použitými nástrojmi. Zo Simulink-u sú preposielané signály pre riadiace prvky vírniku (motor, smerovka, pozdĺžny a bočný náklon rotoru). Dáta posielané do Simulink-u sú stavy vírniku a veličiny potrebné pre návrh riadiacich slučiek. Komunikačný prostriedok je realizovaný ako subsystém v Simulink-u a nie je potrebné spúšťať iný program než FlightGear, ktorý musí byť nakonfigurovaný na komunikáciu cez UDP.

Návrh systému pristávania

Vírnik na riadenie letu momentálne používa autopilot PX4, ktorý priamo nepodporuje platformu vírniku. Preto sú použité regulačné slučky pre lietadlo s pevným krídlom. V rámci systému automatického pristávania je ako vnútorná slučka použitý regulátor orientácie z PX4 [2]. Nad ňu sú implementované nadradené slučky nastavujúce požadované hodnoty náklonov vírniku θ_{sp} , φ_{sp} . Pristávanie je rozdelené na dve nezávislé časti, a to priblíženie a samotný pristávací manéver.

Implementácia priblíženia

V priblížení má vírnik klesať konštantnou rýchlosťou $v_{z,sp}$ a udržiavať smer letu ψ_{sp} . Preto boli navrhnuté dve nadradené slučky regulátoru orientácie. Vírnik udržiava v konštantnom klesavom lete PI regulátor. Konštanty PI regulátoru boli navrhnuté pomocou identifikovaného prenosu pozdĺžnej dynamiky vírniku, vrátane regulátoru orientácie. Model bol získaný pomocou vyvinutého komunikačného prostriedku a System Identification Toolbox-u. Identifikovaný prenos má 5 pólov zodpovedajúci pozdĺžnej dynamike vírniku a pólu PID regulátoru, ktorý je súčasťou regulátoru orientácie [3]. Počet núl bol vybraný aby sedel fit a validácia.



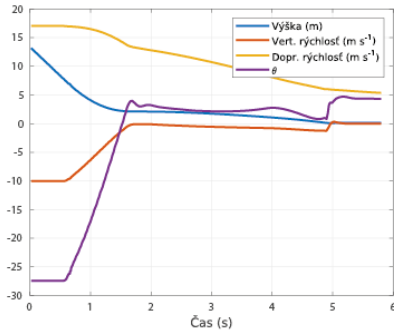
Bloková schéma regulácie v priblížení

Implementácia pristávania

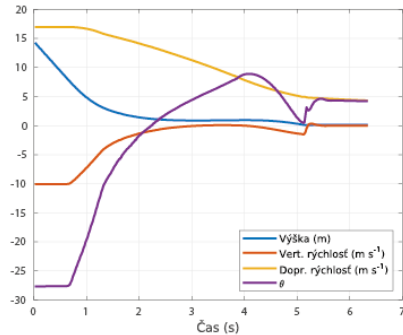
Pristávací manéver nastáva po prekročení výšky, ktorá je pevne daná. Boli implementované dve riadiace slučky pre pristávací manéver. Prvá slučka reguluje priamo uhol pozdĺžneho náklonu vírnika. Druhá regulačná slučka predstavuje riadenie manévru podrovnania [4]. Táto slučka nastavuje požadované hodnoty vertikálnej rýchlosti regulátoru vertikálnej rýchlosti. Výhodou oboch regulačných slučiek je, že sa v spätnej väzbe nespoliehajú na nespoľahlivé meranie výšky.

Výsledky

V simulácii pristávania sa podarilo s vírnikom pristáť s pre podvozok prijateľnou vertikálnou rýchlosťou. Ukázalo sa, že dopredná rýchlosť vírnika v simulácii je príliš veľká na bezpečné pristátie reálneho vírnika TF-G2. Pri znížení doprednej rýchlosti sa vírnik v simulácii už stal nestabilným, pričom v realite je vírnik stabilný aj pri nižších rýchlostiach. Tento jav je spôsobený nepresným modelom vírnika. Zároveň z výsledkov vyplýva, že pristávanie v protivetre do 5m/s výrazne zníži doprednú rýchlosť na prijateľné hodnoty.



Pristátie pomocou regulácie náklonu



Pristátie pomocou regulácie vertikálnej rýchlosti

Literatúra

- [1] J. Leishman, "Development of the autogiro: A technical perspective," *Journal of Aircraft* – *J AIRCRAFT*, vol. 41, pp. 765–781, 07 2004.
- [2] PX4 Autopilot, "FixedWingAttitudeControl.cpp." Dostupné z: https://github.com/ThunderFly/aerospace/PX4Firmware/tree/tf/master/src/modules/fw_att_control, 2022. Citované (16.10.2022).
- [3] R. W. Pratt, *Flight Control Systems: Practical issues in design and implementation*. Stevenage: IET, 2000.
- [4] R. Lungu, M. Lungu, and L. T. Grigorie, "Automatic control of aircraft in longitudinal plane during landing," *IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems*, vol. 49, no. 2, pp. 1338–1350, 2013.

Návrh a riadenie prototypu laboratórneho výmenníka tepla

Bc. Olivér Mészáros

STU – FCHPT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xmeszaroso@stuba.sk

Abstrakt

Táto práca sa zaoberá návrhom a konštrukciou prototypu reálneho laboratórneho procesu výmenníka tepla. Práca postupne opisuje jednotlivé časti procesu a ponúka návod, ako takýto proces zostrojiť a následne používať. V praktickej časti sa práca venuje opisu jednotlivých akčných a meracích členov, a taktiež princípu ich fungovania. Následne je opísaná elektronika, ktorá proces ovláda. Sem patrí doska mikrokontroléra Arduino UNO, ako aj nami zostrojená doska ovládania tepelného výkonu. Aby bolo možné takýto proces ovládať, boli navrhnuté a zostrojené softvérové algoritmy pre mikrokontrolér, a tiež aplikačné programové rozhranie pre MATLAB. Toto rozhranie bolo využité na vytvorenie Simulink bloku reprezentujúceho proces, prostredníctvom ktorého je ho možné ovládať aj z grafického prostredia. Po vytvorení prvotného prototypu procesu, bola overená jeho funkčnosť a tiež vykonaná analýza jeho dynamického správania. Následne bol získaný model procesu vo forme prenosovej funkcie. Použitím analytických a experimentálnych metód boli navrhnuté PI regulátory, ktoré boli následne ladené a použité na riadenie reálneho tepelného procesu.

Úvod

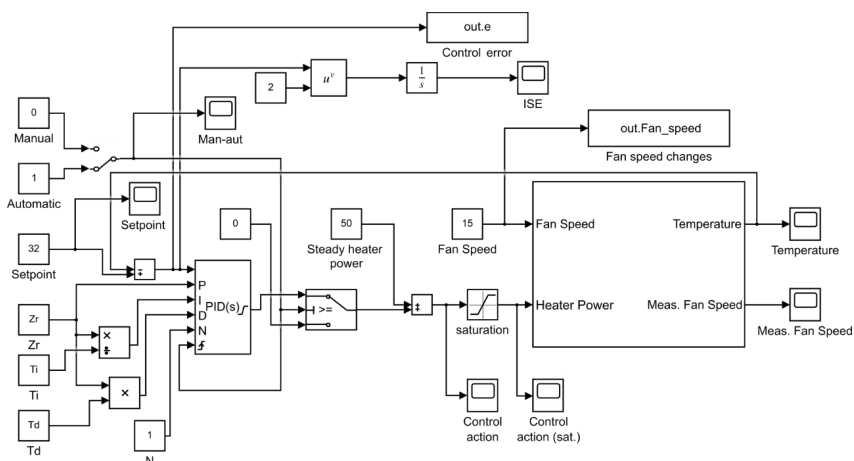
V tejto práci sa venujeme návrhu prototypu nového tepelného laboratórneho procesu, ktorý umožní rozšíriť praktickú výuku na laboratórnych cvičeniach ÚIAM. Cieľom je vytvoriť výukovú pomôcku, ktorá umožní študentom robiť meranie a riadenie na reálnom zariadení, či už na laboratórnych cvičeniach, alebo vo svojich projektoch.

Experimentálna časť

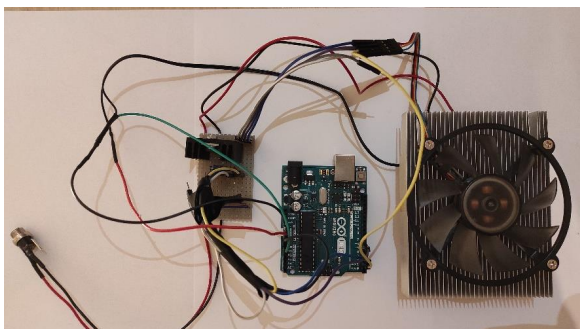
Táto časť sa venuje návrhu regulátorov s využitím analytických aj experimentálnych metód pre rôzne požiadavky na kvalitu a úlohu riadenia. Rozhodli sme sa najprv navrhnuť dva PI regulátory, jeden metódou umiestenia pólov a jeden Ziegler-Nicholsovou metódou. Na riadenie procesu sme použili výkon ohrevného telesa, ktorý má v realite fyzické ohraničenia [1].

Výsledky

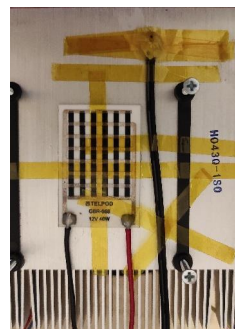
Na riadenie tepelného procesu sme použili oba regulátory získané počas experimentácie a ich funkčnosť sme overili pre dve rôzne úlohy riadenia. Prvá úloha je sledovanie žiadanej hodnoty. V tejto úlohe sme nastavili rýchlosť otáčok ventilátora na 30% a spravili niekoľko kladných aj záporných skokových zmien žiadanej teploty. Druhou úlohou je úloha regulácie, pri ktorej chceme ukázať schopnosť regulátorov poradiť si s poruchou pri konštantnej hodnote žiadanej teploty (32°C). Poruchu sme spravili zmenou otáčok ventilátora, teda zmenou množstva tepla odchádzajúceho z kovového bloku do prostredia. Pre obe úlohy sme použili schému riadenia v prostredí Simulink, ktorá je na obrázku Obr. 1.



Obr. 1: Simulink schéma použitá na riadenie tepelného procesu.



(a) Pohľad zhora



(b) Pohľad zhora

Obr. 2: Fotografie výsledného prototypu.

Na obrázku 2(a) je možné vidieť fotografiu fyzického prototypu. V strede sa nachádza doska mikrokontroléra Arduino UNO. Naľavo je umiestnená nami vytvorená doska, ktorá obsahuje obvod 12 V napájania a rovnako obvod pre ovládanie ohrevného telesa. Ako je možné vidieť na obrázku, výkonový tranzistor typu MOSFET je uchytený na pasívny chladič, ktorý odvádza prebytočné teplo generované spínaním ohrevného telesa. V pravej časti fotografie je umiestnený kovový blok (pohľad zhora), ktorý má rebrovanie pre lepšie odvádzanie tepla. Na hornej časti bloku je skrutkami uchytený ventilátor. Spodná časť kovového bloku (obr. 2(b)) obsahuje samotné ohrevné teleso (keramický blok vľavo) a termistor (vpravo hore). Oba tieto prvky sú k bloku prichytené Kapton páskou a tepelný kontakt s blokom je zlepšený teplo-vodivou pastou.

Literatúra

- [1] Fikar. M. a M. Bakošová, Riadenie procesov., Bratislava, Vazovova 5: Slovenská technická univerzita v Nakladateľstve STU, 2012.

Vývoj nahrávací aplikace pro identifikaci asymetrie v obličejí

Ciler Jakub

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

e-mailová adresa: cilerj@vscht.cz

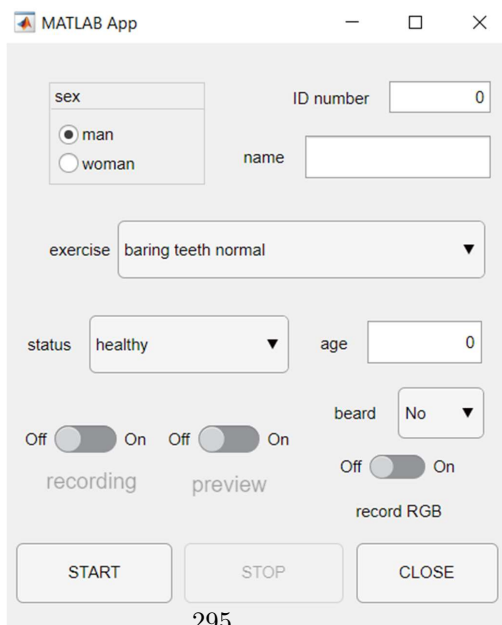
Úvod

I v dnešní počítačové době se v medicíně řada postupů řeší manuálně a je z velké části ovlivněna lidským faktorem. Naším cílem je sestavit aplikaci, která by vyhodnocovala stav pacienta po operaci rovnovážného ústrojí, při které dojde k přerušení lícního nervu a ochrnutí části obličeje. Touto tematikou se zabývala řada dalších výzkumů, jako například skupina kolem Xulong Liua, která využívala k detekci změnu rozložení teploty [1] či výzkumný tým z Mexika, který využíval změnu vzdáleností ve 2D [2].

Experimentální část

Rozdíl v mém výzkumu je využití všech třech rozměrů, tedy x , y i z . K záznamu těchto dat využívám Kinect, který je schopen zaznamenávat hloubkovou i RGB kamerou. Pro ovládání kinectu využívám vývojové prostředí Matlab, ve kterém jsem vytvořil GUI pro ovládání kinectu a řízení celého nahrávání. GUI je jednoduché dialogové okno obsahující ovládací a informativní prvky viz obr (1).

obr. (1)



Dôležitá funkce GUI je získat potřebné informace o pacientovi, které se využívají k pojmenování záznamu cvičení, jako pohlaví, stav, cvik a ID pacienta, které mu bylo přiděleno. Dále se do tohoto záznamu ukládá věk, jméno, informace o vousech a záznam z RGB kamery, pokud je zaškrtnut příslušný ovladač. V poslední řadě jsou zde dva přepínače, první přepínač „preview“ slouží k možnosti zobrazit další dialogové, které zobrazuje RGB snímky z kamery v reálné čase. Druhý přepínač „recording“ identifikuje začátek nahrávání. Kinectu totiž nějakou chvíli trvá, než se mu podaří nasadit masku a začne nahrávat.

Primárním cílem nahrávání je získat informace o umístění bodů, tedy souřadnice x , y a z , které se dále využívají k vyhodnocení záznamu. Momentálně je vzorkovací frekvence 7-8 Hz. Pokud je zaškrtnut i přepínač „record RGB“, ukládají se i RGB snímky a frekvence klesne na 5-6 Hz. Nahrává se vždy jeden cvik předváděn pacientem, který má přesně definovaný průběh, a to následujícím způsobem:

- Pacient nehybně sedí a kouká do kamery 5 vteřin
- Proveďte se cvik, v mém případě cenění zubů
- Čeká se 3 vteřiny nehybně
- Proveďte se cvik znovu

Celkem se cvik provede 6 krát, aby bylo možné případné chyby v záznamu snadněji odhalit.

Výsledky

Kinect celkem sleduje 1347 bodů a u každého z nich poskytuje tři prostorové souřadnice. Nahráný záznam se ukládá do složky s předem definovaným pojmenováním a to následně:

- První písmeno tvoří stav pacienta, Z-zdravý, P-paralyzovaný a S-simulovaná paralýza
- Druhé písmeno tvoří pohlaví, M-muž a F-žena
- Následuje identifikační číslo pacienta sestavené tak, aby obsahovala vždy 3 číslice (v případě nižšího počtu číslic je ID doplněno nulami)
- A zakončeno je podtržítkem a zkratkou prováděného cviku, b-cenění zubů, bal-cenění zubů s levou částí obličeje paralyzovanou a bar-je s pravou částí paralyzovanou

Například tedy záznam ZM053_b znamená, že pacient na záznamu je zdravý muž předvádějící cvičení cenění zubů s identifikačním číslem 53. Tato složka obsahuje matlabovské proměnné s informací o věku, jménu, vousech a dvě podsložky se stejným názvem jako složka ovšem prodloužené o `_times` nebo `_coordinates`, do kterých se ukládá v matlabovských proměnných informace o bodech a čase, ve kterých byly dané snímky uloženy. Může obsahovat i složku s RGB záznamem, pokud byl při nahrávání pořízen.

Závěr

Momentálně jsem schopen nahrát a uložit všechna potřebná data, které budou následně zpracována v Pythonu. Do budoucna chci vytvořit program na vyhodnocení, zda je pacient zdravý či paralyzovaný na základě statistického vyhodnocení. To bude probíhat na základě změny vzdáleností mezi konkrétními body, popřípadě na změně úhlu mezi dvojicemi bodů, který bude vypočítán vzhledem k referenční rovině. Dalším cílem je zvýšit nahrávací frekvenci na 12-15 Hz.

Literatura

- [1] Liu, X.; Dong S.; An M.; Bai L.; Luan J. 8th International Conference on Biomedical Engineering and Informatics (BMEI) **2015**, 106-110.
- [2] Parra-Dominguez, G.S.; Sanchez-Yanez, R.E.; Garcia-Capulin, C.H. Appl. Sci. **2021**, 11, 2435.

Samoučiace sa strojové učenie v riadení procesov

Bc. Patrik Valábek

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

patrik@valabek.sk

Práca je zameraná na použitie algoritmov samoučiceho sa strojového učenia priamo pre riadenie procesov. Cieľom je vytvoriť regulátor, vo forme neurónovej siete, ktorý sa dokáže „naučiť“ riadiť proces bez znalosti modelu alebo iných dát. Regulátor by sa mal automaticky naladiť len na základe interakcie s daným procesom.

Pomocou algoritmu DDPG (Deep Deterministic Policy Gradient) a knižnice GYM v pythone najprv overíme fungovanie procesu na jednoduchom nelineárnom modeli kyvadla. Algoritmus DDPG nemá nijakú predošlú znalosť modelu, dokáže iba sledovať jeho aktuálne stavy a na základe nich určovať akčné zásahy. Výsledkom tréningu je regulátor vo forme neurónovej siete, ktorý je deterministický, pre každú kombináciu stavov má práve jeden akčný zásah. Tento algoritmus porovnáme aj s inými algoritmami.

Následne ukážeme využitie tohto algoritmu v diskretnom stavovom riadení.

VYTVÁRANIE MODELOV POMOCOU DÁT

Bc. Zuzana Mošková

*Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37
Bratislava*

xmoskovaz@stuba.sk

Pri každom procese platí, že na výstup systému vplýva niekoľko parametrov. Pokiaľ chceme predikovať výstup systému s určitou presnosťou, je potrebné aby sme identifikovali parametre, vplývajúce na výsledok procesu. Na takúto identifikáciu je potrebné mať dáta z meraní. V tomto prípade sa však pozrieme na vytváranie modelu pomocou dát voľne dostupných v programe MATLAB. Pre tieto dáta sme vyhodnotili, ktoré premenné (parametre) najviac vplývajú na výsledky, následne vytvorili model pre dané dáta a vyhodnotili jeho presnosť.

Pri práci s dátami sa v prvom rade treba zbaviť takých hodnôt, ktoré by znižovali kvalitu súboru dát. Tým sa myslia napríklad nulové (prázdne) hodnoty alebo takzvané outliery – čiže hodnoty, ktoré sa výrazne líšia od ostatných [1]. Po odstránení takýchto hodnôt sme dáta centrovali a normalizovali, čím sme zabezpečili, že sú všetky hodnoty v rovnakom rozsahu. Pri práci s veľkým množstvom dát je potrebné znížiť počet premenných na nevyhnutné minimum. Niektoré premenné môžu byť lineárne závislé od iných, a preto je ich vplyv zanedbateľný pri tvorbe modelu. Pre určenie lineárne závislých premenných sme použili výpočet korelačnej matice. Pre tvorbu modelu sme použili dve metódy – lineárnu regresiu a analýzu hlavných komponentov a následne boli získané modely kvantitatívne porovnané pomocou výpočtu root mean squared error.

Takéto spracovanie dát nám nielen pomáha pre proces určiť vhodné podmienky, ale tiež ho vieme na základne získaného modelu optimalizovať a tým zefektívniť našu prácu.

Literatúra:

[1] OTT, R. Lyman; LONGNECKER, Micheal T. *An introduction to statistical methods and data analysis*. Cengage Learning, 2015, s. 88

Teplotný manažment batériových úložísk

Bc. Vanesa Madleňáková

STU – FCHPT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xmadlenakovav@stuba.sk

Úvod

Skladovanie energie je kľúčovou technológiou na ukladanie prebytočnej energie z obnoviteľných zdrojov, preto sa batériové úložiská stávajú čoraz viac populárnejšími. Hlavným problémom batériových úložísk s lítium-iónovými batériami však naďalej ostávajú bezpečnosť, náklady súvisiace so životnosťou a výkonnosť. Tieto problémy sú spojené s tepelnými účinkami v batérii. V ideálnom prípade sa očakáva, že batéria bude pracovať pri optimálnej priemernej teplote s úzkym diferenčným rozsahom. Elektrochemická prevádzka, rýchlosť nabíjania a vybijania, účinnosť a životnosť batérie sú taktiež ovplyvnené pracovnou teplotou batériového systému [1]. Aby sa zabezpečilo udržanie teploty baterky v tomto rozsahu je potrebné identifikovať teplotné správanie batériového systému. Identifikácia takéhoto systému je zložitá, preto sa v priemysle často nerealizuje. V priemyselných baterkách sa teplota reguluje regulátorom, ktorý spustí reguláciu v okamihu, kedy teplota prekročí stanovené hranice optimálneho rozsahu teploty. Takýto spôsob riadenia nie je nie je príliš efektívny, pretože teplota nie vždy reaguje okamžite a vybočí z optimálneho teplotného rozsahu. Aby sa predišlo takýmto situáciám je potrebné identifikovať teplotné správanie batériového systému. Nájdením dobrého matematického modelu môžeme optimalizovať nastavenie regulátora tak, aby reguloval teplotu skôr, ako sa teplota ocitne na hranici optimálneho teplotného rozsahu.

Experimentálna časť

Táto práca sa venuje identifikácii teplotného správania batériového úložiska na základe reálne nameraných dát. Tieto dáta boli zbierané pomocou komunikačného protokolu Modbus TCP/IP využitím serverového agenta Telegraf, ktorý zabezpečoval ukladanie dát do databázy InfluxDB. Následne sme si dáta z databázy vyťahovali pomocou knižnice v Pythone, ktoré sme si predpripravili na prácu v Matlabe, kde boli implementované algoritmy pre identifikáciu. Identifikácia v Matlabe prebiehala pomocou vstavaných toolboxov v Matlabe, kde sme sa zamerali na rôzne typy modelov, a to polynomicke, stavové, modely vytvorené pomocou neurónových sietí a parametrické modely. Modely sme kvalitatívne zhodnotili a porovnali. Ďalším krokom bolo zlepšenie kvality riadenia nájdením vhodnejších parametrov regulátora. Regulátor slúži na udržanie teploty v optimálnom rozsahu definovaného výrobcu. Parametre regulátora boli nájdené riešením optimalizačného problému, v ktorom sa penalizovalo vybočenie teploty z optimálneho rozsahu. Optimalizačný problém bol definovaný v Matlabe a vyriešený pomocou metódy simulovaného žihania.

Výsledky a diskusia

Na identifikáciu teplotného správania batériových úložísk sme aplikovali tri metódy. Kvalitu modelov sme posudzovali na základe sumy štvorcov odchýlok. Modely vytvorené pomocou neurónových sietí a parametrické modely mali hodnotu sumy štvorcov odchýlok takmer nulovú. Kvalitu modelov sme nasledovne posudzovali simuláciou, kde hodnota sumy štvorcov odchýlok parametrického modelu bola takmer 20-násobne nižšia ako modelu vytvoreného pomocou neurónovej siete. Konkrétne hodnota SSO parametrického modelu pri simulácii je 10,97, pričom hodnota SSO modelu vytvoreného pomocou neurónovej pri simulácii je 192,63. Na základe toho

považujeme parametrický model za najspoľahlivejší a využijeme ho pre naše ďalšie ciele. Naším ďalším cieľom bolo zlepšenie kvality riadenia regulátora. Kvalitu riadenia sme posudzovali na základe štyroch kritérií kvality. Parametre regulátora, na základe ktorých odošle signál o činnosti/nečinnosti akčných členov boli definované firmou nášho industriálneho partnera. Konkrétne ide o parametre k_{t1} a k_{t2} . V čase, kedy minimálna teplota batériových článkov dosiahne teplotu rovnú alebo nižšiu ako je hodnota k_{t1} , aktivuje sa ohrievanie. V prípade, že maximálna teplota batériových článkov dosiahne hodnotu vyššiu alebo rovnú ako je hodnota k_{t2} , aktivuje sa chladenie. Tieto parametre sme pomocou metódy simulovaného žihania optimalizovali, aby sme minimalizovali veľkosť funkcie, ktorá zahrňuje kritéria kvality. Pri riadení sme sa zamerali hlavne na to, aby nedošlo k výraznému vybočeniu teploty z optimálneho rozsahu pre prácu baterky, podľa toho sme prisudzovali váhy jednotlivým kritériám. Najmenšiu váhu sme priradili kritériu reprezentujúceho spotrebu energie.

Tab. 1 Porovnanie veľkosti kritérií riadenia s pôvodnými parametrami a nájdenými parametrami regulátora pomocou optimalizácie

Parametre	k_{t1}	k_{t2}	Počet vybočení	Maximálna hodnota vybočenia	Spotreba energie	Plocha vybočenia	Suma kritérií vynásobených váhami
pôvodné	0,40	0,60	53,00	0,03	104,00	0,45	197,82
optimálne	0,40	0,53	0,00	0,00	191,00	0,00	0,02

Optimalizáciou sa nám zmenila hodnota parametra k_{t2} . Rozdiel normalizovanej optimálnej hodnoty konštanty od pôvodnej je 0,07. To znamená, že regulátor zapne chladenie skôr. V Tab. 1 môžeme vidieť, že hodnota účelovej funkcie klesla na hodnotu 0,02, čo je spôsobené znížením počtu vybočení z optimálneho teplotného rozsahu baterky.

Záver

Cieľom práce bolo vytvorenie matematického modelu priemyselného batériového úložiska, ktorý sa využil na zlepšenie riadiaceho systému zabezpečujúceho vhodný teplotný režim prevádzky takéhoto úložiska. Identifikáciu teplotného správania batériového úložiska sme realizovali na základe reálne nameraných dát. Na tvorbu matematického modelu sme využili tri metódy identifikácie založených na vplyve činnosti baterky, akčných členov batériového úložiska a vonkajších podmienok na teplotu batériových článkov. Presnosť modelov vytvorených jednotlivými metódami bola vyhodnotená na základe kritéria kvality sumy štvorcov odchýlok. Po zostrojení vhodných matematických modelov sme zlepšili riadiaci systém, ktorého úlohou je zabezpečiť, aby sa teplota článkov batérie vždy nachádzala v optimálnom rozsahu teplôt. Riadiaci systém sme zlepšili optimalizáciou parametrov regulátora na základe definovaných kritérií riadenia.

Literatúra

- [1] Hannan M., Al-Shetwi A., Begum R., Young S., Hoque M., Ker P., Mansur M., Alzaareer K., "The value of thermal management control strategies for battery energy storage in grid decarbonization: Issues and recommendations," *Journal of Cleaner Production*, 2020.

MONITOROVANIE INTELIGENTNÉHO SKLENÍKA PROSTREDNÍCTVOM TELEMETRIE

Bc. Monika Špaková

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

xspakova@stuba.sk

Inteligentné autonómne skleníky predstavujú revolúciu v dnešnej modernej dobe. Pomocou senzorov a aktuátorov, monitorovacích a riadiacich systémov vieme optimalizovať rast rastlín na základe vhodných vegetačných podmienok na pestovanie.

Vzdialené monitorovanie skleníkov chráni rastliny pred extrémnymi výkyvmi, alebo kolísaním teplôt, či rôznych meraných veličín, na základe ktorých vieme posúdiť prostredie, v ktorom sa rastlina pestuje a optimalizovať ho vzhľadom na rast a vhodné podmienky pre rastliny. Taktiež výhodami inteligentných skleníkov je celoročná úroda, minimalizácia uhlíkovej stopy, znížená spotreba energie a vody.

Telemetria je definovaná ako automatický proces diaľkového zhromažďovania údajov vytvorených systémami pomocou agentov a protokolov. Tieto údaje je potrebné vizualizovať a podávať o nich správy bez medzier ovplyvňujúcich presnosť riešenia problémov alebo analýzy.

V práci sme sa venovali možnostiam monitorovania inteligentného skleníka pomocou telemetrie. Využili sme na tento účel MQTT (MQ Telemetry Transport) sieťový protokol, ktorý umožňuje ľahký prenos správ na publikovanie/odber, ktorého výsledkom je monitorovanie kvality ovzdušia.

Attitude control for VTOL aircraft with tilt-able rotors for the entire flight envelope

Jan Belák

*Faculty of Electrical Engineering, Czech technical university in Prague, Czech Republic
 jan.belak@fel.cvut.cz*

Introduction

The goal of this work was to develop a new strategy for controlling the attitude control for vertical take-off and landing (VTOL) capable aircraft, specifically for the tilt-rotor [1] type. Considered aircraft is capable to tilt each of its eight rotors, placed before the main wing and horizontal stabilizer, which enables thrust vectoring between hover and cruise configurations [2]. The controlled dynamics are highly non-linear and also depend on the current state of the system. The typical issue is with the transition from hover to cruise flight. The Zuri company, for which was the algorithm developed, needed a control system with small requirements for computational power and usage of LTI feedback systems.

Control allocation

The first challenge was the design of the control allocation system. The aircraft control inputs are the thrust and tilt of the propellers, combined with the deflection of aerodynamic surfaces. As the authority of control inputs changes throughout the flight envelope, static redistribution is insufficient.

Instead, the system uses real-time linearization to calculate the gains from control inputs to moments, acting on the system. The method is inspired by [3]. Using pseudo-inversion algorithms, we are then able to calculate gains from required moments to control inputs. The method then allows for direct control over the moments, generated by the actuators and acting on the plane.

Model matching

The aircraft changes its dynamics significantly between hover and cruise configurations. These changes in dynamics typically lead to some form of the gain scheduling system [4]. However, as the requirement was to keep the feedback loops LTI, we have developed a model-matching method, that matches the uncontrolled plane to second-order integrator dynamics.

The masked dynamics can then be safely controlled with the LTI type of controller. The basic design of the control allocation algorithm, combined with the model matching system is shown in Figure 1.

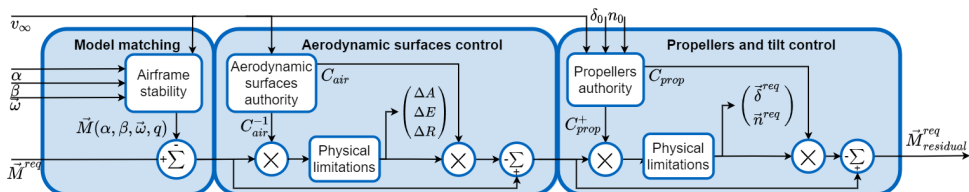


Figure 1: control allocation and model matching method

Attitude control

The developed algorithms enabled to use of stability and control augmentation systems for independent control of aircraft attitude. The systems were designed for hover configuration and included robust stability and performance analysis to ensure sufficient responses throughout the flight envelope.

Results:

The system performance was validated in high-fidelity simulations, where the system demonstrated promising performance. An example, the response to doubled roll command, is shown in the graphs below. As can be seen, the system's performance does not change significantly and the controller automatically transitions from using rpm and tilt in hover to ailerons in cruise

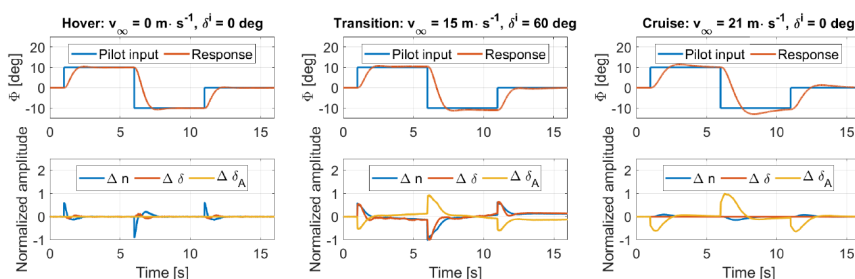


Figure 2: Response on roll command: Δn is the difference between the propeller's RPM, $\Delta \delta$ is the difference between tilt angles and $\Delta \delta_A$ is the difference between ailerons deflection

Acknowledgment

This work was supported by Zuri company, developing a hybrid VTOL aircraft. <https://zuri.com>.

References

- [1] L. Bauersfeld and G. Ducard, *Fused-PID Control for Tilt-Rotor VTOL*. Aircraft Aerospace 6, no. 3: 26.
- [2] Allenspach, Mike, and Guillaume Jacques Joseph Ducard. *Nonlinear model predictive control and guidance for a propeller-tilting hybrid unmanned air vehicle*. Automatica 132 (2021):
- [3] Chen C, Zhang J, Zhang D, Shen L. *Control and flight test of a tilt-rotor unmanned aerial vehicle*. International Journal of Advanced Robotic Systems. 2017
- [4] Bacchini A, Cestino E. *Electric VTOL Configurations Comparison 2020 28th Mediterranean Conference on Control and Automation (MED)*, 2020, pp. 703-708,

Abstrakt

Cílem této práce je navrhnout a řídit teplotu modelu inkubačního zařízení. První část se věnuje základním pojmům z termodynamiky, které poskytují především základní informace o přenosu tepla. Na základě těchto informací je navržen reálný inkubátor. V další části jsou odvozeny matematické modely pomocí fyzikálního modelování a pomocí experimentální identifikace. Na základě modelu získaného z experimentální identifikace je navrženo několik regulátorů. Nejprve je inkubátor řízen pomocí relé. V další části je uvažováno řízení pomocí metody Gain Scheduling, kde je nejprve provedena simulace v Simulinku s následným nasazením na reálný systém. Poslední metodou řízení je metoda na základě jednoho modelu a jeho uvažovaných perturbací. Všechny návrhy řízení prošly sadou testů, jejichž výsledky byly porovnány a zhodnoceny. Nakonec bylo vytvořeno jednoduché uživatelské rozhraní.

Abstract

The aim of this work is to design and control the temperature of a model incubation device. The first part deals with the basic concepts of thermodynamics, which mainly provide basic information about heat transfer. Based on this information, a real incubator is designed. In the next section, mathematical models are derived using physical modeling and through experimental identification. Based on the model obtained from experimental identification, several controllers are proposed. Firstly, the incubator is controlled using relay. In the next section, control using Gain Scheduling method is considered, where first simulation is performed in Simulink followed by deployment on real system. The last control method is based on one model and its considered perturbations. All the control designs were put through a set of tests, the results of which were compared and evaluated. Finally, a simple user interface was created.

Syntetická organická chémie

Štúdium tandemovej Pd-katalyzovanej karbonylačnej cyklizácie alkeninolov v príprave bicyklických derivátov cyklopenta[*b*]tetrahydrofurán-ónov.

**Bc. Natália Čerešňáková, Ing. Michal Gurský, Ing. Martin Markovič, PhD., Ing.
Peter Kooš, PhD., prof. Ing. Tibor Gracza, DrSc.**

*Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie
Oddelenie organickej chémie
FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

nceresnakova108@gmail.com

Kmeň Cordyceps sú entomopatogénne huby, ktoré sa využívajú v ázijských krajinách najmä v tradičnej medicíne. Tieto huby sú zdrojom sekundárnych metabolitov so širokou škálou biologických a farmakologických aktivít v pečeni, kardiovaskulárnom a nervovom systéme, ako aj protirakovinových aktivít [1]. Jedným z takýchto metabolitov je aj látka Opaliferín, ktorá je unikátna svojou štruktúrou (Schéma 1).

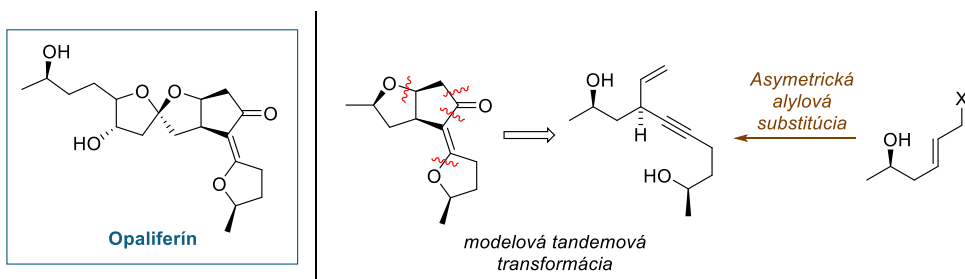


Schéma 1: Opaliferín a modelová tandemová transformácia.

Doposiaľ nebola publikovaná žiadna totálna syntéza tejto prírodnej látky. Z toho dôvodu sme sa rozhodli v našom laboratóriu pripraviť modelovú štruktúru Opaliferínu a v jej syntéze odskúšať novo navrhnutú tandemovú cyklizáciu, pomocou ktorej pripravíme v jednom kroku tri kľúčové cykly tejto modelovej štruktúry. Modelový substrát pripravíme pomocou (asymetrickej) alkylovej substitúcie zo synteticky dostupných látok.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou slovenských grantových agentúr APVV a VEGA číslo grantu: APVV-20-0105 a VEGA č. 1/0766/20.

Literatúra

[1] Grudniewska, A. et al. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4695–4697.

SYNTECKÁ ŠTÚDIA BIORELEVANTNÝCH 14- ČLÁNKOVÝCH RAL LAKTÓNOV

Michal Jurík, Vanesa Dvořáková, Martin Markovič

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

michaljurik1@gmail.com

Makrocyclické laktóny kyseliny rezorcylvej prejavili v biologických testoch voči rakovinovým bunkovým líniam COLO829 a HT-29 s mutáciou BRAF V600E vysokú a selektívnu protirakovinovú aktivitu.[1] Ide o kompetitívne inhibítory tyrozín-kináz ERK-2 a MEK-1, ktoré sú zodpovedné za bunkovú signalizáciu, proliferáciu a reguláciu bunky. Tieto molekuly sa v aktívnom mieste enzýmu viažu s Cys₁₆₆, pričom tvoria ireverzibilný komplex, ktorý má kovalentný charakter.[2] Vzhľadom na veľký potenciál týchto molekúl sme sa rozhodli navrhnúť a následne uskutočniť totálnu syntézu hypotemycínu, ako aj iných, štruktúrne podobných 14-článkových RAL laktónov (Schéma 1).

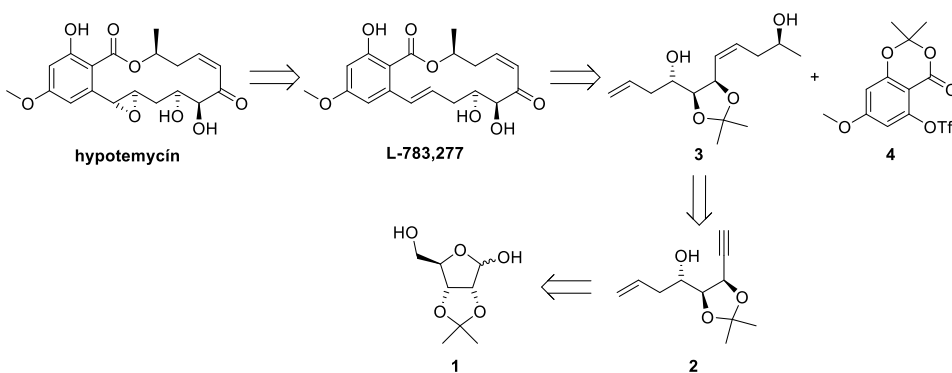


Schéma č. 1: Návrh totálnej syntézy hypotemycínu a L-783,277

Kľúčovým krokom je Heckov kapling medzi acetonidom **3** a aromatickým triflátom **4** spojený s následnou makrocyclizáciou. Acetonid **3** možno pripraviť trojkrokovou sekvenciou z alkinu **2** a derivát **4** sa dá pripraviť z kyseliny 2,4,6-trihydroxy benzoovej. Syntéza intermediátu **2** vychádza z komerčne dostupnej 2,3-*O*-izopropylidén-D-ribózy **1** a zahŕňa stereoselektívnu adíciu Grignardovho činidla, oxidačné štiepenie vicinálneho diolu a zavedenie terminálnej trojitej väzby pomocou Bestmann-Ohirovho reagentu. Po úspešnej syntéze molekuly L-783,277 budeme študovať možnosti epoxidácie za účelom prípravy hypotemycínu.

PodĎakovanie

Práca vznikla s podporou slovenských grantových agentúr APVV a VEGA číslo grantu: APVV-20-0105 a VEGA č. 1/0766/20.

Literatúra

- [1] Schirmer, A., Kennedy, J., Murli, S., Reid, R., & Santi, D. V. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, 103(11), 4234–4239
- [2] S. Kuttikrishnan, K. S. Prabhu, A. H. Al Sharie, Y. O. Al Zu'bi, F. Q. Alali, N. H. Oberlies, A. Ahmad, T. El-Elimat, S. Uddin. *Drug Discovery Today* **2022**, 27(2).

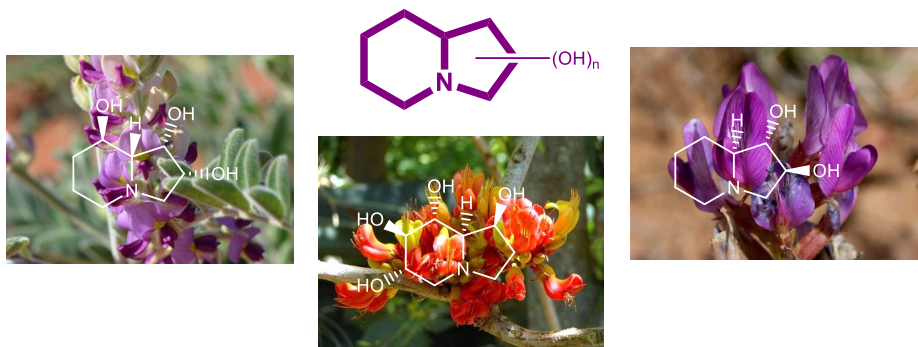
INOVATÍVNE PRÍSTUPY PRE SYNTÉZU POLYHYDROXYLOVANÝCH INDOLIZIDÍNŮV

Bc. Petra Pažitná

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 82137 Bratislava*

p.pazitna@gmail.com

Polyhydroxylované indolizidíny patria medzi početnú a širokú skupinu iminosacharidových alkaloidov. V prírode existuje veľké množstvo rôznych hydroxylovaných indolizidínov, napr.: (-)-swainsonín, (+)-kastanospermín a (+)-lentiginozín, Obr. 1. Mnohé z nich pôsobia ako špecifické inhibítory glykozidáz a sú potencionálnymi terapeutikami v liečbe rakoviny, vírusových ochorení, či cukrovky. Ich biologická aktivita sa mení na základe počtu hydroxylových skupín a ich konfigurácie na stereogénnych centrách^{1,2}. Neustále rastúci záujem o tieto deriváty predstavuje výzvu pre organických chemikov.



Obr. 1 Príklady prírodných polyhydroxylovaných alkaloidov
zľava: (-)-swainsonín, (+)-kastanospermín a (+)-lentiginozín

V rámci nášho doterajšieho výskumu v oblasti indolizidínov bola vypracovaná originálna stratégia, ktorá umožnila z biodostupných východiskových látok (kyselina *L*-glutámová a furán-2-karbaldehyd) pripraviť kondenzované indolizidíny. Uvedené syntóny sú lacnými a bežne dostupnými prírodnými stavebnými blokmi, ktoré sú kľúčové pri syntéze týchto derivátov. Sledom regio- a stereokontrolovaných reakcií („chiral pool“ approach) bolo možné u týchto zlúčenín efektívne kontrolovať konfiguráciu na novovznikajúcich stereogénnych centrách indolizidínového skeletu. Cieľové molekuly boli dostupné v dobrých výťažkoch, vysokej enantio- a diastereoménej čistote. Výsledky testovania pripravených derivátov ukázali, že vykazujú selektívnu inhibíciu ku manozidáze^{3,4}.

Táto práca sa venuje štúdiu inovatívneho otvárania tetrahydrofuránového (THF) kruhu na vyselektovaných substrátoch, pričom sú využívané substráty, ktoré boli zosyntetizované v predošlých prácach^{3,4}. Jedná sa o tricyklické heterocykly s anelovaným THF jadrom.

Otváranie tetrahydrofuránového jadra v bicyckých, či tricyckých systémoch je v odbornej literatúre študované len zriedka. Reakciu je možné úspešne realizovať v kyslých podmienkach v dobrých výťažkoch a vysokej régioselektivite⁵. Inovatívnou alternatívou je použitie zásaditých reagentov, ktorému sa venuje táto práca.

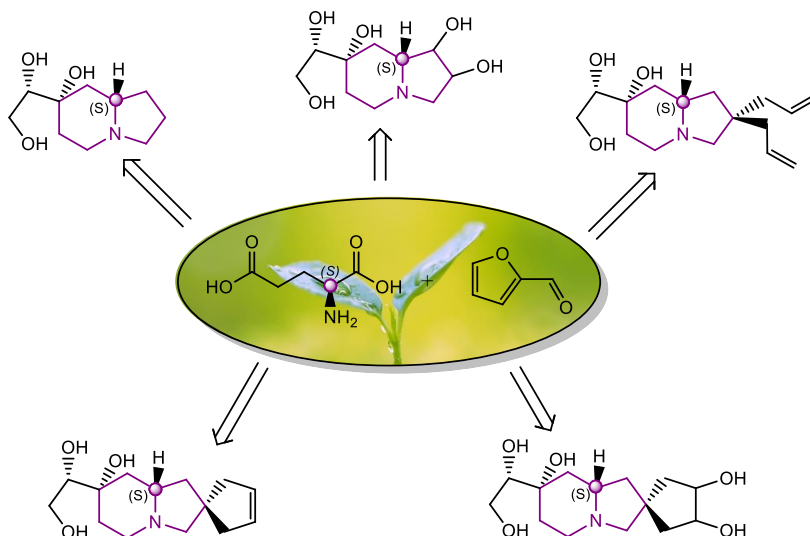


Schéma 1 Retrosyntéza polyhydroxylovaných indolizidínov otváraním tetrahydrofuránového jadra pri zásaditých podmienkach v kľúčovom kroku syntézy

PodĎakovanie

Tento výskum bol financovaný s podporou grantovej agentúry VEGA (č. 1/0262/19).

Literatúra

- (1) Compain, P.; Martin, O. R. **2007**; s 1–6
- (2) Fraňová, P.; Marchalín, Š. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022 (35), 162–178
- (3) Šafář, P.; Marchalín, Š.; Cvečko, M.; Moncol, J.; Dujnič, V.; Šoral, M.; Daich, A. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 6384–6393
- (4) Fraňová, P.; Marchalín, Š.; Šafář, P.; Cvečko, M.; Moncol, J.; Žideková, I.; Othman, M.; Daich, A. *New J. Chem.* **2021**, 45, 15956–15967
- (5) Šafář, P.; Žužiová, J.; Tóthová, E.; Marchalín, Š.; Prónayová, N.; Švorc, L.; Vrábek, V.; Comesse, S.; Daich, A. *Tetrahedron : Asymmetry* **2010**, 21, 623–630

Pd-katalyzované aminokarbonylácie s využitím nových prekurzorov oxidu uhoľnatého

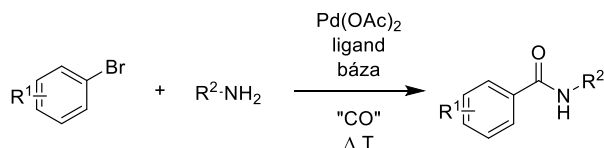
Samuel Paxian, Matej Babjak, Pavol Lopatka

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

samuel.paxian1@gmail.com

Karbonylová skupina je jednou z najuniverzálnejších funkčných skupín s veľkým syntetickým potenciálom. Do molekuly ju možno efektívne zabudovať pomocou Pd-katalyzovaných *cross*-kaplingových karbonylácií s využitím oxidu uhoľnatého.¹ Tento plyn je však vysokotoxický, bezfarebný a bez chuti a zápachu.² Navyše je ho nutné distribuovať do reakčnej zmesi z tlakovej nádoby. Aj kvôli týmto dôvodom boli v poslednom desaťročí vyvinuté prístupy využívajúce rôzne prekurzory CO,³ čím sa odstránili limitácie, pre ktoré sa vedecká obec stránila pracovať s týmto plynom.

Napriek výraznému zlepšeniu bezpečnosti karbonylácií je využiteľnosť týchto metód v klasickom usporiadaní obmedzená najmä malým medzifázovým rozhraním a ťažkosťami v prípade multigramovej syntézy. Riešenie ponúka aplikácia CO prekurzorov v kontinuálnom prietokovom systéme. Malé rozmery mikroreaktorov umožňujú efektívne miešanie kvapalnej a plynnej fázy, takže medzifázové rozhranie je výrazne väčšie ako v bankách. Vďaka tomu je prestup hmoty aj tepla omnoho rýchlejší, čím je možné reakčný čas znížiť rádovo z hodín na minúty.⁴



My sme sa zamerali na optimalizáciu reakčných podmienok aminokarbonylácií arylbromidov v klasickom usporiadaní. Naším cieľom bolo nájsť také podmienky, ktoré by sme vedeli úspešne aplikovať aj do kontinuálneho prietokového systému. Ako prekurzor CO sme využili tetrakarbonylbromid železnatý,⁵ ktorý dokáže poskytnúť *in situ* až 4 molekuly CO. Analýza reakčných zmesí pomocou GC-FID nám poskytla informácie o konverzii substrátu a taktiež aj výťažku amidu. Optimalizáciou reakčných podmienok - času, teploty, pomeru katalyzátora a ligandu, resp. ekvivalentov jednotlivých reagentov sme získali optimálne podmienky, ktoré sme následne využili aj v kontinuálnom prietokovom systéme.

Tento príspevok vznikol s podporou grantov VEGA č. 1/0766/20 a APVV-20-0105.

¹ Beller, M.; Wu, X.-F. Carbonylative Activation of CX Bonds. In *Transition Metal Catalyzed Carbonylation Reactions*; Springer: Berlin, **2013**.

² Nanagas, K. A.; Penfound, S. J.; Kao, L. W. *Emerg. Med. Clin. N. Am.* **2022**, *40*, 283-312.

³ Konishi, H.; Manabe, K. *Tetrahedron Letters* **2019**, *60*, 151147.

⁴ Plutschack, M. B.; Pieber, B.; Gilmore, K.; Seeberger, P. H. *Chem.Rev.* **2017**, *117*, 11796-11893.

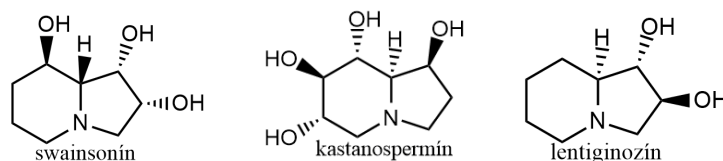
⁵ Babjak, M. nepublikované výsledky.

Diastereoselektívne transformácie chirálnych di a tetrahydrofuroindolizidínov

Bc. Martina Hrušková

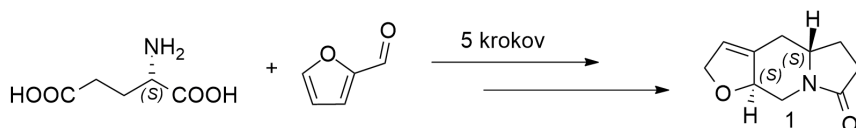
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9,
Bratislava, 812 37
martinahruskova99@gmail.com

Biomimetika účinne inšpiruje vedecký výskum a nie je to inak ani v prípade výskumu nových potenciálnych liečiv. Prírodné polyhydroxylované indolizidínové alkaloidy patria do významnej skupiny inhibítorov glykozidáz kvôli ich štruktúre podobnej sacharidom¹ a práve vďaka tomu sú cieľom záujmu organických chemikov. Najvýznamnejšie alkaloidy z tejto skupiny sú (-)-swainsonín, (+)-kastanospermín a (+)-lentiginozín².



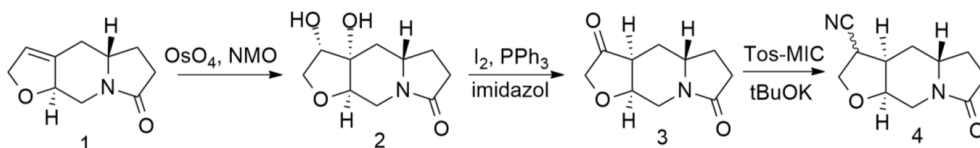
Východiskový indolizidínový skelet na prípravu štruktúrnych analógov prírodných alkaloidov **1** sa pripravuje päťkrokovou syntézou z enantioméne čistej kyseliny L-glutámovej a 2-furaldehydu³ znázornenou v **Schéme 1**. Tieto lacné východiskové zlúčeniny sú ľahko dostupné z biologických zdrojov. (4a*S*,9a*S*)-4,4a,5,6,9,9a-Hexahydrofuro[2,3-*f*]indolizidin-7(2*H*)-ón **1** je skelet, ktorý následne slúži ako substrát v ďalších reakciách. Cieľom je syntéza funkcionalizovaných THF-indolizidínov, ako je to naznačené v **Schéme 2** a ďalšie skúmanie ich účinku.

Schéma 1: Syntéza indolizidínového skeletu



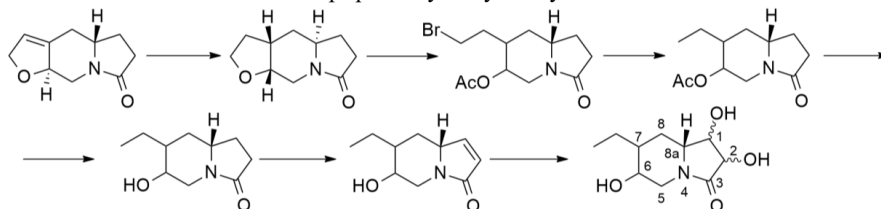
Jeden z cieľových analógov **4** pripravujeme trojkrokovovo s využitím Appelovej reakcie na produkte dihydroxylácie **2**, v ktorej je produktom enol, ktorý následne oxo-enolovo tautomerizuje na ketón⁴ **3**. Ten ďalej reaguje vo Van Leusenovej reakcii, ktorej produktom je nitrilovaný derivát tetrahydrofuroindolizidínu. Momentálne pracujeme na úprave podmienok tejto reakcie za účelom maximalizovania výťažku.

Schéma 2: Príprava jedného z funkcionalizovaných tetrahydrofuranových indolizidínov



Ďalšie kroky budú orientované na preštudovanie diastereoselektívnych reakcií vedúcich k otvoreniu tetrahydrofuranového kruhu naviazaného na indolizidínovom skelete v kyslom prostredí, ako je ukázané v **Schéme 3**. Následne je cieľom z týchto pokročilých medziproduktov pripraviť vicinálne hydroxylované deriváty. Táto metodika otvárania poskytuje nové cesty k vzniku v literatúre doteraz nepopísaných funkcionalizovaných derivátov s predpokladanou definovanou konfiguráciou na stereogénnych centrách. Cieľ je pripraviť viacnásobne substituované indolizidíndioly a indolizidíntrioly, ktoré budú mať nové substituenty umiestnené predovšetkým v polohách 6 a 7. Ich vznik je umožnený vďaka dihydrofuranovému kruhu, ktorý sám o sebe nemá žiadnu biologickú aktivitu a tak predstavuje zdroj pre modifikáciu indolizidínového skeletu, ktorý je po otvorení štruktúrne príbuzný prírodným bicyklickým alkaloidom.

Schéma 3: Ilustračné znázornená príprava hydroxylovaných derivátov



Podakovanie

Tento výskum bol financovaný s podporou grantovej agentúry VEGA MŠ SR pre projekt č. 1/0262/19.

Literatúra

- [1] Elbein Alan D., Honke Koichi, Complex Carbohydrates: Glycoproteins. In *Medical Biochemistry*, 5th edition [Online]; Elsevier: Amsterdam, **2019**, Chapter 17, 215-230. (<https://www.clinicalkey.com/dura/browse/bookChapter/3-s2.0-C20140051593>).
- [2] Fraňová P.; Marchalín Š. Recent Developments in the Synthesis of Polyhydroxylated Indolizidines. *Eur. J. Org. Chem.* [Online] **2022**, Volume 2022, Issue 35. Chemistry Europe. <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ejoc.202200742>.
- [3] Szemes F.; Marchalín Š.; Bar N.; Decroix B. Synthesis of indolizidinediones annelated to a furan ring. *J. Heterocycl. Chem.* [Online] **1998**, Volume 35, 1371-1375. Wiley Online Library. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jhet.5570350625>.
- [4] Šafář P.; Marchalín Š.; Cvečko M.; Moncol J.; Dujnič V.; Šoral M.; Daich A. Synthesis and sequential diastereoselective incorporation of hydroxyl groups into hexahydrofuro[3,2-f]indolizin-7(2H)-one to give mono-, di- and tetra-hydroxyfuroindolizidines. *Org. Biomol. Chem.* [Online] **2020**, Volume 18, Issue 32, 6384-6393. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1477052022019310>.

SYNTÉZA ARYLAZOPYRIDÍNOVÝCH LIGANDOV S VYUŽITÍM CROSS-COUPLOINGOVÝCH REAKCIÍ

Adam Nemčovič

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

adam.nemcovic@gmail.com

Komplexy prechodných kovov obsahujúce α -di-imínový ($-N=C-C=N-$) chromofór sú predmetom skúmania už niekoľko dekád.¹ Takéto typy ligandov tvoria so železom (Fe^{2+}) nízko-spinové komplexy. Modifikácia štruktúry ligandu môže viesť k zmene vlastností vytvoreného komplexu. Ten môže následne vykazovať magnetické vlastnosti od vysokospinového stavu až po spin-crossover efekt (SCO). Spin-crossover efekt predstavuje príklad molekulovej bistability, pri ktorej sú zlúčeniny schopné prechádzať medzi nízko-spinovým stavom (LS) a ich vysokospinovým stavom (HS).² Prechod medzi týmito stavmi môže byť vyvolaný zmenou teploty, tlaku alebo svetelným žiarením.³ Potencionálnymi zlúčeninami, ktoré by mohli vykazovať SCO efekt sú aj 2,6-bis(benzo[*d*]tiazol-2-yl)pyridínové ligandy **1a-d** (Schéma 1).⁴

Prvotne bol zosyntetizovaný 2,6-bis(benzo[*d*]tiazol-2-yl)pyridínový ligand **1a**,⁵ ktorý neobsahoval v *para* polohe fenylozostupiny žiaden substituent. Tento druh ligandu vykazoval značné problémy v koordinačných reakciách s kationmi kovov (Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}), ktoré súviseli so slabou rozpustnosťou ligandu, čo následne viedlo k neochote komplexu vznikajú, ako aj so spontánnym rozpadom komplexov na východiskové zložky pri znížení reakčnej teploty (ak komplex vznikal len pri zvýšenej teplote).

Naším cieľom je preto vylepšiť vlastnosti bis-benzotiazolových ligandov typu **1**, v koordinačných reakciách s kationmi kovov, a to zavedením elektrón-donorného substituenta (EDG) do *para* polohy benzénového jadra fenylozostupiny, s cieľom zvýšiť tak elektrónovú hustotu na atóme dusíka pyridínu a vylepšiť jeho komplexačné vlastnosti. Tento druh zmeny by mohol viesť taktiež k lepšej rozpustnosti ligandov **1** a k zvýšeniu stability vznikajúceho komplexu.

Ako modelové EDG skupiny na porovnanie rozdielnych vlastností týchto ligandov sme si vybrali *tert*-Bu, OMe a NMe_2 substituenty (Schéma 1).

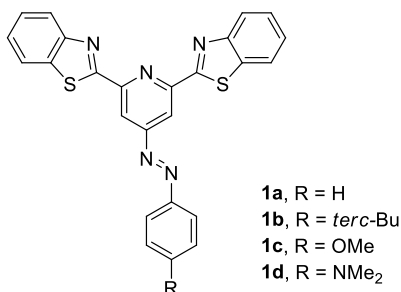


Schéma 1. Štruktúra bis(benzotiazol)pyridínových ligandov **1a-d**.

Syntéza ligandov **1a-c** (R = H, *tert*-Bu, OMe) pozostáva z troch krokov. Prvým krokom je vytvorenie hydrazo-pyridínu Buchwald-Hartwigovým cross-couplingom (B-H) jódpyridínu **2** s príslušným *N*-Boc-arylhydrazinom **3a-c** (Schéma 2, hore)⁶, ktorý je v druhom kroku oxidovaný s fenyljodid-diacetátom (PIDA) za vzniku (arylo)zodichlórpyridínu **4a-c**. V treťom kroku sa do molekuly zavedú benzotiazolové substituenty pomocou Pd-katalyzovanej C-H aktivácie benzotiazolu s už spomenutým pyridínom **4a-c**.⁷

Syntéza ligandu **1d** s (NMe₂)-substituentom sa skladá len z dvoch krokov. V prvom kroku sa vytvorí *in situ* diazóniová soľ aminopyridínu **5**, ktorá sa následne použije v kopulačnej reakcii s elektrón-bohatým *N,N*-dimetylanilínom (**6**) (Schéma 2, dole).⁸ Takto pripravený (arylo)zodibrompyridín **7** reaguje opäť v Pd-katalyzovanej C-H aktivácii benzotiazolu.

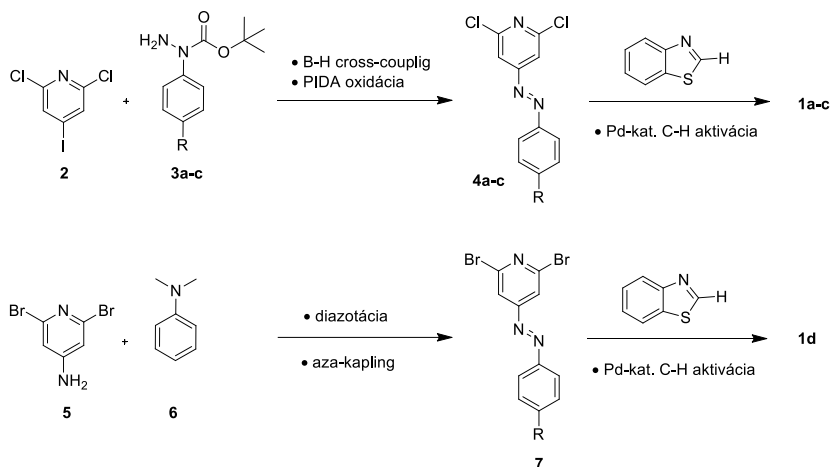


Schéma 2. Syntéza bis(benzotiazol)pyridínových ligandov **1a-d**.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr VEGA (1/0029/22) a APVV (19-0087).

Literatúra

- [1] Addison, A. W.; Sudhir, B.; Wahlgren, C. G.; Rajan, O. A.; Rowe, T. M.; Sinn, E. *Dalton Trans.* **1987**, 2621-2630.
- [2] Brachňaková, B.; Kožíšková, J. A.; Kožíšek, J.; Melníková, E.; Gál M.; Herchel, R.; Dubaj, T.; Šalitroš, I. *Dalton Trans.* **2020**, 1-15.
- [3] Kahn, O. *Curr. Sci.* **1996**, 1, 547-554.
- [4] Goodwin, H. A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 59-90.
- [5] Orvoš, J.; *Dizertačná práca*, nepublikované výsledky.
- [6] Wolter, M.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2001**, 23, 3803-3805.
- [7] Yan, X.-M.; Mao, X.-R.; Huang, Z.-Z. *Heterocycles* **2011**, 1371-1376.
- [8] Chulvi, K.; Gavin, P.; Costero, A. M.; Gil, S.; Parra, M.; Gotor, R.; Royo, S.; Martínez-Máñez, R.; Sancenón F.; Vivancosa J.-L. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10105-10107.

Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika

Príprava mikromotorov a ich využitie pri čistení odpadových vôd

Alexandra Paulína Drdanová¹, Rastislav Šípoš¹, Tomáš Mackuľak², Paula Bimová¹, Alexandra Tulipánová², Nina Petrovičová², Jozef Ryba³, Miroslav Gál¹, Andrea Vojs Staňová⁴, Zuzana Imreová²

¹*Ústav anorganickej chémie a technológie materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

²*Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

³*Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

⁴*Fakulta rybárstvá a ochrany vod, Jihočeská univerzita, České Budějovice*

alexandrardanova@gmail.com

Úvod

Mikromotory, zariadenia s veľkosťou niekoľko stoviek nanometrov až mikrometrov, sú vo vhodných podmienkach schopné premieňať rozličné zdroje energie na pohyb. Mechanizmus ich pohybu, napríklad vlastná difúzioforéza, elektroforéza, tvorba bublín a ďalšie, je závislý od zloženia mikromotorov. Početnou skupinou sú takzvané chemicky poháňané, katalytické mikromotory, ktoré na svoj pohyb využívajú rozklad paliva, najčastejšie peroxidu vodíka. Pre ich efektívny pohyb v roztoku peroxidu vodíka je však potrebné, aby katalytickú vrstvou (napríklad vzácnymi kovmi) bol povrch častíc mikromotorov len čiastočne pokrytý. Takéto mikromotory s asymetrickou štruktúrou ich povrchu a s anizotropnými vlastnosťami sa nazývajú Janusove mikromotory [1–4]. Výskum aplikácie mikromotorov sa sústreďuje hlavne na biomedicínske (transport a následné riadené uvoľňovanie liečiv), analytické (detekcia rôznych analytov) a environmentálne (čistenie a sanácia vôd) využitie. Využitím mikromotorov v procese čistenia vôd, môže dôjsť k zvýšeniu efektivity a skráteniu doby v porovnaní s využitím metód bez miešania. Najčastejším modelovým polutantom pre výskum mikromotorov pri čistení vôd sú organické farbivá (azofarbivá ako napríklad metylénová modrá, rodamín B a ďalšie) [2–4]. Predkladaná práca sa zaoberá možnosťou využitia nami pripravených mikromotorov, obsahujúcich rozličné nanomateriály, pri odstraňovaní vybraných mikropolutantov (liečivá a drogy) vyskytujúcich sa v odpadových vodách.

Experimentálna časť

Boli pripravené nanočastice oxidu zinočnatého ZnO a magnetické nanočastice oxidu železatoželezitého Fe₃O₄. Syntetizované nanočastice sa použili pri príprave mikromotorov, ktorých základ tvorili častice biocharu šarže 4073, ktorý bol pripravený rýchlou pyrolýzou pri 470°C z digestátu (60% drevnej masy a 40% kukuričného separátu). Takto pripravený kompozit biocharu, nano-ZnO modifikovaných metylénovou modrou a nano-Fe₃O₄ bol následne z jednej strany modifikovaný nanočasticami striebra. Pripravené mikromotory boli charakterizované pomocou SEM analýzy. Na testovanie degradačnej účinnosti mikromotorov boli využité odpadové vody z prítoku vybranej komunálnej čistiarne odpadových vôd (napojená populácia 650 000 ekvivalentných

obyvateľov (EO)) a pozostávajúcej z mechanického a biologického stupňa (s nitrifikáciou a denitrifikáciou). Vzorky odpadových vôd boli analyzované metódou LC – MS/MS.

Výsledky a diskusia

Mikromotory pripravené a testované v tejto práci boli schopné pohybu vo vzorke vody vďaka prítomnosti peroxidu vodíka, ktorého rozklad na vodu a kyslík katalyzovala vrstva striebra mikromotora o hrúbke 100 nm. Nanovrstva striebra má okrem katalytických aj dezinfekčné schopnosti. Biochar, základ mikromotora, môže účinne sorbovať organické aj anorganické polutanty. Nano častice ZnO modifikované metylénovou modrou sú účinné pri degradácii organického znečistenia. Vďaka prítomnosti magnetických nanočastíc je možné odstraňovanie mikromotorov z už vyčistenej vzorky vody použitím externého magnetu, bez nutnosti filtrácie vzorky. Účinnosť mikromotorov pri degradácii nami vybraných mikropolutantov bola vo všetkých prípadoch minimálne 50%. Vo väčšine prípadov je však účinnosť mikromotorov porovnateľná s účinnosťou degradácie len pri použití samotného peroxidu vodíka. V prípade liečiva diklofenak je účinnosť mikromotorov 60%, v porovnaní s využitím len čistého peroxidu vodíka 10%. Zvýšená účinnosť pri použití mikromotorov nad 46% bola pozorovaná v prípade kontrastnej látky iopromid. V prítomnosti peroxidu vodíka bola degradácia tejto látky pod 25%.

Záver

Výskum mikromotorov sa v dnešnej dobe výrazne sústreďuje hlavne v oblasti biomedicíny. Ich potenciálne využitie je však zaujímavé aj v iných oblastiach, napríklad pri čistení odpadových vôd. Výskum oblasti využitia mikromotorov pri odstraňovaní liečiv a drog z odpadových vôd je ešte len na začiatku. V našej práci sa venujeme nielen príprave ale aj testovaniu degradácie špecifických mikropolutantov v odpadových vodách. Naše doterajšie výsledky naznačujú, že pripravené mikromotory sú schopné degradovať najmä biologicky obmedzene odstrániteľné mikropolutanty z vôd.

Podakovanie:

Tento výskum bol financovaný Agentúrou na výskum a vývoj, čísla grantov APVV19-0250, APVV-21-0076 a 1/0343/19 VEGA, z Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: „Strategický výskum v oblasti SMART monitoringu, liečby a preventívnej ochrany pred koronavírusom (SARS-CoV-2)“, grant číslo 313011ASS8, spolufinancovaný Európskym fondom regionálneho rozvoja a Nórskom prostredníctvom projektu Nórskeho grantov: „Inovatívne sorbenty na báze uhlíku ako účinný spôsob dočist'ovania odpadových vôd“, grant číslo 3213200008.

Literatúra

- [1] Kumar, V.; Lee, Y.-S.; Shin, J.-W.; Kim, K.-H.; Kukkar, D.; Fai Tsang, Y. Potential applications of graphene-based nanomaterials as adsorbent for removal of volatile organic compounds. *Environment International* **2020**, 135, 105356.
- [2] Jurado-Sánchez, B.; Pacheco, M.; Maria-Hormigos, R.; Escarpa, A. Perspectives on Janus Micromotors: Materials and Applications. *Appl. Mater. Today* **2017**, 9, 407–418.
- [3] Sánchez, J.B.; Wang, J. Micromotors for environmental applications: a review. *Environmental Science: Nano* **2018** 5, 1530-1544.
- [4] Li, X.; Chen, L.; Cui, D.; Jiang, W.; Han, L.; Niu, N. Preparation and application of Janus nanoparticles: Recent development and prospects. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, 454, 214318.

Sledování perfluoralkylovaných látek v mateřském mléce v rámci biomonitoringu

Anna Gurovičová, Tomáš Gramblička a Darina Dvořáková

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

gurovica@vscht.cz

Úvod

Prezentovaná studie je zaměřena na problematiku per- a polyfluoralkylovaných sloučenin (PFAS) v mateřském mléce. PFAS jsou průmyslové látky vyráběné od konce 50. let 20. století. Díky svým unikátním vlastnostem jsou uplatňovány v širokém spektru průmyslových aplikací a spotřebních výrobcích. Vzhledem ke svým negativním vlastnostem, jako jsou perzistence a toxicita, jsou dnes tyto látky hodnoceny jako globální environmentální polutanty a je jim věnována stále větší pozornost. Na základě hodnocení zdravotního rizika a dat o jejich výskytu nejen v prostředí, ale i v organismu člověka, dochází k postupnému omezení jejich výroby a použití. PFAS se řadí mezi prioritní látky, které jsou sledovány v rámci tzv. biomonitoringu, kdy je sledováno jejich množství ve vybraných biologických matricích (krevní sérum, mateřské mléko, moč). Cílem studie bylo analyzovat soubor vzorků mateřského mléka získaného v rámci spolupráce VŠCHT Praha se Státním zdravotním ústavem v Praze (SZÚ) a na základě těchto výsledků odhadnout příjem PFAS u kojenčů. [1]

Experimentální část

Celkem bylo analyzováno 164 vzorků mateřského mléka, které byly shromážděny v roce 2021 v rámci biomonitoringu vybraných kontaminantů, který pravidelně organizuje SZÚ. Odběr byl realizován v různých krajích České republiky (Praha, Vysočina, Liberecký a Moravskoslezský kraj, Vysočina) s odlišným průmyslovým zatížením.

Pro stanovení 32 PFAS byla použita metoda, která byla vyvinuta a validována na Ústavu analýzy potravin a výživy, VŠCHT Praha. Cílové látky byly ze vzorku mléka izolovány acetonitrem za podpory minerálních solí s následným přečištěním primárního extraktu technikou disperzní extrakce tuhrou fází se sorbentem C18. Získané extrakty byly analyzovány technikou ultra-účinné kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií a ionizací elektrosprejem v negativním módu. [2]

Výsledky a diskuze

Ze všech sledovaných látek byly ve vzorcích nejvíce zastoupené perfluoroktanová a (PFOA, 99 % vzorků, medián 0,02 mg/ml) perfluoroktansulfonová kyselina (PFOS, 58 %, 0,01 ng/ml). Mezi minoritně detekované látky patřily perfluorhexansulfonová (PFHxS, 5 % vzorků), perfluorbutansulfonová (PFBS, 1 %) a perfluorheptanová (PFHpA, 1 %) kyselina. Rozdíly ve výskytu PFAS v mateřském mléce odebraných v různých lokalitách nebyly zjištěny.

Na základě zjištěných nálezů byl odhadnut průměrný týdenní příjem (EWI) pro $\sum 4$ PFAS (PFOS, PFHxS, perfluornonanová kyselina (PFNA), PFOA) u kojenice, viz. **Tabulka 1**. Pro stanovení EWI

byla uvažovaná dvě kojenecká období, 1. měsíc (720 ml mléka/den, 4 kg těl.hm.) a 6. měsíc života (1050 ml mléka/den, 7 kg těl.hm.), a medián koncentrace $\Sigma 4$ PFAS. Hodnota $EWI_{\Sigma 4PFAS}$ pro 1měsíčního kojence byla 47,1 ng/kg těl.hm., pro 6měsíčního 39,2 ng/kg těl.hm.

Pro posouzení potenciálních zdravotních rizik z kombinované expozice 4 PFAS byl použit kvocient rizika (HQ). Ten byl vypočten jako poměr hodnot $EWI_{\Sigma 4PFAS}$ (nejen pro medián, ale i 95% a 5% percentil koncentrace $\Sigma 4$ PFAS) a hodnoty tolerovatelného týdenního příjmu ($TWI_{\Sigma 4PFAS}$), který byl stanoven v aktuálním vědeckém stanovisku Evropského úřadu pro bezpečnost potravin (EFSA) na 4,4 ng/kg/týden. [3] Pokud je uvažován medián $EWI_{\Sigma 4PFAS}$ pro 1měsíčního kojence, byla hodnota HQ rovna 10,7 a pro 6měsíčního byla rovna 8,9. V případě, že je hodnota HQ v rozmezí $>1-10$, lze hovořit o středním riziku. Pokud uvažujeme nejvyšší $EWI_{\Sigma 4PFAS}$, čili nejvyšší expozici, zjištěná hodnota HQ již výrazně překračuje hodnotu 10, což je klasifikováno jako významné riziko. Na druhou stranu je nutné při realizovaném posouzení rizik uvažovat i jeho nejistoty, jako je např. měnící se složení mateřského mléka v průběhu laktace. Se změnou složení se rovněž mění hladiny PFAS v mléce a benefity kojení stále převažují potenciální rizika s ním spojená.

Tabulka 1. Hodnocení rizika expozice kojenců vybraným PFAS

Koncentrace $\Sigma 4PFAS$	Věk kojence: 1 měsíc EWI (ng/kg těl.hm.)	HQ	Věk kojence: 6 měsíců EWI (ng/kg těl.hm)	HQ
Medián (běžná expozice)	47,1	10,7	39,2	8,9
5% percentil	25,7	5,8	21,4	4,9
95% percentil (nejvyšší expozice)	118	26,9	98,7	22,4

HQ <0,1 ~ žádné riziko; HQ = 0,1–1,0 ~ nízké riziko; HQ >1–10 ~ střední riziko; HQ > 10 ~ vysoké riziko [4]

Závěr

V rámci studie byl vyšetřen soubor 164 vzorků mateřského mléka. Zjištěné hodnoty HQ představují u kojenců střední riziko, to je však vyváženo ostatními benefity spojenými s kojením.

Dlouhodobý biomonitoring, na kterém Ústav analýzy potravin a výživy participuje, je účinným nástrojem pro sledování úrovně zatížení lidského organismu PFAS. Analýzou mateřského mléka je možné sledovat expozici nejen matky, ale i narozeného dítěte. Na základě výsledků z národního biomonitoringu je pozorován postupný pokles koncentrací PFOA a PFOS v mateřském mléce. [5]

I přes klesající nálezy PFAS v populaci je nutné biomonitoringové studie dále realizovat, a to nejen na národní úrovni, ale i evropské. Člověk je vystaven nejen celé skupiny PFAS ale i dalším kontaminantům, jejichž výskyt je nutné pravidelně sledovat, a to z pohledu nejen vnitřní i vnější expozice.

Poděkování

Tato práce byla podpořena z grantu Specifického univerzitního výzkumu (grant č. A1_FPBT_2021_001).

Literatura

- [1] Černá, M.; Grafnetterová, A. P.; et al. Environ. Res. **2020**, 188, 109763.
- [2] Lankova, D.; Lacina, O.; Pulkrabova, J.; Hajslova, J., Talanta. **2013**, 117, 318-325.
- [3] Chain, E. Panel o. C. i. t. F.; Schrenk, D.; Bignami, M.; et al. , EFSA J. **2020**, 18 (9), e06223.
- [4] Lemly, A. D., Ecotoxicol. Environ. Saf. **1996**, 35 (2), 156-162.
- [5] Puklová, V.; Černá, M.; Krsková, A. Odborná zpráva za rok **2021** dostupné online : http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/odborne_zpravy/Odborna_biomon_21.pdf.

Ekotoxicita atrazínu a jeho degradačných produktov vzniknutých po pokročilom oxidačnom procese

Alexandra Horná, Ján Derco, Oľga Čižárová, Nikola Šoltýsová

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU,
Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

alexandrahorna@gmail.com

Úvod

V prekladanej práci sa zameriavame na degradáciu atrazínu pomocou ozonizácie pri zvýšenom pH a skúmanie toxicity na *Sinapis alba* a *Allium cepa*.

Atrazín patrí do skupiny triazínových herbicidov. Veľkým problémom triazínov je ich nízka biodegradabilita a dlhé pretrvávanie vo vodnom prostredí. Atrazín sa zvykol používať na kontrolu listnatých a trávnatých burín v cukrovej trstine, kukurici, chmeli a iných plodinách. V Európskej únii je jeho používanie zakázané od roku 2005, no mimo Európskej únie sa zvykne používať dodnes. Atrazín je endokrinný disruptor, zasahuje do funkcií endokrinného systému a narušuje tak fyziologické funkcie [1], [2]. V prípade atrazínu môže dôjsť vo vode k vzniku relevantných metabolitov. Relevantné metabolity pesticidov sú také, ktoré predstavujú porovnateľné alebo vyššie riziko ako pôvodný pesticíd. Na Slovensku sa atrazín a jeho metabolity nachádzajú v zozname pesticídnych látok pre monitorovanie pitnej vody a jej zdrojov [3].

Podľa Nariadenie vlády Slovenskej republiky, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky č. 167/2015 je najvyššia prípustná koncentrácia atrazínu vo vnútrozemských a ostatných vodách $2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [4].

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bolo posúdiť účinnosť transformácie atrazínu procesmi s využitím ozónu pri vyššom pH, nakoľko problémom pri degradácii atrazínu môže byť vznik medziproduktov, ktoré sú viac toxické ako pôvodný herbicíd. Ozonizácia pri zvýšenej hodnote pH patrí medzi pokročilé oxidačné procesy. Ide o proces, pri ktorom sa na odstraňovanie kontaminantov využíva ozón nepriamym oxidačným účinkom voľných radikálov, ktoré vznikajú pri rozklade ozónu vo vode v prítomnosti hydroxidových aniónov. Nepriama reakcia ozónu má značné výhody, nakoľko hydroxilové radikály reagujú rýchlo a reagujú s akoukoľvek zlúčeninou schopnou oxidácie [5]. Experimentálne merania boli uskutočnené v ozonizačnom reaktore s vonkajšou recirkuláciou reakčnej zmesi.

Podmienky experimentu boli nasledovné: prietok kyslíka $Q_{\text{O}_2} = 60 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, výkon generátora ozónu $P = 50 \%$ z maximálneho výkonu generátora ozónu, $t = 23^\circ\text{C}$, $p = 101\,325 \text{ Pa}$, $\text{pH} = 10$, reakčný čas bol 180 minút. Počiatočná koncentrácia atrazínu v procese ozonizácie bola $c = 0,03 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Po ozonizácii sme skúmali toxický účinok atrazínu a jeho oxidačných medziproduktov prostredníctvom ekotoxikologických testov. Ekotoxikologické testy sme uskutočnili na *Allium cepa* a *Sinapis alba* [6].

Výsledky a diskusia

Pri ekotoxikologických testoch bolo našim cieľom porovnať účinky atrazínu a jeho oxidačných produktov na rast koreňov *Sinapis alba* a na rast a hmotnosť koreňov *Allium cepa* pred ozonizáciou a po ozonizácii. Pri oboch testoch toxicity sme pozorovali pokles inhibičného vplyvu na rast a hmotnosť koreňov. V prípade testu toxicity na *Allium cepa*, kde je sledovaným parametrom inhibícia rastu koreňov sa toxicita príslušných oxidačných medziproduktov oproti atrazínu znížila o 72 %, a v prípade sledovania inhibície nárastu hmotnosti koreňov sa toxicita znížila o 54%. Na základe týchto výsledkov môžeme predpokladať, že proces ozonizácie bol účinný v produkcii menej toxických medziproduktov.

Záver

Zo získaných výsledkov môžeme zhodnotiť, že skúmanie pokročilých oxidačných procesov pri transformácii atrazínu na menej toxické medziprodukty má hlbší význam, avšak pre zabezpečenie lepšej výpovednej hodnoty by mal byť atrazín testovaný na rôznych trofických úrovniach, teda na úrovni producentov, konzumentov aj deštruentov.

Literatúra

- [1] Graymore, M.; Stagnitti, F.; Allinson, G. Environment International **2001**, 26 (7-8), 483-495.
- [2] Sene, L.; Converti, A.; Secchi, G. A. R.; Simao, R. Brazilian Archives of Biology and Technology **2010**, 53(2), 487-496.
- [3] ÚRAD VEREJNÉHO ZDRAVOTNÍCTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY [online].
https://www.uvzsr.sk/docs/info/pesticidy/Pesticidy_Zoznam.pdf
- [4] NARIADENIE VLÁDY Č. 167/2015 Z. z. Nariadenie vlády Slovenskej republiky, o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky.
- [5] Malik, S. N.; Ghosh, P. C.; Vaidya, A. N.; Mudliar, S. N. Journal of Water Process Engineering **2020**, 35.
- [6] Hybská, H.; Hroncová, E.; Ladomerský, J.; Balco, K.; Mitterpach, J. Materials **2017**, 10(5), 505–517.

Biouhlie ako nástroj zmiernenia dopadov klimatických zmien

Lucia Poltáková¹, Vladimír Frišták¹, Gerhard Soja²

*¹Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave, Priemyselná 4,
Trnava, 918 43*

*²Institute of Chemical and Energy Engineering, University of Natural Resources and Life
Sciences Vienna, Muthgasse 107, 1190 Viedeň, Rakúsko*

lucia.poltakova@tvu.sk

Úvod

Degradácia pôd predstavuje jeden z najzávažnejších dopadov klimatických zmien na poľnohospodárstvo, v kontexte úbytku organického uhlíka v pôde. Degradovaná pôda má nízky obsah organického C a následne sa stáva zdrojom emisií skleníkových plynov prítomných v atmosfére. Využitie biouhlia ako pôdneho aditíva predstavuje možnosť stabilizácie pôdneho organického uhlíka a zvyšovania schopnosti rastlín sekvestrovať uhlík [1].

Experimentálna časť

Vzorky biouhlia boli pripravené termochemickou konverziou pri teplote 500°C pomocou pyrolyzného reaktora o celkovom objeme 0,04 m³ za striktno anoxických podmienok z hnedých rias (BCBA), listov pálky širokolistej (BCLF) a stonky pálky širokolistej (BCST). V rámci fyzikálnochemickej charakterizácie sme stanovovali aktívne a potencionálne pH, EC, obsah uhličitanov, obsah popola a vlhkosti, CEC, AEC, bod nulového náboja (pHPZC) a povrchové funkčné skupiny.

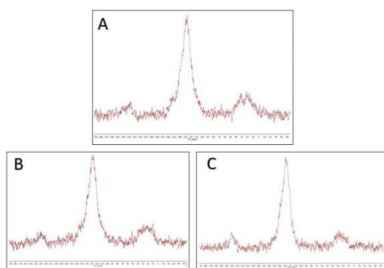
Zastúpenie povrchových funkčných skupín sme charakterizovali aj spektrálnou analýzou v infračervenej oblasti. Využitím RFA sme kvantifikovali celkovú koncentráciu As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe a Hg. Charakterizácia morfológie a štruktúry vzoriek bola uskutočnená pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM), pričom na mapovanie prvkov sa použila energeticky disperzná röntgenová spektroskopia (EDX). Spektrá ¹³C (100,73 MHz) CPMAS NMR vzoriek sme získali pomocou spektrometra Bruker AV WB 400 pri teplote 300 K s použitím 4 mm trojkanálovej hlavice sondy. Teoretický výpočet zmiernujúceho vplyvu jednotlivých vzoriek biouhlia na emisie skleníkových plynov sme uskutočnili pomocou rovnice (1) opísanej v práci [1].

$$GHG_{bc} = M_{bc}F_cF_{perm}^{44}_{12} + 0,23 \times n \times GWP_{N_2O} \quad (1)$$

Výsledky a diskusia

Fyzikálno-chemická charakterizácia vzoriek preukázala, že BCBA má najvyššie hodnoty aktívneho a potencionálneho pH, ale zastúpenie organického uhlíka je < 50%. Takéto nízke zastúpenie organického uhlíka je typické pre biouhlie z hnedých rias [2]. V prípade všetkých vzoriek boli hodnoty pHPZC vysoké, čo indikuje dominantné zastúpenie zásaditých funkčných skupín na povrchu biouhlia. Tento výsledok korešponduje s výsledkami Boehmovej titrácie. Porovnaním zastúpenia ťažkých kovov vo vzorkách BCBA, BCLF a BCST a noriem EBC sme zistili, že vzorka

BCST obsahovala trojnásobne vyššiu koncentráciu Cu a vzorka BCBA päťnásobne vyššiu koncentráciu As a trojnásobne vyššiu koncentráciu Hg. Spektrálnou analýzou v infračervenej oblasti sme zistili, že v prípade vzorky BCST sa čiastočne zachovala štruktúra lignínu. Tento výsledok potvrdzuje aj NMR analýza, kde sa v prípade vzorky BCST zobrazil intenzívny pík pri maxime 1405 1/cm, v oblasti charakteristickej pre C=C a CH₂ väzby, typicky sa nachádzajúcich v štruktúre lignínu (Obr.1).



Obr. 1 ¹³C NMR spektrá analyzovaných vzoriek BC_{LF} (A), BC_{BA} (B), BC_{ST} (C)

Na základe SEM snímok usudzujeme, že BC_{BA} má mikroporézny charakter, zatiaľ čo BC_{ST} a BC_{LF} mikroporézne. EDX analýza potvrdila majoritné zastúpenie C na povrchu všetkých troch typov biouhlia. V prípade teoretického výpočtu zmiernujúceho vplyvu biouhlia na emisie skleníkových plynov sme zvolili aplikačnú dávku 10t/ha do ornej pôdy s priemernou teplotou 14,9°C. Pri výpočtoch sme z praktického hľadiska vynechali časť rovnice týkajúcej sa emisií N₂O a za F_{perm} dosadili tabuľkovú hodnotu, pripadajúcu pre biouhlie pyrolyzované pri 450-600°C. Schopnosť vzoriek zmiernovať emisie skleníkových plynov rastie v smere BC_{BA} (13,12 tCO_{2e}/ha) < BC_{LF} (24,68 tCO_{2e}/ha) < BC_{ST} (25,66 tCO_{2e}/ha).

Záver

Na základe fyzikálno-chemickej charakterizácie vzoriek biouhlia sme zistili, že všetky vzorky majú vlastnosti typické pre biouhlie na báze rastlinnej biomasy, avšak v prípade BC_{BA} sme stanovili nižšie množstvo organického uhlíka, ktoré je typické pre biouhlie 2. triedy. Z výsledkov obsahu ťažkých kovov vo vzorkách ako jediné splnilo EBC normy BC_{LF}, ktoré možno označiť za biouhlie prémiovej kvality. Teoretický výpočet zmiernujúceho vplyvu jednotlivých vzoriek biouhlia preukázal, že všetky vzorky majú potenciál zmiernovať emisie skleníkových plynov pri aplikácii do pôdy. Zo získaných výsledkov možno usúdiť, že vhodnosť využitia jednotlivých vzoriek biouhlia ako pôdneho aditíva stúpa v poradí BC_{BA} < BC_{ST} < BC_{LF}.

PodĎakovanie

Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou- projekt VEGA 1/0178/20 ako aj Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. SK-AT-20-0004.

Literatúra

- [1] Frišták, V.; et al. Pyrolysis treatment of sewage sludge: a promising way to produce phosphorus fertilizer. *Journal of Cleaner Production*. **2018**, 172, 1772-1778.
- [2] Woolf, D.; et al. Greenhouse Gas Inventory Model for Biochar Additions to Soil. *Environmental Science & Technology*. **2021**, 55(21), 14795-14805.
- [3] Roberts, D.A; et al. Biochar from commercially cultivated seaweed for soil amelioration. *Scientific Reports*. **2015**, 5, 9665.

Monitoring výskytu ťažkých kovov v povrchovej vode a sedimentoch v oblasti vodnej nádrže Ružín

Annamária Stankovianska¹, Zuzana Imreová¹, Veronika Jančíková¹, Rebeka Jančíková², Ines Karlovská¹

*¹Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

²Gymnázium Gelnica, SNP 1, 056 01 Gelnica

xstankovianskaa@stuba.sk

Úvod

Vo východnej časti Nízkych Tatier sa nachádza majestátna Kráľová hoľa – matka štyroch významných slovenských riek - Hronu, Váhu, Hornádu a Hnilca. V roku 1963 začatá výstavba vodnej nádrže Ružín, ktorá slúži na zabezpečenie dostatku vody pre priemyselné závody, výrobu elektrickej energie a vodozádržné opatrenia. Okrem toho nádrž slúži aj na rekreačné účely [1]. Je to smutný pohľad, že hladina Ružina je zaplavená tonami odpadu, ktorý sem priniesli najmä spomínané rieky Hornád a Hnilec. Okrem samotného odpadu, k znečisteniu tejto priehrady prispieva rovnako aj vypúšťanie nedostatočne vyčistených odpadových vôd. Z tohto dôvodu je problematika vodnej nádrže Ružín v posledných rokoch tak preberaná.

Medzi časté kontaminujúce látky povrchových vôd patria okrem bežných znečisťujúcich látok aj ťažké kovy. Patria k nim hlavne nezastupiteľné mikroelementy ako je hliník, meď, zinok, nikel, olovo či železo. Ich nebezpečenstvo spočíva v kumulácii vo vode, vodných sedimentoch a v pôde a následne ich toxicitou pre všetky zložky životného prostredia [2].

Experimentálna časť

Na stanovenie ťažkých kovov vo vzorkách vody sme využili metódu atómovej absorpčnej spektrometrie. [3] Koncentrácia vybraných ťažkých kovov sa stanovovala v troch vzorkách odobratých z okolia priehrady Ružín (rieky Hornád a Hnilec) a so samotnej priehrady (Počkaj Beach). Arzén a ortuť sme stanovili prietokovou rozpúšťacou chronopotenciometriou [4]. Namerané koncentrácie vybraných ťažkých kovov, ktoré sme následne porovnali podľa NV 269/2010 Z.z. uvedené v prílohe 1 – časť B.

Prítomnosť ťažkých kovov sme pozorovali aj v odobratých sedimentoch, z ktorých sme pripravili výluh vysušením blatistého sedimentu a následným zaliatím 2 M roztoku kyseliny dusičnej. Po trepaní sme vzorku prefiltrovali a stanovili v nej vybrané ťažké kovy, ktorých koncentrácie sme porovnali s maximálnymi prípustnými koncentraciami platnými pre sedimenty uvedenými v Zákone č. 188/2003 Z. z. Okrem ukazovateľov uvedených v tomto zákone sme navyše stanovili v sedimente aj koncentráciu hliníka a železa.

Výsledky a diskusia

Tab. 1: Hodnoty koncentrácií ťažkých kovov vo vzorkách vôd stanovených atómovou absorpčnou spektrometriou

($\mu\text{g/l}$)	Arzén	Kadmium	Olovo	Meď	Chróm	Ortuť	Zinok
Hornád	0,49 \pm 0,07	£ 0,1	3,12 \pm 0,06	8,23 \pm 0,06	1,02 \pm 0,02	0,12 \pm 0,01	11,62 \pm 0,28
Hnilec	2,99 \pm 0,05	£ 0,1	1,71 \pm 0,07	1,89 \pm 0,02	£ 1	£ 0,1	2,44 \pm 0,02
Ružín	0,97 \pm 0,05	£ 0,1	4,51 \pm 0,12	2,67 \pm 0,03	£ 1	£ 0,1	15,64 \pm 0,21

Tab. 2: Výsledky analýz výluhu sedimentov odobratých z priehrady Ružín

Ťažký kov	Nameraná koncentrácia	Limitné hodnoty koncentrácie mg/kg sušiny
Hliník	4216,67	nie je
Meď	20	1000
Zinok	578,33	2500
Nikel	10,65	300
Olovo	1,38	750
Železo	14,97	nie je

Výsledky zobrazené v Tab. 1 nám hovoria o sumárnej koncentrácií ťažkých kovov v 3 vzorkách, ktoré boli odobraté z toku Hornád, Hnilec a priamo z vodnej nádrže Ružín – Počkaj beach. Výsledky zamerané na sledovanie obsahu Al, Cu, Zn, Ni, Pb a Fe v dnových sedimentoch sú zhrnuté v Tab. 2. Môžeme povedať, že žiadna maximálne prípustná koncentrácia, ktorá je daná zákonom č. 188/2003 Z.z. nebola prekročená. Vyššiu hodnotu koncentrácie ($c = 78,33 \text{ mg/l}$) dosiahol zinok, ktorý sa do vôd dostáva buď v podobe zinkovej rudy alebo sa uvoľňuje z vyhodenených pozinkovaných nádob, potrubí či plechov. Najvyššiu koncentráciu v porovnaní s inými analyzovanými prvkami, a to až 4 216,67 mg/l preukázal hliník. Dôvodom všeobecne vysokého množstva hliníka v dnových sedimentoch je fakt, že hliník je jedným z litofilných prvkov nachádzajúcich sa v geologickom prostredí a má dobré migračné schopnosti uvoľňovať sa do sedimentov.

Záver

Z výsledkov môžeme vidieť, že niektoré ukazovatele kvality povrchových vôd podľa Nariadenia vlády č. 269/2010 Z.z. a sedimentov podľa Zákona č. 188/2003 Z.z. sú zvýšené, ale ukazovatele nie sú prekročené. Stála prítomnosť ťažkých kovov je potenciálny problém z hľadiska toxicity pre vodné ekosystémy, pretože majú akumuláciu schopnosť v tkanivách organizmov. Preto je monitoring vôd a najmä sedimentov viac ako dôležitý.

Literatúra

- [1] Červák, D. Ružín ako ho (ne)poznáte. dostupné online : <https://www.slovenskyrybar.sk/magazin/7-2014/ruzin-ako-ho-nepoznate>
- [2] Tichý, M. Toxikologie pro Chemiky, Karolinum, 2004. ISBN: 802460566X
- [3] Komínková, J.; Mestek, O. Atomová absorpční spektrometrie. dostupné online : <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/AAS.pdf?redirected>
- [4] Tkáčová, J.; Horváth, M.; Kassai, A.; Horáková, S. Stanovenie kadmia a olova metódou prietokovej rozpúšťacej chronopotenciometrie vo vodách určených na ľudskú spotrebu. Hydrochémia, 2012. dostupné online : https://www.vuvh.sk/download/kniznica/zborniky/zb_hydrochemia12/17.pdf

Koagulácia a dezinfekcia ako konečná úprava vyčistených komunálnych odpadových vôd za účelom opakovaného využitia v poľnohospodárstve

Filip Takács, Igor Bodík, Dóra Varjúová

*STU Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie environmentálneho inžinierstva,
Radlinského 2101/9, 81237 Bratislava*

xtakacsf@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti sa mnoho krajín a regiónov stretáva s problémom nedostatku pitnej, ale aj závlahovej vody. Príčinou je často pretrvávajúce sucho, alebo zmena rozloženia atmosférických zrážok v priebehu roka. Ako jedno z možných riešení problematiky nedostatku pitnej, poľnohospodárskej, alebo úžitkovej vody sa javí opätovné využitie vyčistených komunálnych splaškových odpadových vôd po patričnej dodatočnej úprave, aby kvalita takejto vody zodpovedala požadovanej legislatívnej kvalite. V európskej únii sa pripravil legislatívny podklad, ktorý hovorí o kvalitatívnej klasifikácii vôd, minimálnym požiadavkám na vodu a o frekvencií monitorovania kvality. Pre poľnohospodárske využitie sú stanovené triedy kvality spracovanej vody do kategórií A, B, C a D podľa typu vysadenej plodiny a jej kontaktu s danou závlahovou vodou. Limity sú určené pre parametre BSK₅, množstvo baktérií E . coli, zákal a koncentrácia nerozpustených látok [1, 2, 3].

Ciele práce

Cieľom práce je experimentálne vyskúšať v laboratórnom prostredí jednotlivé konfigurácie procesov koagulácie a najmä dezinfekcie na vyčistenej odpadovej vode z ČOV Devínska Nová Ves a vyhodnotiť ktoré nastavenie procesu poskytuje dočistenú odpadovú vodu požadovanej kvality na poľnohospodárske účely.

Experimentálna časť

Experimentálne sme simulovali dočistenie odpadovej vody z odtoku ČOV Devínska Nová Ves pomocou vsádzkového reaktoru. V prvom kroku sme vykonali koaguláciu. Koagulačné činidlo bol 42 percentný síran železitý. Vzorky vody sme najprv umiestnili do miešacieho zariadenia na rýchle otáčky – 200 RPM. Po pridaní 0,3 ml koagulačného činidla sme minútu nechali prebiehať intenzívne miešanie. Následne sme prepli intenzitu miešania na nízke otáčky – 15 RPM po dobu 15 minút. Po ukončení koagulácie sme vzorku nechali sedimentovať. Po sedimentácii sme efluent oddelili od zrazeniny a použili ho v nasledujúcom kroku dezinfekcie. Dezinfekcia prebehla v pripravenej nádobe s UV žiaričom. Žiarič sme nechali pôsobiť v rôzne dlhých intervaloch na rôzne výšky hladín vody v zariadení. V jednotlivých fázach čistenia sme sledovali hodnoty parametrov pH pomocou pH sondy, CHSK pomocou HACH setu LCK 1414, koncentrácie NL

gravimetricky, koncentrácie amoniakálneho dusíka HACH setom LCK 301 a zákal sondou na zákal Multi 3620 IDS. Vyhodnocovali sme aj mikrobiologické parametre a koncentráciu liečiv vo vzorke.

Výsledky a záver

Vďaka jednotlivým stanoveniam vieme povedať že naša surová voda má oproti vode po úprave koaguláciou vyššie pH, teda je zásaditejšia – pokles pH po koagulácii o 1 (zo 7 na 6). Taktiež má vyššiu koncentráciu CHSK o približne dvojnásobok – pokles CHSK po koagulácii z $27,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ na $15,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Koncentrácia nerozpustených látok klesla po koagulácii z $54 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ na $19 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Koncentrácia amoniakálneho dusíka jemne poklesla, a zákal sa menil len nepatrne, z 3 NTU na 2,9 NTU. Na analýzu koncentrácie liečiv po dezinfekcii UV žiaričom sa ešte čaká, podobne ako na mikrobiologické výsledky. Predpokladá sa klesajúce množstvo zvyšných baktérií E. coli v odpadovej vode pri predĺžení hydraulického zdržnej doby vody v dezinfekčnej nádobe. Rovnako očakávame nižšie množstvo baktérií v dočistenej vode, keď dezinfekcia prebieha pri nižšej hladine vody v dezinfekčnej nádobe. Výsledky experimentu sa môžu ďalej testovať na poloprevádzkovom prietokovom systéme, aby sa overila správna konfigurácia parametrov dočistenia a aby sa zistili nedostatky spôsobené rozdielom vo vsádzkovom a prietokovom usporiadaní experimentu.



Obrázok 1 Pohľad na proces koagulácie počas pomalého miešania s otáčkami 15 RPM.

Literatúra

- [1] European Commission, Circular economy action plan for a cleaner and more competitive Europe, 2020. [online 2022-10-28] https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/new_circular_economy_action_plan.pdf
- [2] Partyka, M. L.; Bond, R. F. Science of The Total Environment 2022, 828, ISSN 0048-9697.
- [3] Úradný vestník Európskej únie, Nariadenie európskeho parlamentu a rady (EÚ) 2020/741 o minimálnych požiadavkách na opätovné využívanie vody, 2020, L 177/32, ISSN 1977-0790.

Monitoring vplyvu karbonizovaných čistiarenských kalov na kvalitu a kvantitu odtekajúcej dažďovej vody zo zelených striech – dvojročná štúdia

Lenka Vavrincová, Jana Urbanová, Martin Pipiška

*Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave,
Priemyselná 4, Trnava, 918 43*

lenka.vavrincova@tvu.sk

Úvod

Výber zložiek substrátov pre extenzívne zelené strechy ponúka možnosť využitia rôznych recyklovaných či odpadových materiálov, čo ešte zvyrazňuje environmentálne benefity zelených striech. V rámci odpadového hospodárstva je v súčasnosti jedným z najväčších problémov nakladanie s čistiarenskými kalmi. Kaly vznikajúce ako vedľajší produkt pri čistení odpadových vôd síce obsahujú vysoký podiel živín (predovšetkým dusíka a fosforu), avšak prítomnosť ťažkých kovov, mikropolutantov a patogénov predstavuje potenciálne riziko pre pôdno-rastlinný systém i zdravie človeka, čo prakticky znemožňuje ich aplikáciu do poľnohospodárskej pôdy [1]. Využitie kalov ako pôdneho aditíva sa javí reálnejšie po ich termochemickej úprave, ktorou sa zabezpečí eliminácia mikropolutantov a hygienizácia kalov, no obsah živín vo výslednom produkte – biouhľí sa zachová. Ani v prípade karbonizovaných kalov však aplikácia do pôdy nie je legislatívou povolená, preto sa ako zaujímavá možnosť javí využívanie biouhľia na báze čistiarenských kalov ako zložky substrátov pre extenzívne zelené strechy.

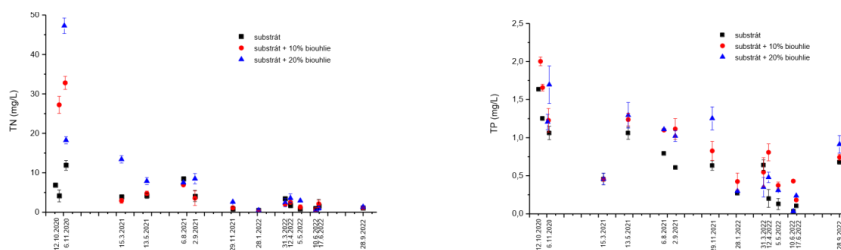
Experimentálna časť

Experimentálna zelená strecha sa inštalovala na streche Pedagogickej fakulty Trnavskej univerzity v októbri v roku 2020. Pripravené extenzívne substráty (bez biouhľia, s prídavkom 10 a 20% pyrolyzovaných kalov (v/v)) sa uložili do polypropylénových boxov s rozmermi 60 × 40 × 12 cm s drenážnou vrstvou Nophadrain ND 100. Z každého typu extenzívneho substrátu sa pripravili 4 ks boxov, pričom výška substrátu po zarovnaní dosahovala 8 cm. Do každého boxu sa vysadilo 9 rastlín rodu *Sedum* a boxy sa umiestnili na streche so sklonom 4,5°. Na monitorovanie dennej teploty, vlhkosti a úhrnu zrážok (30 min interval) sa použila meteostanica Garni 935PC. Vlhkosť a teplota extenzívnych substrátov sa monitorovali v 30 min intervaloch použitím senzorov pôdnej teploty a vlhkosti SMT100, pričom dáta sa zaznamenávali na datalogger TruLog100 s využitím softvéru TrueLog 100-configuration software V2.5.0 (Truebner, Nemecko). Zber odtekajúcej dažďovej vody do plastových kanistrov pod každým boxom sa zabezpečil navítaním otvorov do dna boxov. Vo vzorkách eluátu sa stanovili pH, EC a TDS použitím pH metra WTW Multi 3420. Celková koncentrácia N, P a CHSK sa stanovili spektrofotometricky.

Výsledky a diskusia

V priebehu sledovaného obdobia (október 2020 – október 2022) sme po zrážkových udalostiach zachytávali vodu odtekajúcu z extenzívnych strešných substrátov s a bez prídavku biouhľia. Substráty s biouhľím mali výrazne vyššiu retenčnú kapacitu i vlhkosť ako komerčné substráty, a to obzvlášť v

horúcom letnom období. pH sa v sledovanom období pohybovalo medzi 6,41 – 9,75 s vyššími hodnotami pozorovanými opakovane v skorých jarných mesiacoch, pre ktoré je typické rozmázanie substrátov sprevádzané zvýšenou koncentráciou uhlíčanov v substrátovom roztoku. K výraznejšiemu zvýšeniu pH došlo aj v letnom období 2021, čo zrejme súviselo s prítomnosťou rias v zberných nádobách, ktoré sa v teplých mesiacoch v neodbornom eluáte rozrástli. Biouhlie však významne neovplyvnilo pH eluátu. Takmer žiadne rozdiely medzi komerčným a biouhlím modifikovaným substrátom sme neevidovali ani v prípade EC, ktorá z hodnôt 6 – 9 mS/cm na začiatku experimentu už vo februári 2021 prudko klesla a koncom sledovaného obdobia vykazovala ustálené hodnoty okolo 0,2 mS/cm. Klesajúci trend v priebehu 2 rokov od založenia experimentu sme pozorovali aj pri chemickej spotrebe kyslíka (CHSK), ktorá mierne vzrastala po nárazových zrážkach, avšak od marca 2021 už neprekročila hodnotu 200 mg/L. Uvedený vplyv zrážok je opačný než uvádzajú Ferrans a kol. [2], podľa ktorých koncentrácie CHSK stúpajú pri miernejších zrážkach. Naše výsledky sa so zisteniami iných autorov nezhodovali ani pri posudzovaní vplyvu biouhlia na CHSK eluátu. Napr. podľa Qianqian a kol. [3] má biouhlie schopnosť znižovať CHSK v odtoku, avšak nami získané dáta tento efekt nepotvrdzujú. Biouhlie nemalo významnejší vplyv ani na celkové koncentrácie N a P v eluátoch, ktoré boli najvyššie tesne po založení experimentu. K miernym nárastom koncentrácií N i P v eluátoch dochádzalo po nárazových zrážkach (obr. 1). Napr. 31.3.2022, kedy po dlhšom období sucha nárazovo napršalo do 20 mm zrážok, koncentrácia N vzrástla z 0,323 – 0,488 mg/L (28.1.2022) na hodnoty 1,960 – 3,408 mg/L. Podobný jav sme zaznamenali i pri P.



Obr. 1. Celková koncentrácia N a P v eluátoch z extenzívnych strešných substrátov bez a s 10 a 20 % prídavkom biouhlia.

Záver

Z uvedených výsledkov je zjavné, že biouhlie z čistiarenských kalov zlepšuje hydraulické vlastnosti extenzívnych strešných substrátov a zároveň nezhoršuje kvalitu eluátu, vďaka čomu sa javí ako vhodná zložka takýchto substrátov. Na základe možnosti využitia biouhlia v strešných substrátoch usudzujeme, že práve pyrolýza kalov predstavuje optimálny spôsob ich spracovania.

PodĎakovanie

Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou- projekt VEGA 1/0178/20 ako aj Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. SK-AT-20-0004.

Literatúra

- [1] Yakameran, E.; Ari, A.; Aygün, A. Land application of municipal sewage sludge: Human health risk assessment of heavy metals. *Journal of Cleaner Production*. **2021**, 319, 128568.
- [2] Ferrans, P. a kol. Effect of Green Roof Configuration and Hydrological Variables on Runoff Water Quantity and Quality. *Water*. **2018**, 10(7), 960.
- [3] Qianqian, Z. a kol. Analysis of the effect of green roof substrate amended with biochar on water quality and quantity of rainfall runoff. *Environ. Monit. Assess.* **2019**, 191, 304.

Opätovné využitie iónov železa v aktivačnej nádrži po zrážaní sulfidov

Ing. Tomáš Lukáč, Ing. Zuzana Imreová, PhD.

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

tomass.lukac@gmail.com

Úvod

Jedným z dôsledkov oxidačno-redukčných reakcií prebiehajúcich v kanalizačných systémoch je redukcia síranov na sulfidy. Sulfidická síra, resp. jej nedisociovaná časť je toxická a v kanalizačných systémoch má negatívne dôsledky, spôsobuje zápach, s ktorým je úzko spätá aj korózia potrubí a zariadení.

Zamedziť produkcii sulfidov, respektíve eliminovať zápach vieme viacerými spôsobmi, jedným z nich je zrážanie sulfidov soľami železa. Touto metódou vieme účinne vyzrážať sulfidy z odpadovej vody. Vytvorené zrazeniny pritečú na ČOV, kde bol predpoklad, že by v oxidickej časti mohli po oxidácii sulfidov na vyšší oxidačný stupeň ostať prístupné ióny železa pre ďalšie zrážanie fosforu. Práve ióny železa sa v dnešnej dobe dávajú na ČOV pre zrážanie fosforu.

Experimentálna časť

Správanie zrazenín a posúdenie schopnosti ich sedimentácie sme overovali sedimentačnými testami syntetickej odpadovej vody o objeme 1 L s nasledovným zložením: S^{2-} 10 mg/l, NO_3^- -N 25 mg/l, PO_4^{3-} -P 10 mg/l, CHSK 300 mg/l, Fe^{2+} 30 mg/l. Pridávalo sa zrážacie činidlo s následným rýchlym rozmiešaním po dobu 1 minúty. Test následne pokračoval procesom sedimentácie. Uskutočnili sme takisto sedimentačný test s flokulačnou fázou, ktorá pozostávala z 1 minútového rýchleho miešania (500 rpm), 15-minútové pomalé miešanie a následne sedimentácia. V jednotlivých časových úsekoch sa uskutočnil odber a analýza S^{2-} .

Výsledky a diskusia

Po nadávkovaní iónov železa do kanalizácie sa vplyvom prostredia vytvoria zrazeniny FeS. Predmetom nášho skúmania bolo, aká časť zrazenín sa na ČOV s usadzovacou nádržou usadí v tejto nádrži a aká časť pretečie usadzovacou nádržou do aktivácie, kde je možnosť opätovne využiť ióny železa. ČOV s usadzovacou nádržou sú bežnou používanou technológiou v oblasti čistenia odpadových vôd.

Výsledky sedimentačných testov sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke:

Tab.1 Koncentrácia S^{2-} po sedimentácii v určitých časových úsekoch

Čas (min)	Zrážanie + sedimentácia	Zrážanie + pomalé miešanie + sedimentácia
	S^{2-} [mg/l]	S^{2-} [mg/l]
30	9	8
60	6,5	5
120	5	2
180	2	0,5

Sedimentačné testy ukázali, že pri polhodinovej sedimentácii sa bez flokulácie usadí 10% častíc, pri sedimentácii aj s flokulačnou fázou je to 20%. Z výsledkov je zrejmé, že pri hodinovej zdržnej dobe, ktorá je bežná aj pre usadzovacie nádrže na prevádzkach ČOV, bude sedimentovať 35%, resp. 50% zrazenín. To znamená, že veľká časť zrazenín prejde usadzovacou nádržou do aktivácie. Zároveň je možné pozorovať pozitívny vplyv flokulácie na sedimentáciu, kde sa tvoria väčšie vločky. Ak chceme opätovne využiť už nadávkované železo, je logickou snahou usadiť čo najmenej zrazenín FeS , to znamená udržiavať zdržnú dobu v usadzovacej nádrži na úrovni 1 hod. Je však otáznе, aký by táto zdržná doba mala vplyv na produkciu primárneho kalu a jeho následné spracovanie a zhodnocovanie v bioplynovej stanici.

Záver

Zrazeniny FeS sú ľahké, jemné a sedimentujú pomaly. Sedimentačné testy potvrdili, že polovica, resp. väčšia časť zrazenín sa v primárnej usadzovacej nádrži neusadí, ale pretečie až do aktivácie. V aktivácii sa vplyvom prevzdušňovania zoxидуje sulfidická síra a ióny železa sa stanú prístupnými pre ďalšie využitie.

Literatúra

- [1] Pitter, P.; Hydrochemie. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha. **2015**.
- [2] Talaiekhzani, A.; et al. An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems. *Journal of Environmental Management*. **2016**, 170, 186-206.
- [3] Gutierrez, O.; et al. Iron Salts Dosage for Sulfide Control in Sewers Induces Chemical Phosphorus Removal during Wastewater Treatment. *Water Research*. **2010**, 44, 3467 – 3475.

Posterová sekcia - stredoškolskí účastníci

Je v neživej prírode život?

Natália Mjartanová

Stredná odborná škola Nováky, Rastislavova 332, 972 71 Nováky

natymjartanova@gmail.com

Úvod

Kameň bol hlavnou surovinou na výrobu pracovných nástrojov v kamennej dobe. Aj v stavebníctve sa využíva od nepamäti. Z kameňa sa stavali pyramídy, chrámy alebo zavlažovacie systémy. Kamene delíme na horniny a minerály. Hornina je rôznorodá, anorganická prírodnina, zložená z viacerých minerálov. Minerál má rovnorodé chemické zloženie a prirodzene sa vyskytuje v prírode. Horniny a minerály majú svoje chemické vzorce podľa ktorých môžeme určiť, aké prvky sa tam nachádzajú.

Mojim zámerom je vás oboznámiť o kráse a zložení minerálov, prezentovať moje potulky po Slovensku a ukázať, že aj neživá príroda je zaujímavá a rozhodne sa jej oplatí venovať viac pozornosti.

Experimentálna časť

Experimentálna časť bude vychádzať z mojej zhotovenej zbierky minerálov, ktoré som našla na lokalitách na Slovensku. Náleziská minerálov sa nachádzajú na haldách za dedinami, v kameňolomoch a niektoré sú hlboko ukryté v lesoch. Mojimi pracovnými nástrojmi sú lopaty a krompáče. Na prenos vzoriek používam drevené debničky alebo pevnejšie nádoby. Vzorky nájdené na lokalite zabalím do novín aby sa nepoškodili. V domácom laboratóriu minerály čistím od nečistôt pomocou kefky a vody. Niektoré kamene umývam viackrát, pretože nečistoty sa nachádzajú aj v miestach, ktoré sa ťažšie umývajú.

Vzhľadom na môj odbor ktorý študujem na strednej škole chcem moje skúmanie v tomto ročníku posunúť na vyššiu úroveň a stanoviť niektoré chemické zlúčeniny. Priblížiť túto neživú prírodu prostredníctvom chémie aj ostatným študentom.

Výsledky a diskusia

V súčasnosti sú moje výsledky vlastná zbierka minerálov a hornín a mám pred sebou problémovú úlohu, ktorú beriem ako výzvu – stanoviť v niektorých druhoch samotné prvky. Myslím, že sa mi podarí stanoviť veľa prvkov. Na stanovenie použijem napríklad kryštály z dediny Vyhne, v ktorých sa bude dať stanoviť kremík alebo použijem pyrit, v ktorom sa má údajne nachádzať železo. Taktiež spočíva s oboznámením ľudí o kráse minerálov – svoju prácu predstavím žiakom na strednej škole a aj ich zapojím do určitých úloh ktoré mám pre nich pripravené a porozprávam im o lokalitách ktoré som navštívila na Slovensku.

Záver

Aj kamene môžu byť zaujímavé – touto prácou sa to snažím dokázať. Ukážem vám, že aj neživá príroda má život a porozprávam vám o ukrytých lokalitách na Slovensku. Prevediem vás mojim svetom – záľubou ktorá nie je až tak bežná. Počas štúdia sa mi podarilo zakomponovať do mojej záľuby aj chémiu a tieto poznatky chcem ďalej prezentovať verejnosti.

Literatúra

- [1] WALSH, Kevin – PRICE, Monica. 2006. Príroda do vrecka: minerály a horniny. 2. vyd. Bratislava: Slovart, 2006, 224 s. ISBN 978-80-556-0837-2.
- [2] PELLANT, Chris. 2005. Príroda v kocke: horniny a minerály. 3. vyd. Bratislava: Ikar, 2005, 256 s. ISBN 80-551-1020-4.
- [3] VANEK, Marcel. 2012. Láska k šutrům. 2. vyd. Praha: MILAHELP s.r.o., Praha 2, 2012, 316 s. ISBN: 978-80-87279-13-7

Voda tvrdá ako kameň?

Miroslav Ofertáler, Vanesa Šurkalová

Stredná odborná škola, Rastislavova 332, 972 71 Nováky

miroslavofetaler13@gmail.com, surki4b@gmail.com

Úvod

Počas nášho predchádzajúceho štúdia sme neprejavovali záujem o rozšírenie vedomostí v oblasti životného prostredia, pretože ako väčšina maloletých sme mali iné záujmy. Rodičia nás už od malička viedli cestou, aby sme si chránili a vážili prírodu no považovali sme to za menej podstatné. Počas štúdia na strednej škole sme sa s problematikou životného prostredia stretávali čoraz častejšie a naše myšlienky začali byť plné otázok “Prečo je vody nedostatok?, Ako to môžem zmeniť? Ako veľmi to môže ovplyvniť naše životy? Čo to znamená tvrdosť vody? ... “ Odpovede na väčšinu týchto otázok sme zistili až na strednej odbornej škole počas projektu “Praktikum mladých environmentalistov”, kde nás zaujala laboratórna práca s názvom Chelatometria, pomocou ktorej sme začali zisťovať tvrdosti vôd v rôznych lokalitách. Vzhľadom na náš odbor by sme sa chceli ďalej venovať tejto práci, pretože pomocou tejto práce vieme stanoviť tvrdosť vody. S ohľadom na to, že pochádzame z regiónu Horná Nitra, kde problémy s podzemnou vodou, tvrdosťou vody alebo znečistením vodných tokov kvôli pretrvávajúcemu priemyslu a inými zásadnými faktormi je nepriaznivá, v skutku nepekná a nezdravá vlastnosť tohto regiónu. V dôsledku veľkého environmentálneho znečistenia by sme chceli zhrnúť riadne namerané výsledky od starších spolužiakov a ďalej rozvinúť a premerať určité namerané hodnoty, aby sme vedeli skonštatovať aktuálnu situáciu čo sa týka vody v našom regióne. Ďalším našim prioritným cieľom je priblížiť oblasť chémie a environmentálnej problematiky aj mladšiemu publiku.

Experimentálna časť

Pri tejto práci budeme vychádzať z nameraných výsledkov a zdokumentovaných hodnôt v tabuľkách starších žiakov, ktorí sa tejto práci už venovali podrobnejšie. My by sme v téme tejto problematiky nášho regiónu nadviazali a počas nášho experimentálneho skúmania zistiť aktuálne hodnoty a poznatky. Zmapujeme oblasť Hornej Nitry cez celkovú a prechodnú tvrdosť vody.

Výsledky a diskusia

Naším prioritným cieľom je zmapovať čo najviac vzoriek a stanovení vody v okolí Hornej Nitry. Vzhľadom na znečistenie v tomto regióne chceme vzorky získavať hlavne tu, a výsledky stanovení porovnať so staršími stanoveniami – v našom budúcom experimentálnom skúmaní. Zistené informácie budeme prehľadne spracovávať do tabuliek. Taktiež chceme mladšie publikum predstaviť a zoznámiť s touto problematikou v prípade ich nedostatočného vzdelania ohľadom environmentalistiky.

Záver

Naším hlavným cieľom je zamerať sa na vodu v našom okolí s ktorou prichádzame do každodenného kontaktu či už ju konzumujeme alebo využívame na relaxačné účinky alebo pri praktických životných

potrebách, a zistiť či je voda na toľko znečistená aby dokázala ohrozovať životy bežných ľudí na Hornej Nitre. Postupne stanovované vzorky budeme spracovávať do tabuliek a porovnávať. Rozšíriť problematiku aj u mladšieho publika. Prezentovať už namerané výsledky širšej verejnosti.

Literatúra

- [1] ZEMENÍKOVÁ, Adriana a kolektív. 2022. Stanovenie kvality vody v priemyselne znečistených zónach Hornej Nitry / záverečná práca). Nováky: Stredná odborná škola, 2022. 24 s.
- [2] Chelatometria. Komplexomerické titrácie. Dostupné online na internete: [online] [cit. 07.10.2022] <<http://ilovechemistry.info/pokusy/zobraz/TvrDOS%20vody>>

Vplyv polyvinylchloridu na správanie rýb

Timotej Blahušiak

Gymnázium Jozefa Lettricha, J. Lettricha 2, 036 01 Martin

timoblahusiak@gmail.com

Témou našej práce bol vplyv PVC na správanie rýb. PVC sa si vybrali z dôvodu, že je jedným z najbežnejšie sa vyskytujúcich plastov vôbec. Preto sme sa zamerali na jeho vplyv na živé organizmy, keďže je spoločnosťou produkovaný vo veľkých množstvách a jeho degradovateľnosť v prírode je pomalá a zdĺhavá a taktiež preto, že samotná problematika kumulácie plastov v životnom prostredí sa javí ako jeden z najzávažnejších environmentálnych problémov súčasnosti.

Cieľom našej práce bolo zrealizovať experiment vplyvu mikroplastov PVC na sladkovodný druh rýb, konkrétne na druh Gupky dúhovej – *Poecilia reticulata*. Na tomto druhu rýb sme pozorovali jej behaviorálne zmeny po kontaminácii jej životného prostredia mikroplastami PVC. Dochádzalo k zásadným zmenám správania sa a celkového prežívania rýb v kontaminovanom prostredí pri porovnaní so štandardnou vzorkou, ktorá obývala nekontaminované prostredie.

Do štyroch sklenených nádob o objeme 5l boli jednotlivo vložené štyri ryby z druhu Gupka dúhová (*Poecilia reticulata*). V každej nádobe sa nachádzali dve samičky a dva samčeky tohto druhu. Do nádob bola naliata voda s objemom 3 litre. Na analytických váhach boli postupne odvážené vybrané mikroplasty PVC s veľkosťami: Pre prvú vzorku bola vybraná veľkosť MP PVC 1,25 mm > a 4. vzorka bola bez prítomnosti MP – ŠTANDARD. Do troch nádob bolo pridaných jednotlivo 40 mg mikroplastov. V štvrtej nádobe sa nachádzali ryby, ktoré neprišli do kontaktu s mikroplastami a slúžili ako štandard v časti Behaviorálne testy.

Po 4 týždňoch bola z každej nádoby vybratý 1 samec a 1 samička, a ktorej bola pomocou fluorescenčného mikroskopu pozorovaná možná prítomnosť mikroplastov. Samec ryby, ktorý prišiel do kontaktu s mikroplastom PVC mal väčšiu celkovú rýchlosť, prejdenú vzdialenosť a aktívny čas ako samec ryby, ktorý nebol v kontakte s mikroplastom PVC. Samica ryby, ktorá prišla do kontaktu s mikroplastom PVC má nižšiu priemernú rýchlosť, ale väčšiu prejdenú vzdialenosť a aktívny čas ako samica ryby, ktorá nebola v kontakte s mikroplastom PVC. Následne po stanovení behaviorálnych testov sme rybu pozorovali pod mikroskopom. Podľa obrázku môžeme vidieť jasný dôkaz mikroplastov PVC v črevách, žiabrách a na chvoste ryby. Dôkazom je odraz svetla od mikroplastov za použitia fluorescenčného mikroskopu.

Na základe nášho experimentu sme došli k zisteniam, že plasty ako polutanty majú veľký vplyv na životné prostredie a na organizmy nachádzajúce sa v tomto životnom prostredí. Mikropolutanty PVC značne ovplyvňovali správanie sa našich experimentálnych organizmov, čo sme porovnali s kontrolnou skupinou, ktorá bola osadená v nekontaminovanom prostredí bez prítomnosti týchto mikroplastov PVC. Prítomnosť mikroplastov PVC v organizmoch experimentálnych skupín gupiek sme taktiež dokázali prostredníctvom fluorescenčného mikroskopu.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou STU, Fakulty chemickej a potravinárskej technológie za pomoci konzultantov: doc. Ing. Tomáš Mackuľák, PhD., Ing. Noemi Púček Belišová a PaedDr. Mgr. Eva Krajčovičová, PhD.

Literatúra

- [1] L. Rowe, M. Kubalewski, R. Clark a kol.: Detecting Microplastics in Soil and Sediment in an Undergraduate Environmental Chemistry Laboratory Experiment That Promotes Skill Building and Encourages Environmental Awareness, *Journal of Chemical Education*, 24, 2018.
- [2] Ch.-B. Jeong, H.-M. Kang, M.-Ch. Lee a kol.: Adverse Adverse effects of microplastics and oxidative stress-induced MAPK/Nrf2 pathway-mediated defense mechanisms in the marine copepod *Paracyclopsina nana*, *Scientific Reports*, 7, 2017, s: 1-3.
- [3] J.C. Jiménez, M.S. Mederos, G. Mir a kol.: “Agüita con el Plástico”: Society as Part of the Solution of Plastic Pollution, *Fate and Impact of Microplastics in Marine Ecosystems*, 2016, s: 26.
- [4] A. Grenčíková, P. Bimová, J. Ryba, S. Kecskéssová, T. Mackuľak: Mikroplasty ako environmentálne riziko / Microplastes as the environmental risk (Review). *Chemické listy* 113, 16–22 (2019).
- [5] A. Škulcová A. Grenčíková, N. Belišová, D. Bondarev, P. Horký, T. Mackuľak. Identification and Analysis of Microplastics from Aqueous Media. *Chemické listy* 113, 589–596 (2019).

Vplyv stravy na akné

Petra Rohoňová

Gymnázium Jozefa Lettricha, J. Lettricha 2, 036 01 Martin

petrarohonova84@gmail.com

Naším hlavným cieľom v teoretickej časti práce bolo oboznámiť a objasniť ľuďom, čo je to akné, rôzne druhy akné, ktoré môžu vznikáť nie len u ľudí v pubertálnom veku, ale aj napríklad u novorodencov, dospelých ľudí či tehotných žien. Ďalej sme sa snažili objasniť ako sa akné tvorí a možné riešenia pomoci pri liečbe akné. Tieto ciele sa nám podarilo splniť a na základe novozískaných poznatkov spracovať aj praktickú časť našej práce, ktorú sme rozdelili na 2 sekvencie.

V praktickej časti bolo naším hlavným cieľom zistiť pomocou dotazníka, aké množstvo ľudí a prevažne v akom veku týmto ochorením trpí a či títo ľudia niekedy v minulosti skúsili, alebo popriprade stále skúšajú zaradiť zmenu stravovania ako doplnkovú pomoc pri liečbe akné. Pomocou dotazníkovej formy sa nám podarilo aj tento cieľ dosiahnuť a získať potrebné informácie na vyhodnotenie našich záverov. Na základe dotazníka sme vyhodnotili záver, ktorý bol nemilý no bohužiaľ neprekvapivý, a to že mnoho mladých ľudí trpí problémom s akné. Akné sa vyskytuje prevažne u mládeže a to hlavne vo veku 15-18 rokov. Dospeli sme tiež k záveru, že veľa z nich sa to snaží riešiť pomocou zmeny stravovania popriprade aspoň vyradením určitých pár potravín. Zistili sme tiež, že takáto pomoc vo väčšine prípadov pomáha a spresnili sme si, ktoré potraviny majú podľa respondentov najväčší vplyv na tvorbu akné.

Výsledky z dotazníka sme si potvrdili aj v experimentálnej časti, kde sme dokázali, že strava naozaj môže ovplyvňovať tvorbu akné v pozitívnom smere, aj keď u rôznych ľudí to môžu byť rozličné potraviny. V druhej sekvencii našej praktickej časti sme realizovali experiment, ktorého cieľom bolo zistiť vplyv konkrétnych typov dietetického stravovania na výskyt resp. akné. Realizovali sme 3 typy dietetického stravovania – diétu s vylúčením mliečnych výrobkov, diétu, kde sme obmedzili príjem potravín s vysokým glykemickým indexom (GI) a tiež sme vyradili sladké jedlá a nápoje. V poslednej diéte sme obmedzili tuky, sacharidy a transmastné vyššie karboxylové kyseliny v strave. Pre nás to boli mliečne výrobky ako hlavný indikátor vzniku akné, ale ostatné diéty nijak negatívne nezareagovali, skôr neutrálne až pozitívne. Na konci experimentu sme tiež zistili, že mliečne výrobky sú vo všeobecnosti hlavným podnetom vzniku akné a tiež, že je mnoho faktorov, ktoré toto ochorenie ovplyvňujú.

Literatúra

- [1] Akné. [s.a.]. [online]. [cit.2021.11.10]. Dostupné z: https://www.laroche-posay.sk/akne?gclid=CjwKCAjwoP6LBhBIEiwAvCcthIEFeTr1pWBIGbBYeUcPnne3C_LiM Qw7 KPmk6X2eeCxKC9_f63L87hoCQKYQAvD_BwE
- [2] Akné - čo spôsobuje a ako ho liečiť. [s.a.]. [online]. [cit.2021.11.10]. Dostupné z: <https://www.medicals-cosmetics.com/aktuality-1/akne-co-sposobuje-a-ako-ho-liecit>
- [3] Aknózna pleť všeobecne. [s.a.]. [online]. [cit.2021.11.10]. Dostupné z: <https://www.eucerin.sk/indikacie/acne-prone-skin/aknozna-plet-vseobecne>
- [4] Ako liečiť akné výživou. [s.a.]. [online]. [cit.2021.11.10]. Dostupné z: <https://www.medante.sk/clanky/ako-liecit-akne-vyzivou/>

- [5] Ako sa zbaviť jaziev a červených či hnedých škvŕn po akné. [s.a.]. [online]. [cit.2021.11.10]. Dostupné z: https://www.laroche-posay.sk/article/ako-sa-zbavit-jaziev-a-skvrn?gclid=Cj0KCQjw8p2MBhCiARIsADDUFVFXHI0XIAUi9mvClag5JuYyfwAVeaVxPrjOltuUIxG8f0dHOYwu-28aAk2eEALw_wcB
- [6] Anti-akné diéta. [s.a.]. [online]. [cit.2021.11.10]. Dostupné z: <https://www.medicalmkp.sk/anti-akne-dieta-prejdzte-sa-k-bezchybnej-pleti/>
- [7] BUKOVSKÝ I. 2018. Z čokolády to nebude, ale pozor na túto potravinu. Od puberty mám problém s pokožkou. [online]. [cit.2021.11.10]. Dostupné z: <https://casprezeny.pluska.sk/zdrava-a-stihla/bukovsky-radi-co-pomaha-akne>
- [8] Glykemický index potravín. [s.a.]. [online]. [cit.2021.11.10]. Dostupné z: <https://www.dovera.sk/lepsizivotsukrovkou/o-nas/dia-slovnicek/144-glykemicky-index-potravin>
- [9] POSLUCHOVÁ K. 2018. Bez akné! Zmeny v strave robia zázraky. Lekárka radí, čo naň platí. [online]. [cit.2021.11.10]. Dostupné z: <https://zdravie.pluska.sk/zdravy-zivot/bez-akne-zmeny-strave-robja-zazraky-lekarka-radi-co-nan-plati>
- [10] Rôzne typy akné. [s.a.]. [online]. [cit.2021.11.10]. Dostupné z: <https://www.eucerin.sk/indikacie/acne-prone-skin/rozne-typy-akne>

Lepok a ochorenia spôsobené lepkom

Ivan Murín

Gymnázium Jozefa Lettricha, J. Lettricha 2, 036 01 Martin

ivanmur258@gmail.com

Témou práce je Lepok a ochorenia spôsobené lepkom. V práci sa venujeme 5 okruhom a to: lepok, spúšťač celiakie a iných ochorení; Ochorenia asociované lepkom; patofyziológia celiakie; stanovovanie množstva lepku v potravinách a výsledkom práce.

V rámci našej práce sme sa venovali širokému spektru činností, či už v oblasti laboratórnej praxe, ktorú sme vykonávali v priestoroch ŠVPÚ v Dolnom Kubíne, alebo ďalšími výstupmi, medzi ktoré patria tvorba plagátu, internetovej stránky, instagramového profilu, publikačná činnosť, vo forme uverejnenia článku v ročenke BEZlepku, organizáciou prednášok o danej problematike, vykonávaním náhodných screeningov pomocou samodiagnostických krvných testov či tvorbou informačných letákov v 4 jazykoch (slovensky, česky, nemecky a anglicky). Praktické produkty našej práce sme tvorili na základe požiadaviek respondentov v našom dotazníku, ktorý sme zostavili v slovenskom, anglickom a maďarskom jazyku, pričom nám na dotazník odpovedalo 786 respondentov.

Pre zlepšenie zdravotnej starostlivosti a zmiernenie sociálnych následkov celiakie a iných ochorení spôsobených lepkom je potrebná dostatočná správna informovanosť a povedomie o tejto chorobe, nielen pacientov, ale aj verejnosti. Diagnóza celiakie pre každého chorého znamená nutnosť zmeniť veľkú časť svojich zvyklostí a najmä životného štýlu. Vo venovaní sa tejto problematike plánujeme pokračovať aj v blízkej budúcnosti, či už distribúciou letákov, prekladmi našich publikácií do ďalších jazykov, propagáciou problematiky na sociálnych sieťach a mnohými ďalšími formami.

Celiakia a iné ochorenia súvisiace s lepkom predstavujú pre pacienta a jeho rodinu značnú psychickú, sociálnu, ale aj finančnú záťaž. Pre trvalú zmenu stravovania je užitočné najprv pochopiť ako tieto choroby pôsobia na ľudský organizmus. Preto je dôležité, aby mala verejnosť a pacienti dostatok informácií o lepku a ochoreniach spôsobených lepkom. Na základe týchto skutočností sme si túto problematiku vybrali ako tému, na ktorú sme vypracovali prácu.

Literatúra

- [1] D. EL KHOURY, S. BALFOUR-DUCHARME, I. J. JOYE, 2018, A Review on the Gluten-Free Diet. Technological and Nutritional Challenges. Nutrients, Kanada, PubMed, [cit. 2021- 11 - 3] Dostupné na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30279384/>.
- [2] P. MINÁRIK, J. KABÁTOVÁ ML., J. KABÁTOVÁ, E. BLAHO, 2020, Bezlepková diéta, 1. vydanie, Bratislava, Dr. Josef Raabe Slovesnko s.r.o., 298 s., ISBN 978-80-8140-434-4.
- [3] E. J. BUEHLER, 2006, BREAD SCIENCE The Chemistry and Craft of Making Bread, 3. vydanie, Hillsborough, Two Blue Books, 2017, 256 s., ISBN 0- 9778068-0-4 CHAD ROBERTSON, 2010, Tartine Bread, 1. vydanie, San Francisco, Chronicle Books, 2010, 304 s., ISBN 9780811870412.
- [4] I. HOFFMANOVÁ, 2019, Celiakia, 1. vydanie, Smíchov, Mladá Fronta, 2019, 272 s., ISBN 978-80-204-5414-0.
- [5] P. BÁNOVČÍN, J. BUCHANEC, M. ZIBOLEN, 2003, Detská gastroenterológia, 1. vydanie, Bratislava, Osveta, 377 s., ISBN 978-80-8063-099-2.

- [6] J. NEVORAL, a kol., 2013, Praktická pediatrická gastroenterologie, hepatologie a výživa. Chronická príjmová onemocnění, poruchy vstřebávání. Celiakie, 1. vydanie, Smíchov, Mladá Fronta, 2013, 682 s., ISBN 9788020428639.
- [7] J. KABÁTOVÁ - R. HUŠŤÁK, 2017, The Role of Serological Testing and HLA Genotyping in the Diagnosis of Celiac Disease on Slovak Cohort, Can Duodenal Biopsies be Omitted?, 2017, 5 (3): 104-107, DOI: 10.12691/ijcd-5-3-9
- [8] G. HOFFER, S. WEISER, M. K. BOGDOS, P. GATTINGER, R. NAKAMURA, M. EBISAWA., M. MÄKELÄ, N. PAPADOPOULOS, R. VALENTA, V. KELLER, 2018, Three-dimensional structure of the wheat b-amylase Tri a 17, a clinically relevant food allergen, DOI: 10.1111/all.13696
- [9] KUŽELA L., ČIŽMÁRIKOVÁ Z., 2021, Zdravé črevo a trávenie – Mýty verzus fakty, 1. vydanie, Bratislava, IKAR, 2021, 216 s., ISBN 978-80-551-7660-4.

Internetové zdroje:

- [10] <http://www.igc.int/downloads/gmrsummary/gmrsumme.pdf> (1.11.2021)
- [11] <http://www.sciopub.com/IJCD/abstract/7909> (1.11.2021)
- [12] <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30515829/> (3.11.2021)
- [13] <https://bezlepek.cz/2017/01/udrzte-svoje-srdce-zdrave/> (3.11.2021)
- [14] <https://www.celiakia.sk/lekar-radi/lekar-radi-dospelym/citlivost-na-lepok-ako-mozna-pricina-viacerych-zdravotnych-problemov?fid=17554> (11.11.2021)
- [15] <https://food.r-biopharm.com/wp-content/uploads/2016/05/R7001-Gliadin-15-10-09.pdf> (11.11.2021)
- [16] <https://www.hopkinsmedicine.org/health/conditions-and-diseases/celiac-disease> (14.11.2021)
<https://www.academia.edu/download/37417546/ijcd-2-2-1.pdf> (15.11.2021)
- [17] [https://www.gastrojournal.org/article/S0016-5085\(05\)00184-fulltext?referrer=https%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2F](https://www.gastrojournal.org/article/S0016-5085(05)00184-fulltext?referrer=https%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2F) (21.11.2021)
- [18] <https://www.niddk.nih.gov/health-information/digestive-diseases/celiac-disease/symptoms-causes> (21.11.2021) <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4596973/> (21.11.2021)
- [19] <https://www.nature.com/articles/nrgastro.2015.136> (21.11.2021)
- [20] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2083075/> (21.11.2021)
- [21] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1469-8749.2010.03647.x> (21.11.2021)
- [22] https://web.archive.org/web/20160403065800/http://www.espgan.org/fileadmin/user_upload/guidelines_pdf/Guidelines_2404/European_Society_for_Pediatric_Gastroenterology_.28__1_.pdf (26.11.2021)

Zážitky z chemického krúžku

EMA HETEŠOVÁ, KAROL BARÁNEK, SAMUEL RÍMSKY

Gymnázium P. O. Hviezdoslava, Hviezdoslavova 20, 060 14 Kežmarok

emahetesova@gymnaziumkk.sk

Úvod

Ako mladí ľudia využívajú svoj voľný čas? Je trávenie času po vyučovaní efektívne? Sú ochotní ostávať popoludní v škole a venovať sa mimoškolskej činnosti? My, ako nadšenci pre chémiu, prinášame sériu pokusov, ktoré sme uskutočnili v školskom laboratóriu pod vedením vyučujúcej v rámci chemického krúžku. Tieto pokusy môžu byť námetom pre činnosť záujmových útvarov v školskom prostredí, prostriedkom na vzbudenie záujmu nielen o chémiu, ale všeobecne o prírodné vedy s možnosťou ponuky trávenia voľného času žiakov.

Experimentálna časť

Zoznam efektívnych pokusov vykonaných v rámci chemického krúžku:

1. Amoniaková fontána [1]
2. Blesky v skúmavke [1]
3. Modrý plameň [2]
4. Manganistanový chameleón [3]
5. Miznúca vata [1]

Pokusy číslo 1-4 sú nenáročné na pomôcky a chemikálie, sú ľahko vykonateľné v školských podmienkach pod dozorom vyučujúceho. K pokusu číslo 5 je potrebné pripraviť nitrocelulózu esterifikáciou. Nitráciu celulózy žiaci priamo nevykonávajú, participujú len pomocnými prácami (napr. prinášajú sneh na chladenie).

Výsledky a diskusia

Ku každému pokusu je vypracovaný pracovný list s princípom, postupom, potrebnými chemikáliami a pomôckami. Pracovný list je koncipovaný tak, aby žiak mal možnosť si doň vpísať vlastné poznámky. Zároveň je z realizácie každého pokusu vyhotovený fotografický alebo kamerový záznam, ktorý sa dá použiť na vyučovaní aj v mimoškolskej činnosti.

Záver

Existuje veľa zaujímavých a efektívnych chemických pokusov. Prostredníctvom vyššie uvedených pokusov sme sa snažili ukázať tie pokusy, ktoré nie sú náročné na chemikálie a chemické pomôcky ani na laboratórne skúsenosti mladých experimentátorov. Zároveň sa používajú látky s určitým bezpečnostným rizikom, preto je potrebné dodržiavať pracovný postup a pravidlá bezpečnosti.

Literatúra

- [1] Kuracina, R., Gerulová, K., Kasalová, I. Chemické pokusy hravo a zaujímavo; AlumniPress, 2009.
- [2] Slide To Doc. <https://slidetodoc.com/objavujeme-aro-chemie-1-ronk-nzov-pokusu-men-2/> (accessed 2016-02-01)
- [3] Manganistanovy_chameleon_(material_pre_ziaka).pdf.http://cloud5r.edupage.org/cloud/Manganistanovy_chameleon_%28material_pre_ziaka%29.pdf?z%3AJ5CYifhvuZrR50vzXDGJ7YHNF84gN6kvcIwGuESZqfyMp7QpJ1Zy2dLBCATBvXhM (accessed 2016-05-22).

Nie je olej ako olej

Viktória Šalamonová

Spojená škola, I. Krasku 491, 020 32 Púchov

salamovaviktoria@gmail.com

Úvod

Pre správne fungovanie ľudského organizmu, je potrebné mu dodávať primeranú dávku tukov. Jedným z tukov, ktoré bežne prijímame je olej. Patrí medzi lipidy a je prirodzenou súčasťou tzv. olejnatých rastlín. Keďže sa s olejmi stretávame denne-denne, práca sa zaoberá kvalitou jednotlivých druhov olejov, konkrétne rastlinnými olejmi. Rastlinné oleje sa z rastlinných zdrojov, napríklad zo semien orechov, ale aj plodov rastlín. Práca sa venuje nasledujúcim olejom: ľanovému, tekvicovému, kokosovému, sezamovému a prepálenému oleju. Cieľom teoretickej časti práce bolo objasniť zloženie, kvalitu a význam rastlinných olejov v živote človeka.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sa analyzovali a hodnotili jednotlivé druhy rastlinných olejov. Predmetom bolo stanoviť nasledujúce hodnoty určujúce kvalitu olejov:

- peroxidové číslo – určuje stupeň oxidácie tuku,
- číslo kyslosti – miera obsahu voľných mastných kyselín v tuku,
- dymový bod – teplota, pri ktorej sa začne z oleja dymiť,
- množstvo vody v oleji,
- hustota,
- senzorické vlastnosti (vôňa, vzhľad, chuť).

Výsledky a diskusia

	Hustota [kg m ⁻³]	Množstvo vody [%]	Číslo kyslosti [mg KOH g ⁻¹]	Peroxidové číslo [mmol O kg ⁻¹]	Dymový bod [°C]
Kokosový olej	915,0	0,25	1,3	7,03	177
Ľanový olej	910,4	0,29	2,4	45,95	107
Prepálený olej	913,8	0,30	5,2	18,19	–
Sezamový olej	918,6	0,88	2,3	26,22	177
Tekvicový olej	923,6	0,19	2,0	74,41	16

V tabuľke sú zaznamenané hustoty olejov, množstvo vody, čísla kyslosti, peroxidové čísla a dymové body. Spomedzi analyzovaných olejov je najhustejší tekvicový. Má až o 8,6 kg m⁻³ väčšiu hustotu ako olej kokosový. Rovnako má aj najväčšie peroxidové číslo. Naopak najvyššie dymové body majú kokosový a sezamový olej. Zaznamenané výsledky čísel kyslosti a peroxidových čísel boli následne porovnané s tabuľkovými hodnotami požiadaviek na rastlinné oleje:

Druh oleja alebo tuku	Číslo kyslosti v mg KOH g ⁻¹ najviac	Peroxidové číslo v mmol O kg ⁻¹ najviac	Množstvo vody a prechavých látok pri 105 °C v hmotnostných percentách
Rafinované tuky a oleje	0,6	10,0	najviac 0,2
Panenské tuky a oleje	4,0	15,0	
Panenský palmový tuk	10,0		

Záver

Po stanovení všetkých hodnôt a ich vyhodnotení, sa určil najlepší olej spomedzi všetkých skúmaných, t. j. kokosový olej. Má pozitívny vplyv na naše zdravie, pôsobí antibakteriálne a antivírusovo. Je vhodný na použitie v studenej i teplej kuchyni.

PodĎakovanie

Rada by som sa poďakovala PhDr. Ivone Golejovej a Ing. Simone Minárikovej za odbornú pomoc a vedenie pri práci.

Literatúra

- [1] 5 najzdravších olejov na panvicu ale aj do šalátov. [online]. [s.a.]. [cit. 2022-10-13]. Dostupné na: <https://www.svetplodu.sk/clanok/53/zdrave-oleje/>
- [2] MASÁR, M.: Studium macerátů vybraných rostlinných materiálů v olejových základech. Bakalárska práca. Brno: Fakulta chemická Vysokého učení v Brne, 2019. 102 s.
- [3] Tuky a mastné kyseliny – SFA, MUFA, PUFA. [online]. [s.a.]. [cit. 2022-10-13]. Dostupné na: <https://jaroslavlachky.sk/tuky-a-mastne-kyseliny-sfa-mufa-pufa>

Zelená imunita

Klára Lačná

Stredná odborná škola polytechnická Jána Antonína Bat'u, Štefániková 39, 059 21 Svit

klara.lacna@gmail.com

Úvod

Práca Zelená imunita skúma vplyv prашného prostredia na produkciu polyfenolov v kôre stromov. Polyfenoly sú považované za antioxidanty a chránia pred pôsobením voľných radikálov, z tohto dôvodu sme predpokladali, že podobnú funkciu by mohli spĺňať aj v kôre stromov z hľadiska ochrany drevín pred znečistením. Cieľom práce bolo zistiť, ktoré stromy je vhodné vysádzať v okolí ciest a v znečistených oblastiach.

Experimentálna časť

Pri stanovení obsahu polyfenolov sme použili metódu s použitím Folin-Ciocalteu činidla, ktorá je založená na redukcii činidla, pozostávajúceho zo zmesi fosfomolybdénu a fosfowolframanu polyfenolmi a merania absorpcie pri 700-760 nm.

V prvej časti sme sa zamerali najmä na vhodný výber rozpúšťadla a spôsob úpravy kôry pred extrahovaním. Použitie extrahovadlá boli etanol, voda pri 20 °C a 100 °C. Vzorka bola mechanicky upravená drvením. Obsah celkových fenolových zlúčenín bol stanovený z kalibračnej krivky kyseliny gallovej.

V druhej časti práce sme sa zamerali na porovnanie jednotlivých druhov stromov – borovica lesná (*Pinus sylvestris*), lieska obyčajná (*Corylus avellana*) a javor horský (*Acer pseudoplatanus*) v znečistenom, prашnom prostredí kameňolomu a neznečistenom lesnom prostredí. Meranie sme uskutočnili v jarnom a v jesennom období.

Posledná časť práce zahŕňala zostavenie rebríčka stromov v meste. Sledovali sme nasledujúce dreviny: jaseň štíhly (*Fraxinus excelsior*) javor horský (*Acer pseudoplatanus*), smrek obyčajný (*Picea excelsa*), breza previsnutá (*Betula pendula*) a pagaštan konský (*Aesculus hippocastanum*). Metodika práce bola rovnaká ako v druhej časti práce.

Výsledky a diskusia

Na základe experimentov z prvej časti práce sme pri nasledujúcich postupoch kôru mechanicky nedrčili a ako rozpúšťadlo sme zvolili vodu pri teplote 100 °C.

Pri porovnaní hodnôt koncentrácie polyfenolov najnižší obsah polyfenolov bol zistený v kôre borovice lesnej v znečistenom, prашnom prostredí a to 2 µg/ml extraktu oproti koncentrácii v čistom prostredí 14,5 µg/ml.

Oveľa vyšší obsah polyfenolov v kôre stromov mali listnaté dreviny, kde boli pozorované zmeny počas vegetačného obdobia. Lieska obyčajná v znečistenom prostredí v jesennom období mala obsah polyfenolov 68,19 µg/ml oproti koncentrácii v čistom prostredí 46,54 µg/ml. V jarnom období sme pozorovali u liesky obyčajnej zmenu v obsahu polyfenolov, kde koncentrácia v čistom prostredí bola 59,25 µg/ml a v znečistenom prostredí dosahovala koncentrácia hodnotu 56 µg/ml. Pri pozorovaní javora horského sme zaznamenali nasledovné zmeny v závislosti od vegetačného obdobia. V jarnom období sme v čistom prostredí pozorovali v kôre 5 µg/ml oproti koncentrácii polyfenolov v prашnom

prostredí 53,25 µg/ml. V jesennom období boli pozorované opačné koncentrácie a to 57,52 µg/ml polyfenolov v čistom prostredí a 20,02 µg/ml v znečistenom prostredí.

Vytvorený rebriček tretej časti experimentu ukazuje koncentráciu polyfenolov v kôre, čo naznačuje, že stromy s vyššou koncentráciou polyfenolov sú odolnejšie voči znečistenému prostrediu. Najvyšší obsah polyfenolov bol v kôre jaseňa štíhleho 54 µg/ml a najnižší obsah bol v kôre pagaštanu konského 15,25 µg/ml.

Záver

Koncentrácia polyfenolov sa líši nielen v závislosti od znečistenia prostredia ale aj v závislosti od vegetačného cyklu a veku stromu. Nižšia koncentrácia polyfenolov taktiež môže indikovať spotrebu v kôre na boj s nepriaznivými podmienkami.

Literatúra

- [1] PANDEY, K., RIZVI, I.: Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* [online]. 2005, 2(5), 270-278 Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2835915/>
- [2] ĎATKO T.: Charakterizace antioxidačně a antimikrobiálně aktívnych láték v různých typech dřevin. Brno, 2017.
- [3] ĎUBAŠÁKOVÁ, M.: Bioaktivní látky růže šípkové, Brno, 2018.
- [4] PRÍBELA, A: Analýza potravín: Cvičenie. 2.vyd. Bratislava: STU, 1991.

NIE “šumivému” vitamínu C

Eva Žilková

Gymnázium Františka Švantnera, Bernolákova 9, 968 01 Nová Baňa

911zilko@gmail.com

Úvod

Vitamíny patria k nášmu každodennému životu, najviac to, ale platí pre vitamín C, tiež známy ako kyselina askorbová, ktorá je vo vode rozpustná. Jeho najznámejšou a najdôležitejšou výhodou je, že všeobecne posilňuje imunitu organizmu. Práve preto mnoho ľudí siaha pre doplnky výživy s obsahom vitamínu C v podzimných mesiacoch, ktoré sú spojené s chrípkovým obdobím. Problémom je, že častokrát siahnu po doplnkoch výživy v podobe šumivých tabliet. Mnohé firmy, ktoré ponúkajú práve túto formu doplnkov, pridávajú do svojich produktov aj nežiaduce a škodlivé zložky alebo samotný obsah vitamínov nie je dostatočne primeraný. Preto predmetom skúmania mojej práce je poukázať na nevhodnosť prijímania vitamínu C v podobe šumivých tabliet.

Experimentálna časť

V mojej práci som sa pozrela na niekoľko značiek šumivých tabliet, ktoré ponúkajú vitamín C. Produkty som vyberala najmä podľa cenovej dostupnosti, následne som pozorne preskúmala a analyzovala ich zloženia. Medzi vybrané produkty patrili (všetky ceny sú udávané za hodnotu jednej tablety): vzorka 1 s cenou 0,10 €, vzorka 2 s cenou 0,125 €, vzorka 3 s cenou 0,15 €, vzorka 4 s cenou 0,29 €. Všetky spomenuté produkty obsahujú hneď niekoľko škodlivých a nebezpečných látok. Medzi hlavné patrí sorbitol (E420), čo je alkohol z bieleho cukru, je to relatívne bezpečná látka a používa sa ako sladidlo. Jeho problémom je, že sa v tele zle vstrebáva a pri zvýšených dávkach má laxatívne účinky a znižuje absorpciu určitých liekov. Vo vzorkách 1 a 2 sa nachádza aspartám (E951), jedná sa o syntetické sladidlo, ktoré je cca 200x sladšie ako cukor. Zatiaľ čo FDA povolila sladenie aspartámom, zdokumentovala viac ako 90 škodlivých príznakov pri častej konzumácii. Vzorky 3 a 4 obsahujú sodnú soľ sacharínu (E954), jedná sa o umelé sladidlo, ale bez energického obsahu. Taktiež obsahujú cyklamát sodný (E952) a znova sa jedná o umelé sladidlo. Obe tieto látky môžu spôsobovať zvýšený výskyt niekoľkých druhov rakoviny a tým sa aj zaraďujú medzi nebezpečné “é-čka”. Ako už ich názov naznačuje obsahujú sodík. Podľa rôznych štúdií je potvrdené, že užívaním šumivých tabliet sa zvyšuje hladina sodíka v organizme, keďže obsahujú neprimerané množstvo iónov sodíka, čo spôsobuje ďalšie fyzické problémy pri dlhodobom užívaní.

Výsledky a diskusia

Odporúčaná denná dávka vitamínu C je podmienená pohlavím, vekom, zdravotným stavom a pod. Preto budem počítať s priemernou dennou dávkou dospelého jedinca, čo je 90 mg a jedná sa aj o dávku, ktorú je náš organizmus schopný vstrebáť za 90 minút. Všetky spomínané skúmané značky uvádzajú, že každá ich tableta obsahuje od 500 do 1000 mg, čo sa jedná o enormné množstvo oproti odporúčanej dennej dávke. Nadbytok vitamínu C v organizme spôsobuje poruchy trávenia, ťažkosti so žalúdkom a dokonca aj obličkové kamene. Je to spôsobené tým, že nadbytočný vitamín C sa vylučuje von z tela v moči.

Otázkou ale je, či obsahujú množstvo vitamínu C, ktoré uvádzajú na ich obaloch. Táto otázka by sa dala zodpovedať experimentálnym dôkazom vitamínu C. Tento dôkaz by bol založený na jeho redukčných schopnostiach. Kyselina askorbová zredukuje hexakynoželezitan draselný na hexakynoželeznanat draselný a ten utvorí so železitým kationom berlínsku modrú (hexakynoželeznanatoželezitan draselný). Takto možno polokvantitatívne sledovať obsah vitamínu C v jednotlivých výrobkoch (intenzita sfarbenia je relatívne úmerná obsahu vitamínu C).

Tento experiment by nám ukázal prítomné množstvo vitamínu C v tabletkách, ale zároveň tu vzniká ďalšia otázka. Je vôbec vitamín C, ktorý obsahujú, vstrebateľný v našom organizme?

Vitamín C z prírodných zdrojov nie je jedinou molekulou, ktorá sa prijíma pri konzumácii čerstvého ovocia a iných potravín. Z potravy teda získavame širšie spektrum pre zdravie prospešných prírodných zložiek a tak je prírodný vitamín C ľahšie vstrebateľný. Avšak vitamín C vo výživovom doplnku – šumivých tabletkách je čistá forma vitamínu C. Kyselina L-askorbová (E300)(vitamín C) sa priemyselne vyrába chemickou syntézou z hroznového cukru alebo čierneho rafinovaného kukuričného sirupu, z toho dôvodu je jej vstrebateľnosť v organizme asi okolo 20 %. Zvyšok sa vylúči v moči a tým zaťažuje orgány močovej sústavy.

Záver

Záver mojej práce teda je, výživové doplnky vitamínu C v podobe šumivých tabliet nie sú vhodné pre náš organizmus, pretože jednak pridané látky sú nežiaduce a škodlivé, a nehovoriac o tom, že taktiež obsahujú priveľké množstvo kyseliny L-askorbovej (vitamínu C) ako je odporúčaná denná dávka i keď chemicky vytvorený vitamín C nie je plne vstrebateľný v našom organizme, ale jeho nevstrebaná časť zaťažuje orgány. Ďalším ich negatívom je vysoký obsah iónov Na⁺, čoho dôsledkom je, že sú nebezpečné pre pacientov s chorobami srdca a pod.

Alternatívnou náhradou týchto výživových doplnkov je potreba osvetly, propagovania príjmu prirodzenej formy vitamínu, ako je napríklad čierna ríbezľa alebo brokolica. Taktiež je potrebné viac hovoriť o tom, že nie každá forma vitamínu je dobrá. Ale ak je už človek nútený užívať výživové doplnky je potrebné siahnuť iba po tých, ktoré vám odporučí váš lekár alebo lekárnik.

Literatúra

- [1] KRENCŠAOVÁ, Erika. 2020. EFRESH [online]. © 2020 [cit. 2022-10-30]. Dostupná na: <Vitamín C. Všetko, čo o ňom potrebujete vedieť! - Efresh.sk>.
- [2] SEDLÁK, Erik et al. 2020. Praktické cvičenia z biochémie [online]. Košice: ŠafárikPress [cit. 2022-10-30]. 154 s. ISBN 978-80-8152-902-3. Dostupné na: <prakticke-cvicenia-z-biochemie.pdf (upjs.sk)>.
- [3] PSZCZOLKOVÁ, Ludmila. Svet homeopatie.cz [online]. [cit. 2022-10-30]. Dostupné na: <Svět Homeopatie: Šumivé tablety. Jsou dobré nebo ne? (svethomeopatie.cz)>.
- [4] EREMIÁŠOVÁ, Alžběta. 2021. Kupi.cz [online]. ©2021 [cit. 2022-10-30]. Dostupné na: <Vyplatí se kupovat šumivé vitamíny a fungují vůbec? Záleží na dávkování! | Kupi.cz>.
- [5] MRÁZ, Matuš. 2021. PROTEIN.sk [online]. ©2021 [cit. 2022-10-30]. Dostupné na: <Sorbitol a jeho účinky na organizmus. Kedy škodí? • Protein.sk>.
- [6] ČERVENKOVÁ, Hana. NEJENLÉKY [online]. [cit. 2022-10-30]. Dostupné na: <Jed nazývaný ASPARTAM | Nejenleky.cz>.
- [7] MINEVITA [online]. [cit. 2022-10-30]. Dostupné na: <Kyselina askorbová nie je Vitamín C | minevita.sk>.

- [8] ÁCS, Katarína. 2013. Tvnoviny.sk [online]. ©2013 [cit. 2022-10-30]. Dostupné na: <Pozor na E951. Nájdete ho v pití aj jedle namiesto drahého cukru | TVNOVINY.sk>.
- [9] Janka. 2013. Vyšetrenie.sk [online]. © 2013 [cit. 2022-10-30]. Dostupné na: <Zakázané éčko sa u nás používa: Zoznam potravín, kde ho nájdete | Vyšetrenie.sk>.
- [10] E954 - Sacharin a jeho soli. In Fér potravina [online]. [cit. 2022-10-30]. Dostupné na: <E954 (ferpotravina.cz)>.
- [11] ADDITIVA Vitamin C, šumivé tablety s citrónovou príchuťou 20ks. 2022. MAGISTER.sk [online]. ©2022 [cit. 2022-10-30]. Dostupné na: <ADDITIVA Vitamin C, šumivé tablety s citrónovou príchuťou 20ks | internetová lekáreň MAGISTER.sk>.
- [12] GS Extra C 500 šumivý - červený pomaranč, 20 + 5 tabliet. In GS Klub.sk [online]. [cit. 2022-10-30]. Dostupné na: <GS Extra C 500 šumivý - červený pomaranč, 20 + 5 tabliet | GSKlub.sk>.
- [13] Zdrovit Vitamín C 1000 mg 50% grátis 20 šumivých tabliet. In +pilulka [online]. [cit. 2022-10-30]. Dostupné na: <Zdrovit Vitamín C 1000 mg 50% grátis 20 šumivých tabliet | Pilulka.sk>.
- [14] Vitamin C 1000 mg - PRO!BRANDS - 20 tabs. In Najlekáreň [online]. [cit. 2022-10-30]. Dostupné na: <Vitamin C 1000 mg - PRO!BRANDS - 20 tabs | Najlekáreň.eu (najlekaren.eu)>.

MONITORING AKTUÁLNEHO STAVU VODNEJ NÁDRŽE RUŽÍN

Rebeka Jančíková¹, Veronika Jančíková³, Lenka Škarbeková¹, Ines Karlovská²

¹*Gymnázium Gelnica, SNP 1, 056 01 Gelnica*

²*Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

³*Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

rjancikova6@gmail.com

Úvod

Vodná nádrž (VN) Ružín, jedna z najväčších a najkrajších vodných nádrží na Slovensku, nachádzajúca sa v Košickom kraji, bola kedysi pýchou okresu Gelnica. Dnes žiaľ patrí táto priehrada k najviac znečisteným vodným nádržiam na Slovensku. K enormnému znečisteniu prispievajú za posledné roky hlavne vyhodené či splavované odpadky prichádzajúce z prítokov riek Hornádu a Hnilca. Na brehoch týchto riek sa nachádzajú čierne skládky s veľkým množstvom odpadov rôzneho druhu, ktoré sú následne splavované do Ružína, čím nedochádza len k znehodnoteniu krásy tejto priehrady, ale postupne aj k zhoršeniu kvality vody v priehrade. Okrem čiernych skládok je príčinou znečistenia Ružína aj absencia kanalizácií v rómskych osadách či nesprávne fungovanie čistiarní odpadových vôd. Veľký problém predstavuje mnohokrát pozorovaná eutrofizácia, ktorá zapríčiňuje nadmerné rozmnožovanie siníc, zelených rias a iných vodných rastlín. Tento jav vo vodách postupne znižuje dostupnosť rozpusteného kyslíka, najmä v letných mesiacoch. V dôsledku toho sa zhoršuje kvalita vody, čo negatívne ovplyvňuje celý vodný ekosystém. Vody postihnuté eutrofizáciou menia svoje sfarbenie do zelena a majú zhoršené senzorické vlastnosti, akými sú nepríjemný zápach a chuť. Okrem toho premnožené sinice vo vodách produkujú množstvo toxínov, ktoré sú pre návštevníkov potenciálnym nebezpečenstvom [1]. Minulý rok sme riešili najmä enormné množstvá odpadu na hladine a neblahý stav kvality vody, v súčasnosti okrem odpadu riešime aj nedostatok vody v jeho koryte v dôsledku extrémne suchého leta a potok Opátka, ktorý priteká do priehrady Ružín a je momentálne výrazne postihnutý už spomínanou eutrofizáciou.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sme vykonali základné analýzy vzoriek vôd odobratých z prítokov Ružína (Hornád, Hnilec a Opátka) a priamo z vodnej nádrže (Počkaj Beach a Husia pláž). Ako prvé sme vo vzorkách merali hodnoty pH pomocou prenosného pH metra Hach Lange HQ 40D. Následne sme stanovovali vybrané ukazovatele kvality povrchových vôd podľa NV 269/2010 Z.z. uvedené v prílohe 1 – časť A. Stanovovali sme koncentrácie dusíka (amoniakálneho, dusitanového, dusičnatého a celkového), celkového fosforu a nerozpustených látok. Koncentráciu organických látok sme určovali pomocou chemickej spotreby kyslíka (CHSK_{Cr}). Analýzy parametrov jednotlivých foriem dusíka a fosforu boli realizované v súlade so štandardnými metódami uvedenými v knihe *Analytika vody* [2]. Celkový dusík, celkový fosfor a CHSK_{Cr} sme stanovili pomocou predpripravených setov od spoločnosti Hach Slovensko. Na meranie hodnôt absorpcie a výslednej koncentrácie pomocou čiarového kódu uvedeného na sete sa využíval laboratórny UV/VIS

spektrofotometer typu Hach Lange DR 5000. Na stanovenie rozpustených látok sme použili gravimetrické skupinovú stanovenie pri teplote 105 °C.

Výsledky a diskusia

Všetky dosiahnuté výsledky analýz sú zhrnuté v Tab. 1. Zvýraznené hodnoty predstavujú prekročenie povoleného limitu stanoveného pre daný parameter.

Tab. 1: Výsledky základných analýz piatich vzoriek povrchovej vody

Ukazovateľ kvality vody	Rok*	Prítoky			Priehrada Ružín		Maximálna prípustná koncentrácia (mg/l)
		Hnilec (mg/l)	Hornád (mg/l)	Opátka (mg/l)	Počkaj Beach (mg/l)	Husia pláž (mg/l)	
CHSK _{Cr}	2021	11,3	141	34,2	15,7	15,6	35
	2022	25 / 21,6	44,5 / 15,7	174 / 420	117 / 22,1	39,4 / 60,4	
Reakcia vody - pH	2021	7,32	6,85	6,96	6,98	6,90	6 – 8,5
	2022	7,22	7,74	7,37	7,80	7,78	
Ropustené látky sušené pri 105 °C	2021	165	90	240	230	75	900
	2022	-	-	-	-	-	
Amoniakálny dusík	2021	0,67	2,88	0,49	0,38	0,51	1
	2022	0,94	0,70	0,55	0,79	4,13	
Dusitanový dusík	2021	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02
	2022	0,05 / 0,063	0,05 / 0,051	0,04 / 0,055	0,14 / 0,059	0,094 / 0,07	
Dusičnanový dusík	2021	3,62	3,16	3,92	3,75	3,39	5
	2022	3,19 / 3,79	3,61 / 1,91	0,79 / 4,39	6,02 / 3,86	3,40 / 1,08	
Celkový dusík	2021	1,89	8,95	2,56	2,30	2,14	9
	2022	9,39	8,62	22,1	9,33	6,97	
Fosfor celkový	2021	0,007	0,971	0,085	0,075	0,188	0,4
	2022	0,221	0,235	1,86	0,517	0,544	

*v roku 2021 – analýzy vzoriek odobratých v mesiaci november, v roku 2022 – analýzy vzoriek odobratých v mesiaci september/október

Záver

Zálohovanie plastových obalov a plechoviek zmiernilo znečisťovanie VN Ružín, no nevyriešilo problém splavovania ostatného odpadu do priehrady Ružín. Minulý rok preukázali najhoršie výsledky analýz vzorky vody odobraté z rieky Hornád, avšak tohtoročné výsledky aj v súvislosti s poklesom hladiny vyše 7 metrov, prekročili zákonné limity vo viacerých odobraných vzorkách. Vyššie koncentrácie boli namerané najmä v prípade organického znečistenia (parameter CHSK_{Cr}). V prípade vzorky vody odobratej z lokality Opátka sme namerali koncentráciu CHSK_{Cr} v odsedimentovanej vzorke 36,6 mg/l a v homogenizovanej vzorke až 420 mg/l. Z uvedeného vyplýva, že väčšinu organického znečistenia tvorí biomasa v podobe rias a siníc v dôsledku silnej eutrofizácie. Vizualne je to potvrdené zeleným sfarbením vody v Opátke.

PodĎakovanie

Na záver by som rada poďakovala RNDr. Lenke Škarbekovej za koordináciu pri realizácii projektu, Ing. Veronike Jančíkovej z FCHPT STU v Bratislave za pomoc pri odbere a prevoze vzoriek a Ing. Ines Karlovskej z FCHPT STU v Bratislave za jej cenné rady, pomoc a odborné vedenie pri realizácii experimentálnej časti na pôde fakulty, ako aj za pomoc pri spracovaní výsledkov a práce.

Literatúra

- [1] Rajczyková, E.; Makovinská, J. *Eutrofizácia povrchových vôd na Slovensku*. Vodohospodársky spravodajca 2017, roč. 60, č. 1-2, s. 13 – 16, ISSN: 0322-886X.
- [2] Horáková, M. a kol. *Analytika vody*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-520-6.

Syntéza furoátov pre preparfumový priemysel z poľnohospodárskeho odpadu

Adam Kovalčík

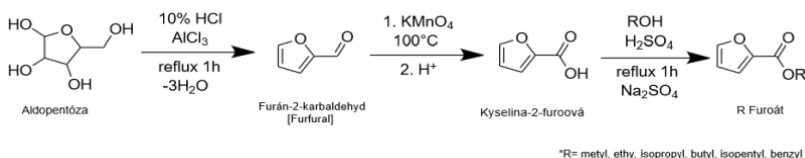
Gymnázium Nové Zámky, M. R. Štefánika 16, 940 02 Nové Zámky

adamkovalcik8@gmail.com

Úvod

Na syntézu mnohých vôní ktoré sa využívajú v parfumoch sú ako prekursorzy používané organické látky z petrochemického priemyslu. V dnešnej dobe sa ale začínajú preferovať "zelené" riešenia v priemysle a preto sa táto štúdia zamerala na možné využitie poľnohospodárskeho odpadu s vysokým obsahom aldopentózy. Z tej je možné pomerne jednoducho, lacno a za použitia bežných chemikálií (pričom väčšina z nich môže byť recyklovaná, keďže majú len katalytický efekt) syntetizovať estery kyseliny furoovej, ktoré majú príjemnú vôňu a mohli by teoreticky nahradiť iné, podobne voňajúce chemikálie. Ako zdroj aldopentózy v štúdiu boli použité vretená kukuričného klasu a to preto, lebo sú plne odpadový produkt a nemajú ďalšie využitie. Po žatve len hnijú na poliach, na rozdiel od iných zdrojov ako napríklad pšeničných otrúb, ktoré sa ale využívajú ako krmovina. Práve preto sú kukuričné vretená ideálne i keď ich obsah aldopentóz (v mono a polysacharidovej forme) je menší ako 36% [1]. Ekologický zdroj alkoholu môže byť amylný alkohol pripravený kvasením kukuričných zrn pri pH = 4-5.

Experimentálna časť




Obr. č. 1 Celková syntéza furoátov z aldopentóz.

V prvom kroku syntézy sa kukuričné vretená nastrohali na malé kúsky, z ktorých sa navážilo 30,0 g. Tie sa pridali do banky s guľatým dnom s objemom 500 cm³ a na nich sa nasypalo 10,0 g NaCl, obsah sa premiešal. Medzi tým sa pripravil roztok 100 cm³ H₂O, 40 g NaCl, 1g AlCl₃ a 30 cm³ 33 % HCl, ktorý sa následne vliadol do banky. Na banku bol nasadený spätný chladič a zahrievala sa na reflux po dobu 1 hodiny. Po ubehnutí tohto času sa chladič odstránil a nasadila sa jednoduchá destilačná aparatúra. Oddestilovalo sa asi 60 cm³ nepriezračnej kvapaliny. Celý proces sa znova opakoval a destiláty boli preliate do 250 cm³ oddeľovacieho lievika. Tam boli extrahované 3x s 15 cm³ dietyléteru a po extrakcii ostala priezračná vodná vrstva a žltá-oranžová éterická vrstva. Z nej bol následne dietyléter oddestilovaný (v banke na 50 °C vodnom kúpeli) a v destilačnej banke ostala hnedá kvapalina, teda výsledný furfural. Ten sa Pausterovou pipetou preniesol do suchej, vopred odváženej vialky a po odvážení jeho hmotnosť bola 5,461 g. Keďže ale furfural bol kontaminovaný vodou a éterom z extrakcií, na určenie presného výťažku bolo použité manganometrické stanovenie. Zo vzorky sa odobralo do 3 titračných baniek 84 µl vzorky, pridalo sa 50 cm³ H₂O, 2 cm³ 10 % H₂SO₄

a titrovalo sa pri 80 °C odmerným roztokom KMnO_4 štandardizovaného na $c = 0,02089 \text{ M}$ do slabo ružova. Spotreba vo všetkých 3 bola 18,5 ml, teda po výpočte sa zistilo že $w_m = 95,38 \%$ furfuralu. Ak počítame s obsahom aldopentózy vo vretenách 36 % [1], celkový výtťažok furfuralu bol 37,69 % vzhľadom na teoretický výtťažok. V druhom kroku syntézy sa do 250 cm^3 banky s guľatým dnom vložilo magnetické miešadlo a banka sa vložila do olejového kúpeľa, ktorý sa v priebehu reakcie nahrieval na 120 °C. Do banky sa vlialo 5 g furfuralu a 50 cm^3 H_2O a zaplo sa magnetické miešanie. Na banku sa nasadil spätný chladič a na ten sa nasadil oddeľovací lievnik, do ktorého sa vliol roztok 60 cm^3 H_2O , 1,65 g KMnO_4 a 0,4 g KOH . Počas reakcie sa roztok KMnO_4 prikvapával cez chladič do zmesi tempom asi 1 kvapka za sekundu po dobu približne 20 minút. Po reakcii sa banka ochladí a vychladená suspenzia sa pod tlakom odfiltruje. Keďže draselná soľ kyseliny furoovej je vo vode slabo rozpustná, väčšina produktu ostane vo filtračnom koláči spolu s MnO_2 . Filtrát sa odparil do hypersaturácie a potom sa ochladil, čím sa vykryštalizovalo 0,56 g furoátu draselného. Filtračný koláč sa preniesol do 200 cm^3 kadičky, kde sa k nemu prilialo 50 cm^3 H_2O a 16,4 cm^3 10 % HCl . Suspenzia sa odfiltrovala pod tlakom a vo filtráte ostala dobre rozpustná kyselina furoová a trochu KCl . Roztok sa znovu odparil do hypersaturácie, ochladil, odfiltroval a bolo získaných 5,18 g béžovej kryštalickej látky, teda kyseliny furoovej. V treťom kroku sa do 100 cm^3 banky s guľatým dnom a magnetickým miešadlom pridali 3 g kyseliny furoovej, 8 cm^3 izopentanolu, 0,2 cm^3 H_2SO_4 a 1 g bezvodného Na_2SO_4 . Banka sa vložila do olejového kúpeľa nahriateho na 150 °C, kde sa na ňu nasadil spätný chladič a reakcia sa nechala refluxovať 1 hodinu. Vychladený obsah banky sa prefiltroval a vliol do 100 cm^3 oddeľovacieho lievika, kde sa 2x premyl saturovaným roztokom NaCl a saturovaným roztokom NaHCO_3 . Výsledná vrchná organická vrstva sa vliala do čistej predom odváženej vialky. Hmotnosť vyrobeného esteru bola 3,83 g, čo zodpovedá 78 % výtťažku v porovnaní s teoretickým výtťažkom.

Výsledky a diskusia

zlúčenina	furfural	R furoát	metyl	etyl	izopropyl	butyl	izopentyl	benzoyl
vôňa	Mandľová, podobná benzaldehydu		Mätovo-zemitá	Florálna, podobná balzamickému octu	Sladká mäťovo-bylinková	Sladká černicovo-jahodová	Sladká medovo-hruškovo-jablková	Sladká marhuľovo-tropicko-ovocná

Obr. č. 2 Tabelované výsledky výskumu.

Vône boli opísané mnou a 30 inými respondentmi, pričom tieto opisy boli najčastejšie.

Záver

Zistilo sa, že z kukuričného odpadu sa dajú pomerne jednoducho a ekologicky syntetizovať vône, ktoré by v budúcnosti mohli nájsť uplatnenie v parfumovom priemysle.

PodĎakovanie

Pani Ing. Adriane Imreovej za odborný dohľad a kontrolu a Gymnázium Nové Zámky za umožnenie použitia laboratória na praktickú časť.

Literatúra

- [1] Silva J. C., Oliveria R. C., Neto A. S., Pimentel V. C., Santos A. A. Extraction, Addition and Characterization of Hemicelluloses from Corn Cobs to Development of Paper Properties *Procedia materials science* 2015, 8, 793-801.

Degradácia atrazínu v modelovom roztoku s využitím ozónu

Adela Šaffová^{1*}, Nikola Šoltýsová², Ján Derco²

¹*Gymnázium Pavla Horova Michalovce, Masarykova 1, 071 79 Michalovce*

²*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9,
812 37 Bratislava*

saffovaadelka@gmail.com

Úvod

Práca bola zameraná na odstraňovanie a transformáciu atrazínu z modelovej odpadovej vody. Pre tento pesticíd je charakteristické, že už pri veľmi malých koncentráciách má škodlivé účinky na zdravie človeka a životné prostredie. Dlhodobejšie pôsobenie tejto látky na ľudský organizmus má za následok kardiovaskulárne problémy, často aj svalovú degeneráciu [1]. Primárnym zdrojom atrazínu v životnom prostredí bolo jeho rozprašovanie pri poľnohospodárskych úkonoch a následný splach z polí. V súčasnosti môže dochádzať aj k sekundárnej kontaminácii životného prostredia, napr. v podobe únikov z kontaminovaných miest (bývalé sklady agrochemikálií, skládky odpadov a kontaminovaných zemín), kde môže byť atrazín prítomný ešte z času, kedy bol používaný. Do povrchových vôd môže byť distribuovaný aj v rámci jeho likvidácie [2].

Experimentálna časť

V práci boli študované procesy s využitím ozónu v dvoch rôznych oblastiach pH. Experimenty boli uskutočnené s modelovou vodou atrazínu o objeme 3 litre s približnou koncentráciou atrazínu $0,1 \text{ mmol l}^{-1}$. Pripravená modelová voda mala hodnotu pH približne 5,8. Pre tento roztok s neutrálnou až veľmi slabo kyslou hodnotou pH bol vykonaný prvý experiment degradácie. Pre druhý experiment bola v modelovom roztoku atrazínu hodnota pH upravená pomocou hydroxidu sodného na približne 12. Degradácie s využitím ozónu boli uskutočnené v laboratórnom ejektorovom reaktore s vonkajšou recirkuláciou reakčnej zmesi.

Počas degradácie atrazínu boli v čase odoberané vzorky, ktorým boli stanovené hodnoty ako pH, chemická spotreba kyslíka (CHSK) a koncentrácie voľných chloridových iónov. Na stanovenie CHSK boli použité kvetové sety LC1500 od firmy Hach Lange. Koncentrácia voľných chloridových iónov sa stanovila podľa Mohra [3].

Posúdená bola aj okamžitá biologická rozložiteľnosť samotného modelového roztoku atrazínu pred ozonizáciou a oxidačných produktov po uskutočnení jednotlivých ozonizačných procesov. Pri hodnotení vplyvu bol použitý upravený respirometer [4,5].

Výsledky a diskusia

Z výsledkov vyplýva, že v prípade neupravenej hodnoty pH = 6 sme po 30 minútovej ozonizácii dosiahli cca 40 % odstránenie, resp. transformáciu pôvodného atrazínu vyjadreného pomocou hodnoty CHSK. V prípade ozonizácie pri upravenej hodnote pH 12 bola dosiahnutá približne o 20 % vyššia účinnosť odstránenia organického znečistenia. Dosiahli sme celkovú 66 % účinnosť odstraňovania CHSK. V prípade odpadovej vody s pôvodnou hodnotou pH = 6 po 30 minútovej ozonizácie bola nameraná koncentrácia Cl^- iónov $14,1 \text{ mg l}^{-1}$. Vo vzorke s upravenou hodnotou pH po rovnakom čase ozonizácie bola nameraná koncentrácie týchto aniónov vyššia o $24,3 \text{ mg l}^{-1}$.

Z respirometrických meraní je zrejmé, že vzorka modelovej vody atrazínu pred ozonizáciou vo vyšších koncentráciách pôsobí inhibične na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu.

Z týchto meraní taktiež vyplýva, že v prípade ozonizovanej vzorky bez úpravy hodnoty pH (pH = 6) sa hodnoty substrátovej rýchlosti pohybovali aj v zápornej oblasti, t. j. došlo k inhibícii respiračnej aktivity mikroorganizmov aktivovaného kalu.

Záver

Z vyššie uvedených výsledkov vyplýva, že efektívnejší bol proces ozonizácie v zásaditom prostredí. Pre tento proces je charakteristický radikálový mechanizmus. V tomto procese bola v porovnaní s procesom ozonizácie uskutočnenom v mierne kyslom prostredí nameraná rýchlejšia degradácia atrazínu. Je známe, že v oblasti pH 4 – 9 prebiehajú priame reakcie ozónu so znečisťujúcimi látkami a zároveň v malej miere prebiehajú radikálové reakcie. Zároveň bolo pozorované výrazné zvýšenie okamžitej biologickkej rozložiteľnosti reakčných produktov. Z týchto výsledkov vyplýva, že kombinácia procesu ozonizácie atrazínu pri podmienkach radikálového reakčného mechanizmu a následného biologického čistenia je perspektívna pre elimináciu škodlivých účinkov tejto prioritnej látky.

PodĎakovanie

Ďakujem touto cestou školiteľovi prof. Ing. Jánovi Dercovi, DrSc. z Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU, Bratislava a konzultantke Ing. Nikole Šoltýsovej za umožnenie vykonať experimentálnu časť práce, poskytnutie odborných rád a pomoci pri vedení, a vypracovaní tejto práce. Ďakujem svojej profesorky chémie RNDr. Andrei Hájnikovej za cenné rady a Ing. Angelike Mencákovovej Gulyášovej, PhD. za pomoc pri vyhodnotení nameraných výsledkov.

Literatúra

- [1] MOTÚZOVÁ D. (2019). Atrazín v pitnej vode? Austrálski vedci poukázali na možné dôsledky. [online] VODA-PORTAL.SK. Dostupné na: <https://www.voda-portal.sk/Dokument/atrazin-v-pitnej-vode-australski-vedci-poukazali-na-mozne-dosledky-100438.aspx>.
- [2] INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ. ATRAZIN. Online (accessed 2022-09-20).
- [3] HORÁKOVÁ M. a kol. Analytika vody. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 978-80-7080-520-6.
- [4] ČECH S. a kol. Jednoduchá respirometrická metóda stanovení kinetických konstant aktivovaného kalu. Vodní hospodářství 8/1984. 1984. řada B, s. 215- 221.
- [5] CHUDOBA J. a kol. Biologické čištění odpadních vod. 1991. SNTL, Praha.

Imunosenzor pre detekciu myšieho herpesvírusu

Martin Šiffalovič¹, Lukáš Steininger², Jana Blaškovičová²

¹*Gymnázium Ladislava Novomeského, Tomášikova 2, 827 29 Bratislava*

²*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav analytickej chémie, Radlinského 9, 812 37, Bratislava*

siffalovic@gmail.com

Patogénne bakteriálne, plesňové a vírusové bunky sú všadeprítomné v prírode a predstavujú značné riziko pre zdravie ľudí a zvierat. Preto je mimoriadne dôležité monitorovanie týchto mikroorganizmov kvôli prevencii nozokomiálnych nákaz a zabezpečeniu verejného zdravia. Je nevyhnutná rýchla detekcia a identifikácia patogénu, najmä ak sa analyzujú vzorky potravín s krátkou dobou trvanlivosti, alebo ak je potrebné urgentné podanie vhodného činidla pri liečbe potenciálnej smrteľnej infekcie. Patogény sú prítomné vo vzorkách vo veľmi malej koncentrácii, čo znamená, že je kľúčová vysoká citlivosť a špecifickosť. Preto je nevyhnutný vývoj vhodných metód, ktoré poskytujú presnú, rýchlu a citlivú analýzu [Byrne, 2009]. Moderné biosenzory majú malé rozmery a sú vysoko citlivé a cenovo dostupné. Najpoužívanejším typom biosenzora sú imunosenzory, ktoré využívajú protilátku ako biozložku. Činnosť imunosenzora je založená na vzniku biošpecifickej väzby medzi protilátkami a antigénami – vznik imunokomplexov [Barek, 2006].

Myší herpesvírus (MHV), prirodzený patogén pôvodne izolovaný z voľne žijúcich hlodavcov, predstavuje najprístupnejší zvierací model pre ľudské gama herpesvírusy, ktoré spôsobujú onkogénne ochorenia aj u ľudí [Kúdelová, 2005]. Na identifikáciu MHV sa využil imunosenzor na báze králičích polyklonálnych protilátok.

Literatúra

Byrne, B., Gilmartin, N., O'Kennedy, R., Stack, E., *Sensors* 2009, 9, 4407-4445.

Barek, J., Ferancová, A., Fojta, M., Labuda, J., Navrátil, T., Nesměřák, K., Novotný, L., Opekar, F., Švancara, I., Yosyphchuk, B., *Možnosti inovací v elektroanalytické chemii* 2006, 101(2), 69-72.

Kúdelová, M., Rajčáni, J., *Acta Microbiologica et Immunologica Hungarica* 2005, 52(1), 41-71.

Sorpčia a fytoremediácia PCBs a ťažkých kovov a ich vplyv na fyziologické procesy rastlín

Alex Kanderka², Jozef Jabczun^{1,2}

¹Katolícka spojená škola sv. Mikuláša, Duklianska 16, 080 01 Prešov

²AMAVET klub č. 957, Duklianska 16, 080 01 Prešov

jabczunjozef@gmail.com, junior.kanderka@gmail.com

Úvod

Kontaminácia životného prostredia perzistentnými organickými polutantmi (POPs), akými sú aj polychlórované bifenylly (PCBs), a ťažkými kovmi je jedným z najzávažnejších celosvetových environmentálnych problémov súčasnosti. Ohrozujú všetky zložky životného prostredia, a práve preto je prvoradou prioritou ich okamžité odstránenie. Najmä v prípade PCB je veľmi málo známych metód ich sanácie. S nadväznosťou na našu minuloročnú prácu prinášame nové otestované metódy sanácie PCB a ťažkých kovov aplikovateľné v reálnom živote.

Experimentálna časť

V úvode sa zameriavame na výsledky sorpčnej schopnosti vybraných materiálov v kale i vodnom médiu (FCHPT STU Bratislava). Naše vybrané materiály boli: oxid železitý, bentonit, zeolit, granulované aktívne uhlie a organická zmes zložená z šupiek citrusov a škrupín pistácií v pomere 1:1. Zistili sme že najúčinnjším bolo aktívne uhlie, a to aj pre PCB a ťažké kovy. Zeolit, oxid železitý, bentonit a organická zmes boli menej účinné.

Na doterajšie zistenia nadväzujeme ďalšou fázou, ktorej stredobodom je fytoremediácia. Ide o ekologický prístup, ktorý na sanáciu životného prostredia využíva rôzne druhy rastlín, tzv. (hyper)akumulátory. Akumulačné vlastnosti šiestich druhov rastlín (*Schoenoplectus tabernaemontani*, *Salix viminalis*, *Epilobium palustre*, *Poa palustris* L., *Glyceria notata*, *Carex brizoides*) a ich fyziologické procesy, najmä fotosyntézu, sme pozorovali in situ na rôznych lokalitách. Následne sme odobrali kontaminovanú pôdu, ktorej znečistenie sme zhodnotili na základe indexov a parametrov kontaminácie. Potvrdili sme veľkú mieru kontaminácie na všetkých odberných miestach.

Túto pôdu sme využili pre *ex situ* pestovanie piatich vybraných druhov rastlín (*Cucurbita pepo* L., *Festuca arundinacea*, *Glycine max*, *Medicago sativa*, *Trifolium pratense*) v rôznych pomeroch s pôdnym substrátom, ktorých rast a vzhádzavosť sme pravidelne zaznamenávali. Na FAPZ SPU v Nitre sme ich podrobili fyziologickým meraniam, ktorých výsledky spolu s vyhodnotením akumulčných schopností slúžia pre porovnanie fytoremediácie v laboratórnych a skutočných podmienkach.

Výsledky a diskusia

V sorpčnej fáze sme zistili že najúčinnším sorpčným materiálom bolo aktívne uhlie, a to aj pre PCB a ťažké kovy. Zeolit, oxid železitý, bentonit a organická zmes boli menej účinné. V fytoremediáčnej fáze sme zaznamenali priamy vzťah medzi mierou kontaminácie a stresom u rastliny, ktorý sa prejavil poškodením fotosystému II, znížením obsahu chlorofylu a zvýšením obsahu antokyánov a

flavonoidov. Potvrdili sme hyperakumulačné schopnosti *Glycine max* v prípade PCB, *Trifolium pratense* v prípade zinku, s akumuláciou v vysokej miere aj chrómu, medi a PCB, *Medicago sativa* v prípade chrómu, medi a zinku s vysokou akumuláciou aj PCB.

Záver

Obidve naše skúmané metódy sanácie sa preukázali ako vysoko efektívne v laboratórnych podmienkach. Samostatné využitie oboch prístupov sanácie však v praxi považujeme za nedostatočné, a tak na efektívnu sanáciu navrhujeme kombináciu oboch metód.

PodĎakovanie

V závere by sme radi poďakovali RNDr. Miriam Feretovej za koordináciu pri realizácii projektu, Mgr. Jánovi Sarvašovi za umožnenie odberu vzoriek a za cenné rady, prof. Ing. Mariánovi Brestičovi, CSc. a Ing. Márii Barboričovej, PhD. (FAPZ SPU Nitra), Ing. Ronaldovi Zakharovi PhD. a Ing. Bibiáne Kožárovej (FCHPT STU v Bratislave) a doc. Ing. Tomášovi Bakálarovi, PhD. (BERG TUKE Košice) za pomoc pri realizácii výskumu na pôdach univerzít. Za konzultácie, rady postrehy a usmernenie ďakujeme aj RNDr. Igorovi Danieličovi, PhD. (Výskumný ústav agroekológie Michalovce), Ing. Annamarie Velič (predsedníčka OZ Za našu vodu) a RNDr. Miroslavovi Horníkovi, PhD. (Katedra ekochémie a rádioekológie FPV UCM v Trnave). Tento projekt vznikol s podporou grantu Nadácie VSE.

Literatúra

- [1] Ministerstvo životného prostredia SR. Technológie na znižovanie koncentrácie PCB. [18. 10. 2022] Dostupné z: https://www.minzp.sk/files/oblasti/odpady-a-obaly/informacie/8-technologie_pcb.pdf
- [2] DADOVÁ, J. a. i.. 2016. Čo je ťažký kov?. [18. 10. 2022] Dostupné z: <https://www.fpv.umb.sk/app/cmsFile.php?disposition=a&ID=19296>
- [3] ARORA, R. 2019. Adsorption of Heavy Metals – A Review. [18. 10. 2022] Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221478531932646X>
- [4] REZAEI, A., HASSANI, H., MOUSAVI, S., HASSANI, S. Assessment of Heavy Metals Contamination in Surface Soils in Meiduk Copper Mine Area, SE Iran. *Earth Science Malaysia*. 3(2). Dostupné z: doi:10.26480/esmy.02.2019.01.0812.
- [5] 491/2002 Z. z. In: 2002. Dostupné z: <https://www.slov-lex.sk/pravne-predpisy/SK/ZZ/2002/491/20020901.htm>

Zoznam autorov

A

Almáši, M., 91
Antošová, M., 239
Antušková, V., 73

B

Babjak, M., 312
Baránek, K., 347
Baraniak, D., 55
Baráth, P., 161
Bednár, A., 3
Bednár, F., 193
Bednárová, M., 61
Behner, A., 19
Belák, J., 302
Benda, A., 182
Beňo, D., 291
Berkeš, D., 129
Berzáková, S., 125
Bičák, V., 222
Bimová, P., 319
Blahušiak, T., 341
Blaško, M., 81
Blaškovičová, J., 51, 362
Bodík, I., 201, 203, 329
Bohach, K., 141
Boháčová, V., 165
Bojanovský, J., 205
Bolebruchová, M., 153
Boršová, V., 220
Bránická, Z., 69
Buchlová, T., 63
Bučinský, L., 214
Bujárková, A., 184
Bujdáková, M., 288

C

Cába, V., 113
Čacho, F., 7
Caletková, O., 132
Čepčianska, J., 121
Čerešňáková, N., 307
Čermáková, K., 216
Černeková, N., 267
Čeryová, N., 151
Charvát, J., 249
Chmela, V., 131
Chornovil, R., 265
Chrvalová, L., 253
Čiler, J., 295
Čižmár, M., 233
Čižárová, O., 323
Compeľová, K., 119

D

Danaiová, M., 171
Daňková, D., 179
Derco, J., 323, 360
Detko, J. S., 231
Drdanová, A. P., 319
Dubovický, M., 157
Dudoňová, P., 47
Dunárová, A., 209
Đurík, A., 83
Dvořáková, D., 321

E

Eliaš, D., 155

F

Fedorková, S., 151
Fehér, J., 247

Ferianc, P., 173
Fialka, R., 109
Filatova, M., 45
Franková, H., 151
Freudová, E., 129
Fromel, R., 11
Fulín, M., 21

G

Gál, M., 319
Gbelská, Y., 155
Gracza, T., 307
Gramblička, T., 321
Grambličková, L., 271
Grešová, D., 70
Gurovičová, A., 321
Gurský, M., 307
Guzikiewiczová, E., 75

H

Hájovská, P., 65, 67
Haluzová, I., 167
Haydary, J., 227
Hegyí, Z., 165
Hetešová, E., 347
Hojerová, J., 280
Holkovičová, T., 282
Holotňáková, M., 187
Hoppanová, L., 157
Horná, A., 323
Hroboňová, K., 5, 36, 43, 49
Hrouzek, J., 33
Hrouzková, S., 13, 31
Hrubiznová, L., 65
Hrušková, M., 313
Hudák, I., 205

I

Idunková, A., 157
Iliushchenko, V., 205
Imreová, Z., 319, 327, 333

J

Jabczun, J., 363
Jahn, U., 131

Jančíková, R., 327, 356
Jančíková, V., 327, 356
Janek, M., 109
Jánoš, J., 7
Janošovský, J., 231, 235
Jarábková, K., 280
Javorská, Ž., 135
Jerigová, M., 271
Jurčeková, K., 177
Jurčík, M., 161
Jurík, J., 199
Jurík, M., 308
Jurkovičová-Tarabová, B., 157

K

Kalanin, M., 261
Kaliňáková, B., 153
Kamenský, L., 243
Kandárová, H., 139
Kanderka, A., 363
Karkeszová, K., 239
Karlovská, I., 327, 356
Kekeláková, A., 57
Kharoshka, A., 145
Khvalbota, L., 15
Klimová, B., 273
Kočenda, M., 169
Kohajdová, Z., 282
Kohout, M., 135
Kolarič, L., 276
Komačková, E., 247
Konderíková, K., 186
Koóš, P., 307
Koritár, M., 227
Koššuthová, A., 239
Kotala, T., 247
Kofuhová, K., 25
Kotuličová, S., 237
Kovalcik, A., 267
Kovalčík, A., 358
Krajčovičová, T. E., 27
Krasňan, V., 169
Krasňanská, L., 5
Kraviarová, D., 235

Kreps, F., 273, 278
Krišta, J., 257
Kubala, B., 173
Kubalcová, J., 139
Kučíková, B., 49
Kučíková, K., 77
Kuczorová, Š., 276
Kulišková, A., 85
Kurák, T., 237

L

Lacinová, L., 157
Lačná, K., 351
Landová, M., 247
Lazorová, P., 36
Lelovská, M., 15
Lindtnerová, L., 278
Lingard, N., 72
Liška, A., 222
Lišková, P., 9
Lopatka, P., 312
Lopatková, L., 73
Ludvík, J., 222
Lukáč, T., 333
Lukáčová, V., 161
Luptáková, Z., 181

M

Mackulak, T., 319
Madleňáková, V., 299
Máj, D., 304
Majerčiak, M., 259
Maková, A., 70
Malá, K., 19
Malatinský, T., 132
Malinová, N., 87
Marko, M., 89
Markovič, M., 307
Masác, J., 7
Mazúr, P., 249
Melichová, Z., 7
Mencáková, L., 75
Mészáros, O., 293
Mészárosová, T., 289

Migasová, A., 91
Mikešová, M., 249
Mjartanová, N., 337
Molnár, T., 237
Mošková, Z., 298
Mrkvicová, M. A., 77
Mrlík, J., 249
Munzarová, S., 182
Murín, I., 345
Mykolaienko, T., 255

N

Nadányi, R., 259, 261
Nazari, M. A., 227
Nemčovič, A., 315
Nikipelov, A., 127
Ňorbová, M., 151
Nováková, E., 51
Novikova, K., 105
Novotná, L., 218

O

Ofertáler, M., 339
Okanovič, S., 31
Olšovský, M., 103
Oravec, M., 77
Orság, J., 213

P

Páleníková, N., 169
Palovčík, J., 115
Paškan, M., 135
Pasti, F., 38
Pateda, Y. R., 93
Paxian, S., 312
Pažitná, P., 310
Pecárová, K., 132
Peresh, Y. Y., 159
Petrovičová, N., 319
Pipíška, M., 331
Pôbiš, P., 139
Pócsová, T., 31
Podolský, S., 229
Polakovič, M., 237
Poltáková, L., 325

Přecechtěl, P., 95
Prokopchuk, M., 195
Pšenáková, M., 147

R

Rakovský, E., 93
Rebroš, M., 167, 169, 171
Rimpelová, S., 135
Rímsky, S., 347
Ritomská, N., 17
Rohoňová, P., 343
Rupčíková, V., 237
Ryba, J., 319

S

Šaffová, A., 360
Sagan, B., 282
Šalamonová, V., 349
Sarvaš, D., 211
Ščavnická, K., 201
Scherhauser, D., 129
Schulzová, V., 145
Sedmáková, B., 53
Šefců, R., 73
Shut, B., 107
Šiffalovič, M., 362
Šimko, P., 276
Šípoš, R., 319
Šislerová, L., 143
Škarbeková, L., 356
Skotnicová, I., 253, 255
Skryja, P., 205
Šlachtová, A., 97
Slobodníková, J., 188
Slonková, K., 245
Šmatanová, D., 263
Šmírová, B., 121
Sokolová, E., 43
Solčianska, S., 49
Solonenko, D., 197
Šoltýsová, N., 323, 360
Špačková, A., 49
Špaková, M., 301
Spálovská, D., 135

Špánik, I., 15
Spurný, M., 249
Stankovianska, A., 327
Staňová, A. V., 319
Staňová, L., 199
Steininger, L., 51, 362
Štekláč, M., 214
Štěpánová, M., 145
Štepanovský, J., 149
Stránská, M., 19
Stroka, M., 131
Stupák, M., 45
Šuleková, N., 117
Šupolíková, M., 51
Šurkalová, V., 339
Šutý, Š., 255, 257
Švorcová, L., 203
Szarka, A., 13, 38

T

Takács, F., 329
Tomčo, M., 134
Tomek, O., 103
Tomko, M., 157
Toronyi, A., 280
Tóth Hervay, N., 155
Tóthová, D., 67
Tulipánová, A., 319
Tvrzník, D., 247

U

Urbanová, J., 331

V

Valábek, P., 297
Vargan, J., 287
Vargová, N., 99
Variny, M., 229, 233
Varjúová, D., 203, 329
Vávra, J., 184
Vavrincová, L., 331
Vidošovič, T., 13
Viktoryová, N., 38
Vnuková, L., 29
Vodenková, E., 35

Vostrejš, P., 267
Vyňuchal, J., 249

Z

Zajaček, D., 214
Zakhar, R., 193, 199
Zalibera, M., 218
Zámocký, M., 173
Zelená, M., 45
Zeman, P., 241
Žigová, K., 167, 171
Žilková, E., 353
Znášik, E., 111
Zsilinszká, D., 9