

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Chémia a technológie pre život

25. celoslovenská študentská vedecká konferencia
s medzinárodnou účasťou



Bratislava, 22. 11. 2023

ISBN 978-80-8208-106-3



25. 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: 2023

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 978-80-8208-106-3



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

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



Garant konferencie:

doc. Ing. Milena Reháková, PhD.

Programový výbor:

prof. Ing. Anton Gatial, DrSc., predseda

doc. Ing. Lucia Bírošová, PhD.

prof. Ing. Albert Breier, DrSc.

prof. Ing. Vladimír Danielik, PhD.

doc. Ing. Dana Dvoranová, PhD.

prof. Ing. Miroslav Fikar, DrSc.

Ing. Katarína Furdíková, PhD.

prof. Ing. Miroslav Hutňan, CSc.

doc. Ing. Marián Janek, PhD.

prof. Ing. Viktor Milata, DrSc.

Ing. Lucia Minarovičová, PhD.

prof. Ing. Peter Rapta, DrSc.

doc. Ing. Ivan Šalitroš, DrSc.

prof. Ing. Ivan Špánik, DrSc.

doc. Ing. Radko Tiňo, PhD.

doc. Ing. Monika Zatrochová, PhD.



Organizačný výbor:

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

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Ľuboš Čírka, PhD., *podpredseda*

Ing. Zuzana Magyarová

Ing. Michaela Horváthová, PhD., *podpredsedníčka*

Ing. Miroslava Mališová, PhD.

Ing. Lenka Galčíková, *podpredsedníčka*

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

Ing. Tatiana Holkovičová, *podpredsedníčka*

Ing. Richard Nadányi

Ing. Erika Pavlovičová, *podpredsedníčka*

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

Ing. Michaela Benköová, PhD.

doc. Ing. Roderik Plavec, PhD.

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

Ing. Veronika Rupčíková

Ing. Olívia Dakošová

doc. Ing. Peter Szolcsányi, PhD.

Ing. Marek Fronc, PhD.

doc. Ing. Ivan Šalitraš, DrSc.

Ing. Dušana Grešová

Ing. Renáta Števuľová

Ing. Barbora Jankovičová

Ing. Alexandra Tulipánová

Ing. Lukáš Kolarič, PhD.

Ing. Klaudia Žigová



Recenzenti:

Ing. Michaela Benköová, PhD.

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

Ing. Olívia Dakošová

doc. Ing. Dana Dvoranová, PhD.

Ing. Marek Fronc, PhD.

Ing. Dušana Grešová

Ing. Michaela Horváthová, PhD.,

Ing. Barbora Jankovičová

Ing. Lukáš Kolarič, PhD.

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Zuzana Magyarová

Ing. Miroslava Mališová, PhD.

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

Ing. Richard Nadányi

doc. Ing. Petra Olejníková, PhD.

doc. Ing. Roderik Plavec, PhD.

Ing. Veronika Rupčíková

doc. Ing. Peter Szolcsányi, PhD.

doc. Ing. Ivan Šalitroš, DrSc.

Ing. Renáta Števuľová

Ing. Alexandra Tulipánová

Ing. Klaudia Žigová



Sekcie:

1. Analytická chémia liečiv
2. Analytická chémia potravín a analytov ovplyvňujúcich ľudské zdravie
3. Analytické a bioanalytické metódy
4. Anorganické materiály
5. Aplikovaná organická chémia
6. Biochémia, mikrobiológia a potraviny
7. Biokatalýza
8. Biotechnológia
9. Ekonomika a manažment
10. Environmentálne inžinierstvo
11. Fyzikálna chémia a chemická fyzika
12. Chemické a biochemické inžinierstvo
13. Potravinárska a kozmetická chémia a technológia
14. Prírodné a syntetické polyméry
15. Riadenie procesov podporené informačnými technológiami
16. Syntetická organická chémia
17. Technológie spracovania a ochrany prírodných a syntetických materiálov
18. Posterová sekcia pre študentov stredných škôl



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

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 Univerzitného technologického inkubátora STU.



FAKULTA CHEMICKEJ A
POTRAVINÁRSKEJ
TECHNOLÓGIE STU
V BRATISLAVE



NADÁCIA PRE ROZVOJ
FCHPT STU



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE



CHEM ŠTUDENTSKÝ SPOLOK FCHPT STU



UNIVERZITNÝ TECHNOLOGICKÝ INKUBÁTOR
STU

Študentská vedecká konferencia je organizovaná pod záštitou:



MINISTERSTVO ŠKOLSTVA,
VEDY, VÝSKUMU A ŠPORTU SR



ZVÄZ SLOVENSKÝCH
VEDECKOTECHNICKÝCH
SPOLOČNOSTÍ



ZVÄZ CHEMICKÉHO A
FARMACEUTICKÉHO
PRIEMYSLU SR



SLOVENSKÁ CHEMICKÁ SPOLOČNOSŤ



SLOVENSKÁ SPOLOČNOSŤ CHEMICKÉHO
INŽINIERSTVA

Partneri ŠVK



ENVIEN GROUP



CENTRUM VÝSKUMU
A VÝVOJA



DANUCEM



NADÁCIA ESET



CONTINENTAL



AXXENCE



L'ORÉAL



MONDELÉZ



SLOVALCO



SPOLCHEMIE



OPTIMAL CONTROL LABS



HUMUSOFT



CZ PROPAG



MARTINUS



SHIMADZU



ANWELL



RAJO



TWO COSMETICS



Partneri sekcií ŠVK

APLIKOVANÁ ORGANICKÁ CHÉMIA:

BIOSYNTH S.R.O.
SYNKOLA S.R.O.

BIOKATALÝZA:

CENTRUM VÝSKUMU A VÝVOJA, S.R.O.

CHEMICKÉ A BIOCHEMICKÉ INŽINIERSTVO:

SLOVENSKÁ SPOLOČNOSŤ CHEMICKÉHO INŽINIERSTVA

PRÍRODNÉ A SYNTETICKÉ POLYMÉRY:

SLOVENSKÝ PLASTIKÁRSKY KLASER
PANARA, A.S.

RIADENIE PROCESOV PODPORENÉ INFORMAČNÝMI TECHNOLOGIAMI:

HUMUSOFT
HONEYWELL
SPOLCHEMIE

SYNTETICKÁ ORGANICKÁ CHÉMIA:

BIOSYNTH S.R.O.
SYNKOLA S.R.O.



Predslov

Milí mladí priatelia,

tohtoročnou konferenciou spoločne slávime malé jubileum. Každoročne počas dvadsiatich piatich rokov sa stretávali mladí ľudia s ambíciami prezentovať výsledky svojej výskumnej práce presahujúcej rámec bežných študijných povinností na študentskej vedeckej konferencii s názvom *Chémia a technológie pre život*. Mnohí z nich týmto naštartovali svoju kariéru úspešného vedca, vynálezcu, či výskumníka alebo si po prvýkrát naostro vyskúšali svoje prezentačné zručnosti také potrebné v ďalšej manažérskej praxi. Teší ma, že dnes ste už aj Vy súčasťou početnej spoločnosti nadšencov bádania na poli chémie, chemických technológií a príbuzných odborov.

Želám Vám veľa úspechov pri prezentovaní dosiahnutých výsledkov, príjemnú a tvorivú atmosféru a v neposlednom rade veľa šťastia. Nie je dôležité byť dokonalým, ale skôr zaujať originalitou výsledkov, zanietenosťou pri ich získavaní a odbornosťou pri ich predstavení.



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



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

V tomto roku pre študentov organizujeme jubilejnú 25. študentskú vedeckú konferenciu (ŠVK). Naša konferencia má na FCHPT STU v Bratislave dlhoročnú tradíciu, ktorej korene siahajú až do roku 1967. Od roku 1999 sa ŠVK organizuje ako celoštátna študentská vedecká konferencia s účasťou študentov rôznych vysokých škôl na Slovensku. Od roku 2003 sa konferencie pravidelne zúčastňujú aj študenti z Českej republiky.

Mám tu česť byť už 10. rok súčasťou výborného kolektívu organizátorov konferencie, z toho 5. rok nesiem zodpovednosť za jej prípravu. Ďakujeme veľmi pekne všetkým, s ktorými pravidelne pripravujeme toto podujatie. Naše poďakovanie patrí tiež všetkým, ktorí organizovali študentskú vedeckú konferenciu už od jej vzniku v roku 1967. V poslednom období prijala naša konferencia viacero výziev - v rokoch 2020 a 2021 sa konala v online formáte. Od roku 2020 pravidelne organizujeme posterovú sekciu pre študentov stredných škôl. Pre účastníkov pripravujeme atraktívny sprievodný program. Najlepšie práce získavajú zaujímavé odmeny vďaka významnej podpore našich vážených partnerov.

Sme hrdí, že postupne sa naša konferencia vypracovala na významné podujatie pre talentovaných študentov v odbore chémia a chemická a potravinárska technológia. Počas svojej dlhej histórie ŠVK prispela k odbornému a osobnostnému rastu tisícom študentov, pričom mnohým pomohla urobiť neľahké rozhodnutie - venovať sa profesionálne vedeckej práci a podporiť tak budovanie znalostnej ekonomiky podporovanej inováciami.



doc. Ing. Juraj Oravec, PhD.

predseda organizačného výboru ŠVK

V mene celého kolektívu, ktorý pripravil aktuálny 25. ročník konferencie, želáme všetkým účastníkom veľa inšpirujúcich vedeckých nápadov, podnetných diskusií a príjemných zážitkov na ŠVK - "Chémia a technológie pre život".



Predsedia organizačného výboru ŠVK

DOC. ING. JURAJ ORAVEC, PHD.

OD 2019

ING. MICHAL HORŇÁČEK, PHD.

2014 – 2018

ING. PETER ČOPAN, PHD.

2010 – 2013

DOC. ING. VLADIMÍR DANIELIK, PHD.

2005 – 2009

DOC. ING. JÁN REGULI, CSc.

1999 – 2004

Obsah

Analytická chémia liečiv

AUTENTIZACE DVOU HISTORICKÝCH FARMÁK Z 18. STOLETÍ OBSAHUJÍCÍCH JALOVEC POMOCÍ HPLC-MS/MS A GC-MS

Lener, T., Nesměrák, K., Korban, A., Štícha, M. 3

MODIFIKACE VNITŘNÍHO POVRCHU KAPILÁR PRO ELEKTROFORETICKÉ SEPARACE LIPOSOMŮ

Píplová, R., Krížek, T. 5

ELEKTROCHEMICKÁ CHARAKTERIZÁCIA LIEČIVA KOLCHICÍN A SLEDOVANIE JEHO INTERAKCIÍ S NANOČASTICAMI

Medvedová, N., Blaškovičová, J. 7

VÝVOJ LC-MS/MS A HPLC-UV METÓDY NA STANOVENIE LIEČIV V ODPADOVÝCH VODÁCH

Vnuková, L., Szarka, A., Hrouzková, S. 9

EFEKTÍVNY ANALYTICKÝ PROSTRIEDOK PRE RÝCHLE A SPOLAHLIVÉ STANOVENIE VITAMÍNOV POMOCOU VSÁDZKOVEJ INJEKČNEJ ANALÝZY S AMPÉROMETRICKOU DETEKCIOU

Kováčiková, G., Švorc, L., Haško, M. 11

NANONOSIČE LIEČIV: SYNTÉZA, CHARAKTERIZÁCIA A HODNOTENIE ICH SPRÁVANIA POMOCOU BIOANALYTICKÝCH METÓD

Holka, T., Nemčková, K., Sarakhman, O., Svítková, V. 13

VOLTAMETRICKÉ CHOVÁNÍ CHOLESTEROLU A LANOSTEROLU NA BOREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ ELEKTRODĚ

Kubešová, J., Schwarzova, K. 15

ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF ACETAMINOPHEN AND ITS METABOLITE 4-AMINOPHENOL USING BIOMASS BASED FULLY PRINTABLE SENSORS

Purdeková, M., Hatala, M., Gemeiner, P., Švorc, L., Sarakhman, O. 17

STANOVENIE ERBUMÍNU VO FARMACEUTIKÁCH MIKROČIPOVOU IZOTACHOFORÉZOU S VODIVOSTNOU DETEKCIOU

Đuriš, M., Hradski, J., Szucs, R., Masár, M. 19

2D IMAGING POMOCÍ LA-ICP-MS JAKO DIAGNOSTICKÝ NÁSTROJ MYOKARDIÁLNÍ FIBRÓZY

Machalová, M. 21

Analytická chémia potravín a analytov ovplyvňujúcich ľudské zdravie

TESTOVANIE ANALYTICKÝCH METÓD NA EFEKTÍVNU ELIMINÁCIU INTERFERENTOV PRI STANOVENÍ REZIDUÍ PESTICÍDOV V PROPOLISOVEJ TINKTÚRE

Grigová, N. 25

VÝVOJ ANALYTICKEJ METÓDY NA DETEKCIU FLUMETRINU V KORIAN- DROVOM OLEJI APLIKOVANOM DO ÚLOV PRI VARROATÓZE	
<i>Rusnáková, M., Pócsová, T., Szarka, A., Hrouzková, S.</i>	27
EXTRAKCIA KUMARINU Z POTRAVINOVEJ VZORKY OBSAHU- JÚCEJ ŠKORICU S POUŽITÍM EKOLOGICKY AKCEPTOVATELNÝCH ROZPÚŠŤADIEL	
<i>Lišková, P.</i>	29
VODÍK AKO ALTERNATÍVNY NOSNÝ PLYN PRE GC-MS ANALÝZU VČELÍCH PRODUKTOV	
<i>Hrouzek, J., Grigová, N., Maldonado Reina, A. J., Pócsová, T., Szarka, A., Garrido Frenich, A., Hrouzková, S.</i>	31
MINERALIZÁCIA ČAJOVEJ SUŠINY POMOCOU MIKROVLNNE POD- POROVANÉHO ROZKLADU A NÁSLEDNÉ STANOVENIE KOVOVÝCH PRVKOV	
<i>Jánoš, J., Čacho, F., Masác, J.</i>	33
PRÍPRAVA MOLEKULÁRNE POTLAČENÉHO POLYMÉRU AKO PERSPEK- TÍVNEHO ADSORBENTU PRE EXTRAKCIU β -DAMASCENÓN	
<i>Hronček, J., Hroboňová, K., Výbohová, V.</i>	35
VYUŽITÍ METABOLOMIKY PRO AUTENTIKACI JEDLÉHO HMYZU	
<i>Sonntag, K., Šebelová, K., Hajšlová, J.</i>	37
CITRONELLA REPELLENT BRACELET AND TRANSFER OF ITS COMPO- NENTS TO HUMAN BODY	
<i>Rusiňáková, K.</i>	39
LA-ICP-MS JAKO ZOBRAZOVACÍ TECHNIKA BUNĚČNÉHO MATERIÁLU	
<i>Bilavčíková, K.</i>	41
VÝVOJ NOVEJ METÓDY NA ANALÝZU TRISACHARIDU MELEZITÓZA V MEDOCH POMOCOU GC/MS	
<i>Fulín, M., Blaško, J., Kubinec, R.</i>	43
Analytické a bioanalytické metódy	
PRVKOVÁ ANALÝZA KOSTÍ A ZUBOV ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEK- TROMETRIOU	
<i>Kudry, A., Čacho, F., Masác, J.</i>	47
SIMULTÁNNE STANOVENIE VITAMÍNU C, B12 A B9 ELEKTROCHEMICK- ÝMI METÓDAMI	
<i>Šimeková, S., Blaškovičová, J.</i>	49
VYUŽITIE VYSOKOÚČINNEJ KVAPALINOVEJ CHROMATOGRAFIE NA SEPARÁCIU A ENANTIOSEPARÁCIU VYBRANÝCH NESTEROIDNE PRO- TIZÁPALOVÝCH LIEČIV	
<i>Lazorová, P., Hroboňová, K.</i>	51
STANOVENÍ OBSAHU SÍRY V METALURGICKÝCH STRUSKÁCH POMOCÍ SPALOVACÍ ANALÝZY A RENTGENOVÉ FLUORESCENČNÍ ANALÝZY	
<i>Kursová, K.</i>	53

STANOVENIE KYSELINY MLIEČNEJ V KOZMETICKÝCH VÝROBKÁCH VYUŽITÍM HYDROFILNEJ INTERAKČNEJ CHROMATOGRAFIE	
Čmíková, T.	55
VOLBA VHODNÝCH EXTRAKČNÝCH PARAMETROV PRE IZOLÁCIU REZÍ- DUÍ PESTICÍDOV Z PÔDY POMOCOU ASE - DLLME	
Fehér, F. A., Pasti, F., Viktoryová, N., Szarka, A., Hrouzková, S.	57
VYUŽITIE DUÁLNEHO DETEKTORU PRI STANOVENÍ NITRO LÁTOK	
Vikartovský, A.	59
PRÍPRAVA MOLEKULÁRNE POTLAČENÉHO POLYMÉRU A JEHO MAG- NETICKEJ FORMY PRE VYUŽITIE V EXTRAKČNÝCH TECHNIKÁCH	
Kučíková, B., Špačková, A., Hroboňová, K.	61
VÝVOJ ZELENÝCH ANALYTICKÝCH POSTUPOV PRE SPEKTROFOTO- METRICKÉ STANOVENIE ORTUTI	
Gajdošová, A., Šandrejová, J.	63
Anorganické materiály	
ODSTRANENÍ LÉČIV Z VODNÝCH ROZTOKŮ S VYUŽITÍM MODIFIKO- VANÝCH JÍLOVÝCH MINERÁLŮ	
Výšková, K.	67
TEPELNÁ EXFOLIACE G-C ₃ N ₄ A JEJÍ VLIV NA ZLEPŠENÍ FO- TODEGRADAČNÍ AKTIVITY	
Rafael, T.	69
IMPLEMENTATION OF SPARK PLASMA SINTERING IN SPENT NUCLEAR FUEL SURROGATE PREPARATION	
Uríková, D. V., Tyrpekl, V., Cologna, M.	71
MECHANO-CHEMICKÁ SYNTÉZA PRÁŠKOV	
Znášik, E., Veteška, P., Matejdes, M.	73
VPLYV ŠÍRKY EXTRÚZIE A RÝCHLOSTI 3D TLAČE NA PRÍPRAVU VYSOKO HUTNÝCH TELIESOK.	
Shut, B.	75
SINTERED HYDROXYAPATITE SCAFOLDS PRODUCED BY ADDITIVE MANUFACTURING	
Feiler, P., Pischová, M., Janek, M.	77
CYTOTOXICITA A PROLIFERÁCIA MULTIFÁZOVEJ HYDROXYAPATI- TOVEJ KERAMIKY.	
Sivčáková, T., Bača, L.	79
OPTIMALIZÁCIA 3D TLAČÍ OBJEKTOV (FFF) POMOCOU POUŽITIA MATEMATICKÉHO SOFTVÉRU	
Novikova, K.	81
ANALÝZA PLASTOV/MIKROPLASTOV RAMANOVOU SPEKTROSKOPIOU	
Popelková, S., Dakošová, O., Gál, M.	83
SHRINKAGE AND MECHANICAL PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT WITH ADDED CALCINATED CLAY AND LIMESTONE	
Šmírová, B.	85

THE UTILIZATION OF SECONDARY MATERIALS AS A MATRIX SUITABLE
FOR CARBONATION CURING AND CO₂ STORAGE

<i>Cába, V.</i>	87
PRÍPRAVA A ŠTÚDIUM OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ ER-, YB- A LI- DOPO- VANÝCH YAG MIKROGULÔČOK	
<i>Michalík, J., Prnová, A., Pecušová, B., Valúchová, J., Parchovianský, M., Hruška, B., Klement, R., Galusek, D.</i>	88
SUBSTITUTION REACTIONS AT THE SOLID-LIQUID INTERFACE OF A SUB-MICRON/NANOMETER RUIII(EDTA) COMPLEX	
<i>Pateda, Y. R., Impert, O., Rakovsky, E., Katafias, A., van Eldik, R.</i>	90
USING SODIUM, POTASSIUM AND CALCIUM CARBONATES AS FLY ASH ACTIVATORS TO ACHIEVE HIGHER LEACHABILITY OF ALUMINUM	
<i>Marko, M., Opravil, T., Křikala, J.</i>	92
VPLYV GEOTERMÁLNEHO ROZTOKU NA VIACZLOŽKOVÉ CEMENTOVÉ PASTY	
<i>Compeľová, K., Kuzielová, E.</i>	94
BIOKOMPATIBILNÉ SKAFOLDY NA BÁZE HYDROXYAPATITU PRIPRAVENÉ 3D TLAČOU	
<i>Pischová, M.</i>	96
SPEKANIE HYDROXYAPATITU SO SPEKACÍM PRÍDAVKOM V APLIKÁ- CIÁCH 3D TLAČE	
<i>Fialka, R., Janek, M.</i>	98

Aplikovaná organická chémia

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SMALL-RING ANALOGUES OF ROMAN-
DOLIDE

<i>Tóthová, M., Nikipelov, A., Dacho, V., Kraft, P., Szolcsányi, P.</i>	103
DIZAJN A SYNTÉZA NOVÝCH INHIBÍTOROV α -L-FUKOZIDÁZ	
<i>Kováčik, R.</i>	105
POTENCIONÁLNE VYUŽITIE DERIVÁTOV FLUÓROVANÝCH CHI- NOLÓNOV AKO ANTI-ALZHEIMERÍK	
<i>Hajduová, D.</i>	107
SYNTÉZA A SYNTETICKÉ VYUŽITIE NOVÝCH HETEROCYKlickÝCH AZO ZLÚČENÍN	
<i>Košťálová, N.</i>	109
PRÍPRAVA ŠTRUKTÚRNYCH ANALÓGOV SPIROOXEPÍNIZOXA- ZOLÍNOVEJ ČASTI PSAMMAPLYZÍN	
<i>Berzáková, S.</i>	111

Biochémia, mikrobiológia a potraviny

EFFECT OF CHRONIC AZITHROMYCIN INTAKE ON NEUTROPHIL RE-
SPONSE TO INFECTION

<i>Gubišová, K., Bečka, E., Janko, J., Hudecová, L., Pastorek, M.</i>	115
---	-----

UMELO-VYTVORENÝ DNA SYSTÉM SO ZABUDOVANÝMI NEKANONICKÝMI ŠTRUKTÚRNymi MOTÍVMi	
<i>Varha, A.</i>	117
ŠTÚDIUM PROTIRAKOVINOVEJ ÚČINNOSTI NOVOSYNTETIZOVNÝCH 4,7-DISUBSTITUOVANÝCH KUMARÍNOVÝCH DERIVÁTOV	
<i>Gucký, A., Hamuláková, S., Majerník, M., Jendželovský, R., Fedoročko, P., Kožurková, M.</i>	118
PRÍRODNÝ ALKALOID - KRYPTOPLEURÍN AKO POTENCIÁLNE LIEČIVO V BOJI S MYELOIDNOU LEUKÉMIOU	
<i>Takáčová, L.</i>	120
FOTODYNAMICKÁ INAKTIVÁCIA INFEKCIE RICKETTSIA CONORI POUŽITÍM UHLÍKOVÝCH KVANTOVÝCH BODIEK AKO FOTOSENZIBILIZÁTOR	
<i>Peresh, Y. Y.</i>	122
SYNERGICKÁ STRATÉGIA V BOJI PROTI PATOGÉNNYM A TOXINOGENNÝM HUBÁM	
<i>Míček, S., Olejníková, P., Víglas, J.</i>	124
SLEDOVÁNÍ OBSAHU AKRYLAMIDU V ZELENINOVÝCH LUPÍNČÍCH NA ČESKÉM TRHU	
<i>Stará, L., Hradecká, B.</i>	126
DOPAD ZMENY ZLOŽENIA CYTOPLAZMATICKEJ MEMBRÁNY NA CITLIVOSŤ BUNIEK HÚB NA ANTIFUNGÁLNE ZLÚČENINY	
<i>Jurčeková, K., Olejníková, P., Víglas, J.</i>	128
BIOAKTÍVNE ZLOŽKY FERMENTOVANÝCH POHÁNKOVÝCH KAŠÍ	
<i>Balcová, M., Mikulajová, A.</i>	130
IZOLÁCIA A CHARAKTERISTIKA GLUKOZINOLÁTOV Z RASTLÍN ČELADE KAPUSTOVITÉ	
<i>Cmarková, D., Šimkovič, M., Polozsányi, Z.</i>	132

Biokatalýza

ŠTÚDIUM METABOLIZMU TERMOFILNEJ BAKTÉRIE CALDIMONAS THERMODEPOLYMERANS	
<i>Krempaská, V., Chvátalová, V., Kouřilová, X., Buchtíková, I., Obruča, S.</i>	137
ESTABLISHMENT OF LUXAB-BASED BIOLUMINESCENCE HTP ASSAY FOR SCREENING OF MONOOXYGENASES	
<i>Stloukalová, B., Nigl, A., Spasic, J., Kourist, R.</i>	139
MALTOOLIGOSACHARID-TVORIACE AMYLÁZY: NÁSTROJ NA PRÍPRAVU MALTOOLIGOSACHARIDOV S DEFINOVANÝM STUPŇOM POLYMERIZÁCIE	
<i>Basandová, P., Bláhová, M., Hronská, H.</i>	141
REKOMBINANTNÁ PRÍPRAVA RNA ZÁVISLÝCH POLYMERÁZ	
<i>Kintlerová, E., Žigová, K., Rebroš, M.</i>	143
BIOTRANSFORMÁCIA LIMONÉN-1,2-EPOXIDU	
<i>Grančáková, D., Kaniaková, K., Hronská, H.</i>	145

BIONANOČASTICE PRIPRAVENÉ Z RASTLINNÝCH ODPADOV AKO EFEKTÍVNY NÁSTROJ NA DECHLORÁCIU ORGANICKÝCH KONTAMINANTOV	
<i>Gavurová, J., Dercová, K., Tlčíková, M., Horváthová, H.</i>	147
OPTIMALIZÁCIA PURIFIKAČNÝCH PROCESOV POČAS PRODUKCIE REKOMBINANTNÝCH POLYMERÁZ	
<i>Mikušková, M., Petrovičová, T., Rebroš, M.</i>	149
HETEROLOGICKÁ PRODUKCIA A PREČISTENIE MMLV REVERZNEJ TRANSKRIPTÁZY	
<i>Karatkevich, I., Kormanová, L., Křížová, A., Levarski, Z., Struhárňanská, E., Stuchlík, S.</i>	151

Biotechnológia

HYBRIDNÉ KVASINKY NA PRÍPRAVU PIVA SO ZNÍŽENÝM OBSAHOM ALKOHOLU	
<i>Galbáčová, T., Vašítk, P., Šmogrovičová, D.</i>	155
VÝROBA ŠPECIÁLNYCH PÍV S VYUŽITÍM KVASINIEK S PROBIOTICKÝMI VLASTNOSTAMI	
<i>Brunner, J., Vašítk, P., Herceg, S., Šmogrovičová, D.</i>	157
ŠTÚDIUM SEKRÉCIE VYBRANÝCH GÉNOV V BUNKÁCH CANDIDA UTILIS	
<i>Houdeková, S., Dusíková, A., Lukáčová, L., Tulipánová, B., Mokroš, E., Krahulec, J.</i>	159
NÁVRH A KONŠTRUKCIA KMEŇOV PICHIA PASTORIS A CANDIDA UTILIS S PRENYL-TRANSFERÁZOVOU AKTIVITOU	
<i>Tulipánová, B., Lukáčová, L., Dusíková, A., Mokroš, E., Houdeková, S., Kotrusová, R., Blaško, B., Vojtechovská, D., Krahulec, J.</i>	161
CIELENÁ REGULÁCIA POČTU KÓPIÍ EXPRESNÉHO VEKTORA Z ODDELENÝMI REPLIKAČNÝMI ELEMENTAMI KONCENTRÁCIU ARABINÓZY V DVOJ-PLAZMIDOVOM SYSTÉME	
<i>Mokroš, E., Dusíková, A., Lukáčová, L., Houdeková, S., Tulipánová, B., Blaško, B., Kotrusová, R., Krahulec, J.</i>	163
VPLYV EXPRESIE RASTLINNÝCH DIACYLGLYCEROL ACYLTRANSFERÁZ V KVASINKE YARROWIA LIPOLYTICA NA PRODUKCIU KYSELINY PUNIKOVEJ	
<i>Forusová, A., Hambalko, V., Gajdoš, P.</i>	165
STANOVENIE NADBYTOČNÉHO PEROXIDU VODÍKA V ODPADOVEJ VODE	
<i>Křížová, A., Struhárňanská, E., Dolník, M., Karatkevich, I., Stuchlík, S.</i>	167

Ekonomika a manažment

PODNIKANIE SPOLOČNOSTI DRU A.S.	
<i>Trubenová Ľsziová, K.</i>	171
ROZVOJ OBCHODNÝCH AKTIVÍT VYBRANÉHO PODNIKU PROSTREDNÍCTVOM SWOT ANALÝZY A ANSOFFOVEJ MATICE	
<i>Nechyporenko, S.</i>	173

MANAŽMENT DIVERZITY, INKLÚZIE A RODOVEJ ROVNOSTI V POD- NIKATELSKOM PROSTREDÍ	
<i>Luptáková, Z.</i>	175
POROVNANIE NEZAMESTNANOSTI V JEDNOTLIVÝCH REGIÓNOCH SLOVENSKEJ REPUBLIKY PRED PANDÉMIOU COVID-19 A PO NEJ	
<i>Konderíková, K.</i>	177
NÁVRH KOMUNIKAČNEJ KAMPANE PRE KONKRÉTNY MLIEKARENSKÝ PRODUKT	
<i>Holotňáková, M.</i>	179
VYUŽITIE MARKETINGOVEJ STRATÉGIE A UMELEJ INTELIGENCIE V PRAXI	
<i>Jedličková, M.</i>	180
ANALÝZA DOPADU HOME OFFICE NA ZAMĚSTNANCE A ZAMĚSTNA- VATELE V CHEMICKÉM PRŮMYSLU V ČR	
<i>Znamínková, M.</i>	182
ANALÝZA INFORMAČNÍCH POTŘEB VYBRANÝCH SKUPIN EXTERNÍCH STAKEHOLDERŮ CHEMICKÝCH PODNIKŮ	
<i>Gorčík, M.</i>	184
Environmentálne inžinierstvo	
ŠTÚDIUM VPLYVU JEDNODUCHEJ ÚPRAVY KUKURIČNÉHO ODPADU NA PRODUKCIU BIOPLYNU	
<i>Wolfová, P., Hutňan, M., Jankovičová, B.</i>	189
MODERNÉ ADSORBENTY NA BÁZE BIOUHLIA VYUŽITELNÉ V PREKON- CENTRAČNÝCH METÓDACH	
<i>Beliančíňová, K.</i>	191
ENVIRONMENTÁLNA ANALÝZA SPALOVANIA S OBOHATENÝM VZDU- CHOM A RECIRKULÁCIOU SPALÍN V BRAYTNOVOM TEPELNOM OBEHU	
<i>Prokopchuk, M.</i>	193
VYUŽITÍ TVORBY IONTOVÝCH PÁRŮ PRO SEPARACI BARVIV Z VOD- NÝCH ROZTOKŮ	
<i>Malý, J., Weidlich, T.</i>	195
VYHODNOTENIE SEDIMENTÁCIE KALU PRI RÔZNEJ ZÁŤAŽI AER- AČNÉHO SYSTÉMU A POROVNANIE PROFILU ROZPUSTENÉHO KYSLÍKA V AKTIVÁCII PRED A PO GENERÁLNEJ OPRAVE	
<i>Švorcová, L.</i>	197
STUDIUM TOXICITY CIGARETOVÝCH NEDOPALKŮ	
<i>Skalová, M., Kořínková, J., Roupcová, M.</i>	199
ZNÍŽENIE PACHOVEJ A UHLÍKOVEJ STOPY JESTVUJÚCEJ PRIEMYSEL- NEJ PREVÁDZKY FYTOREMEDIÁCIOU A SEKVESTRÁCIOU UHLÍKA	
<i>Androvičová, S., Popovičová, A., Hanuljaková, H.</i>	201
ÚPRAVA ŠPECIFICKÝCH ODPADOVÝCH VÔD POMOCOU POKROČILÝCH OXIDAČNÝCH PROCESOV	
<i>Skonc, P., Imreová, Z.</i>	203

DEGRADÁCIA ROPNÝCH LÁTOK V OZONIZAČNOM REAKTORE S FLUIDIZOVANOU VRSTVOU

Gulašová, P., Šoltýsová, N., Derco, J. 205

CHARAKTERIZACE PRVKŮ V PM₁ A PM₁₀ AEROSOLU V BRNĚ

Hlaváčková, H., Cigánková, H., Mikuška, P., Hegrová, J. 207

THE TREATMENT EFFECT OF A CHEMICAL COAGULATION PROCESS IN A SOUTH EUROPEAN BREWERY'S WASTEWATER: ORGANIC AND NUTRIENT REMOVAL

Telek, J. 209

Fyzikálna chémia a chemická fyzika

STANOVENIE ÚČINNÉHO PRIEREZU DVOJFOTÓNOVEJ ABSORPCIE METÓDOU Z-SCAN

Sarvaš, D. 213

TERMODYNAMIKA ŠTIEPENIA O-C VÄZBY METOXYLOVEJ SKUPINY V IZOFLAVÓNOCH

Vanková, V., Klein, E., Biela, M. 215

BIODEGRADOVATELNÉ MATERIÁLY NA BÁZE ZINKU MODIFIKOVANÉ KERAMICKÝM POVLAKOM HYDROXYAPATITU

Mojžišová, I., Gorejová, R., Oriňáková, R. 217

VYUŽITÍ ENZYMATICKÉ KATALÝZY PRO PŘÍPRAVU EPOXIDŮ

Dvořáková, K., Korecká, L., Hájek, M. 219

VPLYV SUBSTITUENTOV NA ENTALPIU DISOCIÁCIE O-C VÄZBY METOXYLOVEJ SKUPINY DERIVÁTOV GUAJAKOLU

Boldišová, L., Klein, E., Biela, M. 221

TEORETICKÉ ŠTÚDIUM INHIBÍCIE AKTIVAČNÉHO MECHANIZMU SPIKE GLYKOPROTEÍNU SARS-COV-2

Boršová, V. 223

CIELOVO-SPECIFICKÁ IZOLÁCIA BIOMARKEROV POMOCO MODIFIKOVANÝCH POVRCHOV

Štefancová, V., Uhelská, L. 225

Chemické a biochemické inžinierstvo

MODELOVANIE DELENIA PROPÁN-PROPYLÉNOVEJ FRAKCIE REKTIFIKÁCIOU

Hříbík, D., Furda, P., Variny, M. 229

NÁVRH NÁPLŇOVEJ REKTIFIKAČNEJ KOLÓNY S ADSORBÉROM NA SEPARÁCIU ZMESI ETANOL-VODA

Halabuk, L. 231

OPTIMALIZÁCIA PODMIENOK PREPARATÍVNEJ CHROMATOGRAFICKEJ SEPARÁCIE TYROZOL β -D-FRUKTOZIDU Z REAKČNEJ ZMESI

Kuzma, S., Ostrihoňová, M., Antošová, M. 233

POSÚDENIE A NÁVRH TECHNOLOGIE DELENIA REAKČNEJ ZMESI Z VÝROBY CYKLOPENTYLMETYLÉTERU	
<i>Hlavatý, L., Variny, M., Soták, T.</i>	235
SEPARÁCIA MONOMÉROV POLYKLONÁLNEJ PROTILÁTKY OD AGREGÁ- TOV POMOCOU MULTIMODÁLNEHO ADSORBENTA	
<i>Szenesiová, B., Kotuličová, S., Molnár, T., Polakovič, M.</i>	237
SIMULAČNÝ VÝPOČET SPALOVANIA ALTERNATÍVNEHO TUHÉHO PALIVA	
<i>Križan, M., Haydary, J.</i>	239
MEMBRÁNOVÁ KRYŠTALIZÁCIA - METÓDY ZVYŠOVANIA VÝŤAŽKU HY- DROXIDU HOREČNATÉHO	
<i>Komačková, E., Fehér, J.</i>	241
VÝVOJ A APLIKÁCIA VIACKRITERIÁLNEJ ANALÝZY PRE VODÍKOVÉ TECHNOLÓGIE	
<i>Mócová, M., Kraviarová, D., Janošovský, J.</i>	243
ZVYŠOVANIE KAPACITY REDOXNEJ PRIETOKOVEJ BATÉRIE POMOCOU REDOXNEJ MEDIÁCIE	
<i>Spurný, M., Mazúr, P.</i>	245
ZHODNOCENÍ HOVĚZÍCH KOSTÍ NA PŘÍRODNÍ PRODUKTY S PŘIDANOU HODNOTOU POMOCÍ ZELENÝCH ROZPOUŠTĚDEL - OPTIMALIZACE PROCESU	
<i>Krusberská, N., Troppová, I., Matějová, L.</i>	247
MODELOVANIE A OPTIMALIZÁCIA SPLYŇOVANIA TUHÉHO ALTER- NATÍVNEHO PALIVA	
<i>Koritár, M., Haydary, J.</i>	249
Potravinárska a kozmetická chémia a technológia	
3D TLAČ POTRAVIN	
<i>Vašeková, Z., Mínavířová, L.</i>	253
OCHRANA POKOŽKY PRED DIGITÁLNÝM SMOGOM	
<i>Turányiová, Z., Hojerová, J.</i>	255
BIOLOGICKY AKTÍVNE LÁTKY MUCHOVNÍKA (AMELANCHIER)	
<i>Smolárová, N., Kreps, F.</i>	257
VYUŽITIE BIELKOVÍN IZOLOVANÝCH ZO STRUKOVÍN V POTRAV- INÁRSKOM PRIEMYSLE	
<i>Srnková, K., Mínavířová, L.</i>	259
MOŽNOSTI ZVÝŠENIA OBSAHU BIELKOVÍN V CEREÁLNYCH PRODUK- TOCH	
<i>Bartos, B., Kohajdová, Z., Holkovířová, T.</i>	261
LABORATÓRNA PRÍPRAVA VAJEČNÝCH CESTOVÍN SO ZNÍŽENÝM OBSA- HOM CHOLESTEROLU	
<i>Gašparík, A., Kolarič, L.</i>	264

VPLYV PRÍTOMNOSTI MIKROPLASTOV V POTRAVINÁCH NA ĽUDSKÉ ZDRAVIE

Rusinková, K., Kolarič, L. 266

KOLKO KOFEÍNU OBSAHUJE MOJA ŠÁLKA KÁVY ?

Hrašková, E., Hybenová, E., Mikulajová, A. 268

ŠTÚDIUM DEGRADÁCIE ÓPIOVÝCH ALKALOIDOV TEPELNOU ZÁŤAŽOU

Pšenáková, M., Šebelová, K., Hajšlová, J. 270

HODNOTENIE POTENCIÁLU REPKOVÝCH ŠROTOV AKO SUROVINY NA PRODUKCIU PROTEÍNOVÝCH KONCENTRÁTOV A IZOLÁTOV

Kafková, V., Kohajdová, Z., Ondrejčíková, P. 272

Prírodné a syntetické polyméry

VÝVOJ NOVÝCH TYPOV BIODEGRADOVATEĽNÝCH POLYMÉRNYCH MATERIÁLOV VHODNÝCH PRE 3D TLAČ

Medžo, M. 277

VPLYV ZLOŽIEK BIODEGRADOVATEĽNEJ POLYMÉRNEJ ZMESI NA BÁZE KYSELINY POLYMLIEČNEJ A POLYHYDROXYBUTYRÁTU NA JEJ RE-CYKLOVATEĽNOSŤ

Mlynárová, D., Hlaváčiková, S., Plavec, R. 279

VÝVOJ NOVÝCH TYPOV BIODEGRADOVATEĽNÝCH POLYMÉRNYCH MATERIÁLOV VHODNÝCH PRE 3D TLAČ

Škoríková, T., Plavec, R., Horváth, V. 281

KOMPOSTOVATEĽNÉ OBALOVÉ MATERIÁLY AKO NÁHRADA SYNTETICKÝCH PLASTOV

Palkovičová, L., Alexy, P., Baco, A. 283

RECYKLÁCIA VYSOKOHUSTOTNÉHO POLYETYLÉNU PRE 3D TLAČ

Straková, M. 285

VPLYV VYBRANÝCH ANTIOXIDANTOV NA SPRACOVATEĽSKÚ STABILITU BIODEGRADOVATEĽNÝCH POLYMÉRNYCH ZMESÍ

Ďurčina, M., Omaníková, L., Plavec, R. 287

MODIFIKACE BAKTERIÁLNÍ CELULÓZY: NEPŘEBERNÉ MOŽNOSTI V BIOMEDICÍNĚ

Sobková, M. 289

Riadenie procesov podporené informačnými technológiami

AUTOMATION AND MANAGEMENT OF PROCESS DATA STREAMS

Koncserová, V. 293

NÁVRH DISTRIBUOVANÉHO PREDIKTÍVNEHO RIADENIA POMOCOU METÓDY ALADIN

Fodor, R. 295

NÁVRH PREDIKTÍVNEHO RIADENIA PRE PROTOTYP INTELIGENTNÉHO SKLENÍKA

Daráš, B. 296

RIADENIE PROCESOV ZALOŽENÉ NA NÁHODNÝCH VÝBEROCH AKČNÝCH ZÁSAHOV	
<i>Tomaškovičová, M.</i>	298
MODELOVANIE PROCESU DOPREDNEJ OSMÓZY POMOCOU EXPERIMENTÁLNYCH DÁT	
<i>Ružička, M.</i>	299
BEZDOTYKOVÉ OVLÁDANIE DRONA	
<i>Dukayová, I.</i>	301
OPTIMALIZÁCIA BYPASSOV VÝMENNÍKOV TEPLA POMOCOU APC	
<i>Bíreš, M.</i>	302
Syntetická organická chémia	
INDOLYL SUBSTITUTED BENZAZEPINONES	
<i>Freudová, E., Berkeš, D.</i>	305
SYNTETICKÁ ŠTÚDIA HYPOTEMYCÍNU	
<i>Dvořáková, V., Jurík, M., Markovič, M., Malatinský, T.</i>	306
SYNTÉZA PYROLIDÍNŮVYCH DERIVÁTOV S TETRASUBSTITUOVANÝM STEREOGÉNNYM CENTROM	
<i>Zuzak, Y.</i>	307
SYNTETICKÁ ŠTÚDIA PENISPOROLIDU A	
<i>Juríková, I., Markovič, M., Gracza, T.</i>	309
MECHANOCHEMICALLY INDUCED RADICAL CYCLIZATIONS WITH PIEZOELECTRIC CATALYSIS	
<i>Dudáš, P., Andrejčák, S., Májek, M.</i>	310
NACL-PROMOTED BORYLATION OF ARYL DIAZONIUM SALTS UNDER MECHANOCHEMICAL CONDITIONS	
<i>Andrejčák, S., Kisszékelyi, P., Šebesta, R., Májek, M.</i>	312
Technológie spracovania a ochrany prírodných a syntetických materiálov	
DLHODOBÝ ÚČINOK KYSELÍN NA VYBRANÉ DENTÁLNE MATERIÁLY	
<i>Dikošová, B., Jančovičová, V.</i>	317
3D TLAČ UHLÍKOVÝCH ELEKTROD POVRCHOVO AKTIVOVANÝCH NÍZKOTEPLNOTNOU PLAZMOU VYUŽITELNÝCH V ELEKTROCHEMICKÉJ ANALÝZE	
<i>Gregová, K., Kováč, M., Gemeiner, P., Švorc, L.</i>	319
SKÚMANIE POUŽITELNOSTI PRÁŠKOVÉHO SKLA PRE APLIKÁCIE TLAČENEJ ELEKTRONIKY	
<i>Vályi, L., Hatala, M.</i>	321
MATERIÁLOVÝ PRIESKUM FUNERÁLNYCH TEXTILNÝCH ARTEFAKTOV	
<i>Mrkvicová, M. A., Machatová, Z.</i>	323
PRIESKUM UNIVERZITNÝCH TÉZ S PORTRÉTOM KARDINÁLA LEOPOLDA KOLONIČA	
<i>Porubčinová, K., Kučíková, K., Vizárová, K.</i>	324

VYUŽITIE NEDEŠTRUKTÍVNYCH ANALYTICKÝCH METÓD PRI ŠTÚDIU A CHARAKTERIZÁCII MATERIÁLOV NOVODOBÝCH OBJEKTOV KULTÚRNEHO DEDIČSTVA	
<i>Bránická, Z., Oravec, M., Kučíková, K., Urbanová, P.</i>	326
IZOLÁCIA CENNÝCH ZLÚČENÍN ZO STROMOVEJ KÔRY	
<i>Janigová, K., Štosel, M.</i>	328
SKÚMANIE VPLYVU PODMIENOK MODIFIKÁCIE LIGNÍNU NA JEHO VLASTNOSTI A ŠTRUKTÚRU	
<i>Majerčiak, M., Nadányi, R.</i>	330
ŠTÚDIUM DEGRADÁCIE MÄKČENÉHO POLYVINYLCHLORIDU POMOCOU SPEKTRÁLNYCH ANALYTICKÝCH METÓD	
<i>Klempová, S., Vizárová, K., Oravec, M.</i>	332
Posterová sekcia - stredoškolskí účastníci	
ŠTÚDIUM ÚČINNOSTI CHEMICKÝCH A PRÍRODNÝCH DEZINFEKČNÝCH LÁTKO	
<i>Némethová, N., Michalíková, B.</i>	337
VPLYV AKTIVÁCIE CELULÓZOVO-AMÍNOVÝCH PÓROVITÝCH MATERIÁLOV PRE ZÁCHYT OXIDU UHLIČITÉHO	
<i>Krupšová, S., Almási, M.</i>	339
STANOVENIE RÝCHLOSTI ROZPADAVOSTI PERORÁLNYCH LIEKOVÝCH FORIEM	
<i>Suránová, E.</i>	341
ŠAMPÓNY	
<i>Mládeková, V.</i>	343
MIGRÁCIE NÍZKOMOLEKULOVÝCH ADITÍV NA POVRCH GUMY	
<i>Orthová, A., Džuganová, M., Kruželák, J.</i>	346
PERSPEKTÍVNE VYUŽITIE BIOPOLYMÉRNÝCH ZLOŽIEK V GUMÁRENSKÝCH ZMESIACH	
<i>Jakubovičová, J., Džuganová, M., Kruželák, J.</i>	348
MORFOLÓGIA EKOLOGICKÝCH ELASTOMÉRNÝCH KOMPOZITOV	
<i>Džuganová, L. D., Džuganová, M., Kruželák, J.</i>	350
VULKANIZÁCIA EKOLOGICKÝCH KAUČUKOVÝCH ZMESÍ	
<i>Kendráčová, O., Džuganová, M., Kruželák, J.</i>	352
CESTA MIKROPLASTOV	
<i>Kicko, S.</i>	355
CHAMAZULÉN PRÍRODNÝ LIEK ?	
<i>Kytková, V., Šúňová, S.</i>	357
REPELENTNÉ LÁTKY OBSIAHNUTÉ V BYLINKÁCH A ICH ÚČINNOSŤ ODPUDENIA MRAVCOV	
<i>Žilková, E.</i>	359
MARS-PCB: MIKROBIÁLNE ASISTOVANÁ REMEDIÁCIA STABILIZOVANÝCH POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV	
<i>Kanderka, A., Jabczun, J.</i>	362

FOTOKATALYZÁTORY NA BÁZE OXIDU TITANIČITÉHO DOPOVANÉHO
STRIEBROM A MEĎOU

Blaško, O., Dyrčíková, Z., Dvoranová, D. 364

LABORATÓRNA SYNTÉZA NOVÝCH PARFUMÉRSKÝCH HEMISYNTET-
ICKÝCH DERIVÁTOV FURFURALU A ICH EKOLOGICKÁ INDUSTRIÁLNA
VÝROBA

Kovalčík, A. 366

POVLAKY NI-CO PRE ALKALICKÚ ELEKTROLÝZU VODY

Mazan, Š., Záchenská, J., Zemanová, M. 369

Analytická chémia liečiv

AUTENTIZACE DVOU HISTORICKÝCH FARMAK Z 18. STOLETÍ OBSAHUJÍCÍCH JALOVEC POMOCÍ HPLC-MS/MS A GC-MS

Tomáš Lener^a, Karel Nesměrák^a, Anton Korban^a, Martin Štícha^b

^a Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova,
Hlavova 8/2030, 128 43 Praha 2

^b Laboratoř hmotností spektrometrie, Chemická sekce, Přírodovědecká fakulta,
Univerzita Karlova

lenert@natur.cuni.cz

Úvod

Mezi lety 1680 až 1822 byla v kapucínském klášteře u kostela Panny Marie a sv. Andělů v Praze na Hradčanech lékárna, jejíž inventář se po jejím zrušení zachoval a roku 1895 byl umístěn do sbírek Národního muzea v Praze¹. Mezi předměty se nacházejí i dva farmaceutické přípravky připravené z jalovce: *Rob juniperi* (jalovcová povidla) a *Lignum juniperi* (jalovcové dřevo).

Cílem této práce bylo pomocí chromatografických metod (HPLC a GC) spojených s hmotnostní detekcí ověřit autenticitu obou historických vzorků, tedy zjistit, zdali byly skutečně připraveny z jalovce. K dosažení tohoto cíle byl využit chemotaxonomický přístup založený na identifikaci látek charakteristických pro daný organismus, resp. rostlinu.

Jalovec obecný (*Juniperus communis* L.) je stálezelený jehličnatý keř nebo menší strom rostoucí na celé severní polokouli. Jeho modré plody hořké chuti (jalovčinky) jsou známé koření a jsou také nepostradatelnou surovinou pro výrobu některých alkoholických nápojů, např. ginu. Jeho využití lidmi je doloženo již v době bronzové² a význam jalovce dokládá i uvedení jalovcového oleje v současném Evropském lékopisu³.

Experimentální část

Vzhledem ke komerční nedostupnosti chemotaxonomických markerů jalovce jako standardů byl jako jejich zdroj použit novodobý referenční materiál (sušené a čerstvé jalovčinky a jalovcové dřevo s kůrou i bez kůry). Také byla provedena replikace přípravy jalovcových povidel podle dvou dobových lékopisů: *Dispensatorium pharmaceuticum Austriaco-Vinnense*⁴ z 18. století a *Pharmacopoeia Austriaca*⁵ z 19. století.

Metoda HPLC-MS/MS analýzy byla převzata podle Innocenti a kol.⁶ a upravena. Analyzované historické vzorky a referenční materiály byly extrahovány tak, že k přesně asi 100 mg homogenizovaného vzorku bylo přidáno 1,5 ml extrakčního činidla, kterým byla směs ethanolu a vody v poměru 7:3, jejíž pH bylo přidávkem mravenčí kyseliny upraveno na hodnotu 2,0. Vzorky dřev byly takto umístěny do ultrazvukové lázně na 2,5 h a následně nechány 7 dní v chladničce, zatímco následná extrakce ostatních vzorků spočívala v třepání na vortexu při 1000 rpm po dobu 30 min. Všechny extrakty byly na závěr přefiltrovány pomocí centrifugačního filtru a analyzovány v reverzním módu HPLC na koloně XBridge® BEH C18 (150×3 mm, 2,5 μm) s binární mobilní fází (0,1% roztok mravenčí kyseliny a 100% acetonitril) s gradientovou elucí. Tandemová hmotnostní detekce s elektrosprejovou ionizací a rozsahem skenu 50–1000 *m/z* byla provedena na stroji Bruker QqTOF compact instrument.

Pro GC-MS analýzu, inspirovanou Adamsem⁷, byly těkavé látky z historických vzorků a novodobého referenčního materiálu zachyceny metodou Head space SPME na divinylbenzen-karboxen-polydimethylsiloxanovém vlákne. Doba extrakce byla optimalizována (jako vhodná se ukázala doba 5 min) a provedena jak při laboratorní teplotě, tak po zahřání vzorku na 5 min při 90 °C. Separace látek byla provedena na koloně Rxi-1301 Sil MS (60 m×0,25 mm, 0,25 μm), mobilní fází bylo helium. Teplotní program kolony se skládal z počáteční izotermie při 50 °C po 2 min, následného zahřátí rychlostí 20 °C min⁻¹ na 290 °C s konečnou izotermou 1 min. Při hmotnostní detekci byla použita elektronová ionizace s rozsahem skenu 29–300 *m/z*. Následně byly v potaz brány pouze výsledky se shodou větší než 92 % s NIST/EPA/NIH 02 Mass Spectral Library.

Výsledky a diskuse

V historickém vzorku *Rob juniperi* a zároveň i v referenčním materiálu bylo pomocí HPLC-MS identifikováno šest chemotaxonomických markerů jalovce, včetně viridiflorin heptosidu. Tato látka byla v jalovci identifikována poprvé, a byla proto změřena i její tandemová MS spektra a navrhnout jejich možný fragmentační mechanismus. GC-MS analýza jalovcových povidel a novodobého materiálu identifikovala celkem 25 látek charakteristických pro jalovec. Překvapivě nebyla v historickém vzorku nalezena sacharosa ani jiný jednoduchý cukr používaný při přípravě jalovcových povidel. Bud' podlehl během let mikrobiální degradaci, nebo možná nebyla dobovým lékárníkem přidána. V historickém vzorku jalovcového dřeva i jeho referenčním materiálu byly pomocí HPLC-MS analýzy identifikovány pouze dva chemotaxonomické markery jalovce, zatímco pomocí GC-MS analýza bylo nalezeno 12 chemotaxonomických markerů.

Závěr

Pro ověření autenticity historických pozůstatků farmak s obsahem jalovce byl analyzován novodobý referenční materiál a také byly připraveny replikáty historického vzorku *Rob juniperi* podle dvou dobových receptur. Na základě identifikovaných chemotaxonomických markerů lze potvrdit, že oba historické pozůstatky pocházejí z jalovce. Také byl v jalovci poprvé identifikován viridiflorin heptosid, jehož MS/MS spektra byla změřena a byl navrhnout možný fragmentační mechanismus. Navíc je zajímavá zjištěná stabilita nalezených glykosidů a těkavých látek, které jsou v historických vzorcích stále přítomné i po 200 letech od jejich přípravy.

Literatura

- [1] Nesměrák, K.; Kunešová, J. *Ces. Slov. Farm.* **2015**, 64 (3), 79–94.
- [2] Sabato, D.; Masi, A.; Pepe, C.; Ucchesu, M.; Peña-Chocarro, L.; Usai, A.; Giachi, G.; Capretti, C.; Bacchetta, G. *Plant Biosystems* **2015**, 149 (1), 205–215.
- [3] *European Pharmacopoeia*. 10th ed. Council of Europe, Strasbourg 2019.
- [4] *Dispensatorium pharmaceuticum Austriaco-Viennense*. Collegium Pharmaceuticum (eds.), Vienna, Kúrner 1729.
- [5] *Pharmacopoea Austriaca. Editio quinta*. Vienna, Caesaria Regia Aulica et Imperialia Typographia 1855.
- [6] Innocenti, M.; Michelozzi, M.; Giaccherini, C.; Ieri, F.; Vincieri, F. F.; Mulinacci, N. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55 (16), 6596–6602.
- [7] Adams, R. P. *Biochem. Syst. Ecol.* **1998**, 26, 637–645.

MODIFIKACE VNITŘNÍHO POVRCHU KAPILÁR PRO ELEKTROFORETICKÉ SEPARACE LIPOSOMŮ

Renata Píplová, Tomáš Křížek

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Katedra analytické chemie, Hlavova 8, Praha 2

piplovar@natur.cuni.cz

Úvod

Liposomy jsou malé kulovité váčky, tvořené fosfolipidovými dvojvrstvami, mající velikost v rozmezí nanometrů až mikrometrů. Jedna či více fosfolipidových dvojvrstev obklopuje vodné prostředí uvnitř liposomu. Membrány liposomů mohou obsahovat přírodní i syntetické fosfolipidy. Vzhledem k jejich složení je vhodné využití liposomů zejména pro transport léčivých látek v organismu. V současné době na liposomy cílí hlavně farmaceutický průmysl [1].

Kapilární elektroforéza patří mezi metody vhodné pro charakterizaci liposomů, s jejím využitím lze také sledovat interakce mezi léčivem a biologickými membránami [2]. Během elektroforetických separací liposomů může docházet k nežádoucí adsorpci na povrch kapiláry. Adsorpci lze zmírnit modifikací vnitřního povrchu kapiláry, jež lze provést jeho pokrytím, často pomocí polymerů. Typy pokrytí kapilár dělíme na dva základní – dynamické a permanentní pokrytí. Dynamické pokrytí je založeno na sekundárních adsorpčních interakcích s vnitřním povrchem kapiláry. V permanentním pokrytí působí mezi povrchem kapiláry a látkou, jež tvoří pokrytí, silné kovalentní interakce [3].

Experimentální část

Pro modifikaci vnitřního povrchu kapilár byly testovány čtyři metody dynamického pokrývání, konkrétně s využitím 1% a 10% roztoků polymerů. Testované polymery zahrnovaly polydiallyldimethylamonium chlorid, polyethylenglykol, polyvinylalkohol, Pluronic F-127 a polyvinylpyrrolidon K30.

Metody dynamického pokrývání:

- I. Jednorázové proplachování roztokem polymeru (10 minut)
- II. Opakované proplachování roztokem polymeru (1 minuta) a následně deionizovanou vodou (1 minuta)
- III. Jednorázové proplachování roztokem polymeru (10 minut), aplikace napětí 30 kV resp. – 30 kV (10 minut), proplachování deionizovanou vodou (5 minut)
- IV. Opakované proplachování roztokem polymeru (1 minuta), aplikace napětí 30 kV resp. – 30 kV (1 minuta), proplachování deionizovanou vodou (1 minuta)

Polymerační reakcí uvnitř kapiláry bylo připraveno také permanentní pokrytí, tvořené lineárním polyakrylamidem. Pro tvorbu permanentního pokrytí byl použit postup podle *Hamidli a kol* [4].

Opakovaným měřením elektroosmotického toku (dále jen EOF) byla následně sledována stabilita jednotlivých pokrytí. Pro měření byla zvolena kapilára s vnitřním průměrem 50 μm o délce 33,0 cm (efektivní délka 24,5 cm). Základní elektrolyt byl tvořen fosfátovým pufrem o koncentraci $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 7,0). Jako neutrální marker byla zvolena thiomochovina o koncentraci $0,1 \text{ g dm}^{-3}$ (dávkování 5 kPa, 5 vteřin). Po nadávkování thiomochoviny bylo na kapiláru vkládáno separační napětí 20 kV (resp. – 20 kV). Zvolena byla UV detekce při vlnových délkách 200 nm a 210 nm.

V nejslibnějších typech pokrytí byly následně separovány vzorky liposomů. Byly používány dva typy liposomů s odlišnou střední velikostí (110 nm a 300 nm). Vzorky liposomů byly připraveny

z distearoylfosfatidylcholinu, distearoylfosfatidylglycerolu, dimyristoylfosfatidylethanolaminu s navázaným polyethylenglykolem a fosfatidylcholinu s väzaným nitrobenzoxadiazolom (75:22:3:0,5), o celkovej koncentrácii 5 g dm^{-3} . Separace probíhaly v kapiláře s vnitřním průměrem $50 \text{ }\mu\text{m}$ o délce $50,0 \text{ cm}$ (efektivní délka $21,0 \text{ cm}$). Jako základní elektrolyt byl využit fosfátový pufr o koncentraci $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 7,0). Liposomy byly dávkovány 5 vteřin tlakem -5 kPa , následně bylo na zónu analytu působeno tlakem -5 kPa po dobu 30 vteřin. Na kapiláru bylo poté vkládáno napětí 20 kV po rozdílné dlouhé časové úseky, konkrétně 10, 20 či 30 vteřin. Zóny v kapiláře byly mobilizovány tlakem -5 kPa po celou dobu separace. Detekce probíhala pomocí laserem indukované fluorescence s excitační vlnovou délkou 480 nm , vzorky liposomů byly opatřeny fluorescenční značkou nitrobenzoxadiazolem.

Výsledky a diskuse

Jednotlivé polymery a metody pokrytí se lišily mírou modifikace EOF i svou stabilitou. Pokrytí tvořené polyethylenglykolem ani polyvinylalkoholem neposkytlo dostatečné potlačení EOF, jelikož se oba polymery z povrchu kapiláry rychle vymývaly. Naopak pomocí polymerů polyvinylpyrrolidon a polydiallyldimethylamonium chlorid bylo možné EOF modifikovat výrazněji. Nejvhodnější pro oba zmíněné polymery bylo jednorázové pokrytí (Metoda I), jelikož při opakovaném promývání docházelo k jejich hromadění na vnitřní stěně kapiláry a hodnoty EOF nebyly stabilní. Polydiallyldimethylamonium chlorid kvůli přítomnosti kladného náboje ve své molekule obracel směr EOF a při experimentech proto bylo vkládáno záporné separační napětí. Pokrytí získané jednorázovým promytím polymerem Pluronic F-127 bylo málo stabilní a EOF během několika opakovaných měření vystoupal na původní hodnotu v nepokryté kapiláře. Nejstabilnější a nejvíce eliminovaný EOF byl pro tento polymer získán při využití 10% roztoku spolu s opakovaným pokrýváním (Metoda III).

Výsledné hodnoty mobility liposomů získané v dynamických pokrytích byly variabilní, rozdíly byly nejspíše způsobeny kolísáním EOF. Při separacích v pokrytí polymerem Pluronic F-127 ani polydiallyldimethylamonium chlorid nebyla adsorpce liposomů dostatečně potlačena, píky byly deformované či rozdělené na několik vrcholů. Elektroferogramy získané separací liposomů v pokrytí polyvinylpyrrolidonom poskytl píky poměrně symetrické, adsorpce byla tímto polymerem částečně potlačena.

Permanentním pokrytím lineárním polyakrylamidem bylo dosaženo potlačení EOF na hodnoty, které se statisticky významně nelišily od nuly. Vzniklé pokrytí bylo dlouhodobě stabilní, i při opakovaném použití několik dní po samotné přípravě takto pokryté kapiláry.

V permanentním pokrytí lineárním polyakrylamidem nebyly mobility liposomů zatíženy výraznou chybou kolísání EOF. S prodlužující se dobou aplikace separačního napětí docházelo oproti dynamickým pokrytím k výraznějšímu snižování migračních časů liposomů, čímž byla potvrzena migrace liposomů směrem k anodě. Viditelné bylo i zlepšení symetrie píku oproti nepokryté kapiláře.

Závěr

Nejslibnější výsledky separací liposomů byly získány v permanentním pokrytí lineárním polyakrylamidem. Opakovatelná použitelnost pokryté kapiláry a podobně výrazné potlačení EOF nebyly dynamickým pokrýváním testovanými polymery dosažitelné. Mezi vhodná pokrytí lze zařadit také jednorázové dynamické pokrytí 1% roztokem polymeru polyvinylpyrrolidon.

Literatura

- [1] Ahmed, K. S.; Hussein, S. A.; Ali, A. H.; Korma, S. A.; Lipeng, Q.; Jinghua, C. J. *Drug Targeting* **2019**, 27, 742-761.
- [2] Bilek, G.; Kremser, L.; Blaas, D.; Kenndler, E. J. *Chromatogr. B* **2006**, 841, 38-51.
- [3] Horvath, J.; Dolník, V. *Electrophoresis* **2001**, 22, 644-655.
- [4] Hamidli, N.; Andrási, M.; Nagy, C.; Gaspar, A. J. *Chromatogr. A* **2021**, 1654, 462448.

Elektrochemická charakterizácia liečiva kolchicín a sledovanie jeho interakcií s nanočasticami

Natália Medved'ová*, Jana Blaškovičová

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

*xmedvedovan@stuba.sk

Úvod

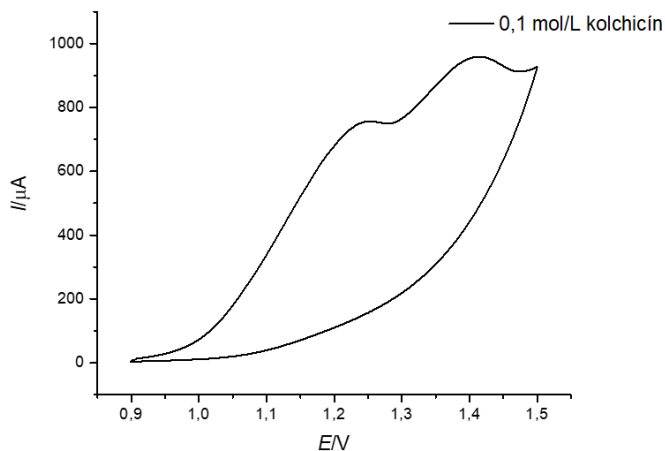
Vírusové respiračné ochorenie COVID-19 spôsobilo závažnú celosvetovú pandemickú situáciu. COVID-19 postihuje všetky vekové kategórie populácie, avšak najohrozenejšou skupinou sa stali ľudia vo vyššom veku a ľudia s rôznymi vážnymi ochoreniami. V dôsledku rýchleho nástupu ochorenia bolo potrebné hľadať vhodné antivírusové liečivá. Účinné antivírusové liečivá sú schopné zastaviť šírenie infekcie už v počiatočnom štádiu [1]. V boji proti vírusovému respiračnému ochoreniu COVID-19 sa skúmali mnohé antivírusové liečivá, ako napríklad kolchicín, či ivermektín. Kolchicín sa radí do skupiny liečiv, ktoré zmierňujú zápalové reakcie, bolesti hlavy a taktiež tvorbu pľúcnych infiltrátov. Bežne sa používa na liečbu kardiologických ochorení, reumatoidných ochorení, dny a mnohých ďalších [2]. V posledných rokoch sa kladie čoraz väčší dôraz na skúmanie nanomateriálov v súvislosti s transportom liečiv a vplyvom nanomateriálov na účinok liečiv [3]. Na základe rôznych vykonaných štúdií sa zistilo, že nanomateriály zlepšujú transport liečiv na priamo zacielené miesto v organizme, čím sa zlepšuje aj ich účinok [4].

Experimentálna časť

Elektrochemická charakterizácia antivírusového liečiva kolchicín sa experimentálne vykonávala využitím sieťotlačených elektród a trojelektrodového zapojenia. Sieťotlačené elektródy boli pred samotnou charakterizáciou liečiva aktivované pomocou 0,5 M kyseliny sírovej a následne boli modifikované zlatými nanočasticami (AuNP). Pri využití trojelektrodového zapojenia sa ako pracovná elektróda používala elektróda zo sklovitého uhlíka, ako pomocná elektróda slúžil platinový drôtik a ako referenčná elektróda bola použitá argentochloridová elektróda. Všetky experimenty sa uskutočňovali využitím elektroanalytickej metódy cyklickej voltampérometrie.

Výsledky a diskusia

Antivírusové liečivo kolchicín sa podarilo stanoviť metódou cyklickej voltampérometrie. Najlepšiu prúdovú odozvu pre liečivo poskytovali sieťotlačené elektródy, ktoré boli aktivované kyselinou sírovou a následne modifikované zlatými nanočasticami (AuNP). Elektróda zo sklovitého uhlíka a sieťotlačené elektródy bez povrchovej úpravy poskytovali pre liečivo menšiu prúdovú odozvu. Vo voltamperograme (Obr. 1.), sú dobre viditeľné dva oxidačné píky liečiva kolchicín pri hodnote potenciálu 1,2085 V a 1,4009V.



Obr.1. CV záznam prúdovej odozvy pre koncentráciu kolchicínu 0,1 mol/L pri pH 7 a rýchlosti skenovania 75 mV/s

Záver

Porovnaním záznamov získaných z cyklických voltampérogramov jednotlivých elektród sa môže konštatovať, že najlepšiu prúdovú odozvu pre liečivo kolchicín poskytovali siet'otlačené elektródy, ktorých povrch bol aktivovaný kyselinou sírovou a následne upravený zlatými nanočasticami (AuNP/SPCE). Potvrdilo sa, že zlaté nanočastice zlepšujú detekciu liečiva kolchicín.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou VEGA MŠ SR a SAV (projekt č. 1/0017/23).

Literatúra

- [1] Yang K. CH.; Lin J.CH. et al. Nanotechnology advances in pathogen- and host-targeted antiviral delivery: multipronged therapeutic intervention for pandemic control. **2021**, *Drug Delivery and Translation Research* volume 11, 1420-1437.
- [2] Montealegre-Gómez G.; Garavito E. et al. Colchicine: A potential therapeutic tool against COVID-19. Experience of 5 patients. **2021**, *Reumatología Clínica* volume 17, 371-375.
- [3] Blaškovičová, J.; Labuda, J. Effect of Triclosan and Silver Nanoparticles on DNA Damage Investigated with DNA-Based Biosensor. **2022** *Sensors*, volume 22, 4332. <https://doi.org/10.3390/s22124332>
- [4] Tavakol S.; Zahmatkeshan M. et al. The role of nanotechnology in current COVID-19 outbreak. **2021**, *Heliyon* volume 7, Article number: e06841.

VÝVOJ LC-MS/MS A HPLC-UV METÓDY NA STANOVENIE LIEČIV V ODPADOVÝCH VODÁCH

Lucia Vnuková, Agneša Szarka, Svetlana Hrouzková

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

xvnukova@stuba.sk

Úvod

Časté použitie liečiv v humánnej a veterinárnej medicíne prispieva k ich zvýšenému výskytu v odpadových a tiež v povrchových a podzemných vodách. V nezmenenej alebo v metabolizovanej forme majú v dôsledku bioakumulácie a toxicity pre vodné organizmy nepriaznivé účinky aj pri veľmi nízkych koncentráciách [1].

Medzi najčastejšie detegované skupiny farmaceutík vo vzorkách vôd patria antibiotiká a antikonvulzíva. Sulfametoxazol (SMX) je syntetické antibiotikum na báze sulfónamidov používané na liečbu širokospektrálnych bakteriálnych infekcií u ľudí a zvierat. SMX je často stanovený v životnom prostredí kvôli jeho rozšírenému používaniu a vysokej perzistencii v životnom prostredí, ako aj pre jeho nízku biologickú odbúrateľnosť [2]. Karbamazepín (CBZ) sa používa predovšetkým pri liečbe epileptických záchvatov. CBZ sa metabolizuje na jeho aktívny a potenciálne toxický metabolit karbamazepín-10,11-epoxid (CBZ-E) [3].

Liečivá prítomné vo vodnom prostredí pochádzajú z výroby, spotreby a vypúšťania z čistiarní odpadových vôd. Do podzemných a povrchových vôd sa dostávajú z priesakových vôd zo skládok, ale aj cez pôdu, podaním liečiv hospodárskym zvieratám, čo môže mať za následok rezistenciu patogénov na liečivá [1].

Cieľom tejto práce je voľba vhodných LC-MS/MS a HPLC-UV parametrov na separáciu a detekciu sulfametoxazolu, karbamazepínu a ich degradačných produktov vo vodách.

Experimentálna časť

Chromatografické analýzy boli v prvej časti práce uskutočnené na kvapalinovom chromatografe Agilent 1260 Infinity II (Agilent, Little Falls, DE, USA), ktorý bol integrovaný s hmotnostným tandemovým spektrometrom MS/MS Agilent 6470 LC/TQ (Agilent, Little Falls, DE, USA). Separácia analytov prebehla na chromatografickej kolóne C18 s rozmermi 3,0 x 50 mm, 1,8 µm. Na ionizáciu sa používal elektrosprej v pozitívnom ionizačnom režime a ióny sa následne separovali pomocou trojitého kvadropólu ako analyzátor v režime MRM. V druhej časti práce prebehla analýza na kvapalinovom chromatografe Agilent 1200 (Agilent, Little Falls, DE, USA), ktorý bol vybavený detektorom s premenlivou vlnovou dĺžkou VWD Agilent 1260 Infinity II (Agilent, Little Falls, DE, USA). Separácia analytov prebehla na chromatografickej kolóne SB-C18 s rozmermi 4,5 x 50 mm, 1,8 µm pri 240 nm. Pri oboch analýzach sa využívala gradientová elúcia s použitím mobilnej fázy A: voda s 0,05 % kyselinou mravčou a B acetonitril.

Výsledky a diskusia

Pri vývoji MRM metódy boli spočiatku vybrané vhodné prekursorové ióny (m/z) jednotlivých analytov. Následne sa skúmal vplyv napätia fragmentora na početnosť vybraných prekursorových iónov. V ďalšom kroku boli vybraté dva produktové ióny každého analytu a optimalizovala sa kolízna energia. Na základe vhodne zvolených podmienok sa vybrali MRM prechody a kolízne energie všetkých analytov. Následne sa s vyvinutou LC-MS/MS MRM metódou analyzovali kalibračné roztoky štandardov v acetotrintrile na koncentračných hladinách 1, 5, 10, 50, 100 a 250 $\mu\text{g/L}$, po prípade 5, 10, 50, 100 a 250 $\mu\text{g/L}$ pre 10,11-dihydro-karbamazepín. Linearita vyjadrená koeficientom determinácie bola v rozsahu 0,9870 až 0,9995. Pri vývoji HPLC-UV metódy sa vybrala vhodná vlnová dĺžka na simultánnu detekciu liečiv a ich degradačných produktov. V ďalšom kroku sa analyzovali kalibračné roztoky karbamazepínu a jeho degradačných produktov vo vode na koncentračnej hladine 10, 50, 100, 150 a 200 $\mu\text{g/L}$ s linearitou v rozmedzí 0,982 až 0,9999.

Záver

Výskum bol zameraný na vývoj metódy na stanovenie liečiv, karbamazepínu, sulfametoxazolu a ich degradačných produktov pomocou LC-MS/MS a HPLC-UV vo vode. Vyvinuté analytické metódy budú slúžiť na kontrolu prečistenia odpadových vôd a na sledovanie degradácie liečiv v odpadových vodách počas čistiacich procesov.

Pod'akovanie

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

Literatúra

- [1] Jiang, L.; Li, Y.; Chen, Y.; Yao, B.; Chen, X.; Yu, Y.; Yang, J.; Zhou, Y. J. Cleaner Prod. **2023**, 388, 135923.
- [2] Cheng, G.; Li, X.; Li, Xia.; Chen, J.; Liu, Y.; Zhao, G.; Zhu, G. J. Haz. Mater. **2022**, 423, 127087.
- [3] Eryavuz Onmaz, D.; Abusoglu, S.; Ozturk, B.; Abusoglu, G.; Yerlikaya, F. H.; Unlu, A. J. Pharm. Biomed. Anal. **2021**, 205, 114299.

Efektívny analytický prostriedok pre rýchle a spoľahlivé stanovenie vitamínov pomocou vsádzkovej injekčnej analýzy s ampérometrickou detekciou

Gabriela Kováčiková*, Marek Haško, Ľubomír Švorc

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

**xkovacikovag@stuba.sk*

V súčasnej dobe v spoločnosti silno rezonuje téma životného prostredia a nutnosti jeho ochrany. Aj v oblasti elektroanalytickej chémie preniká potreba používať metódy a postupy, ktoré budú spĺňať aktuálne výzvy v rámci princípov „zelenej analytickej chémie“ (*Green Analytical Chemistry*). Jedným z takýchto analytických prostriedkov je vsádzkový injekčný systém (BIA – *batch injection analysis*) s ampérometrickou (AMP) detekciou, ktorého princíp spočíva v nástreku veľmi malého objemu vzorky na povrch pracovnej elektródy, ktorá sa nachádza vo veľkom objeme elektrolytu. Vďaka rýchlej a spoľahlivej analýze veľkého počtu vzoriek si BIA-AMP systém našiel uplatnenie najmä v analýze farmaceutických a environmentálnych vzoriek [1]. Kombinácia BIA-AMP systému so sieťotlačenými elektródami ponúka aj možnosť miniaturizácie a *in-situ* analýz [2]. Tieto typy elektród sú nenáročné na výrobu a je možné ich rôznym spôsobom modifikovať.

Tiamín (vitamín B₁) je pre ľudské telo veľmi dôležitý vitamín, ktorý je významnou súčasťou metabolizmu sacharidov. Jeho nedostatok môže viesť až k vzniku Alzheimerovej choroby a depresie. Pri elektroanalytických metódach stanovenia tiamínu sa využíva schopnosť tohto vitamínu sa elektrochemicky oxidovať, najčastejšie na elektróde zo sklovitého uhlíka [3]. Na základe dostupných informácií z odbornej literatúry možno konštatovať, že BIA-AMP systém v kombinácii so sieťotlačenými elektródami nebol doposiaľ použitý pre účely vývoja a validácie metódy na stanovenie tiamínu.

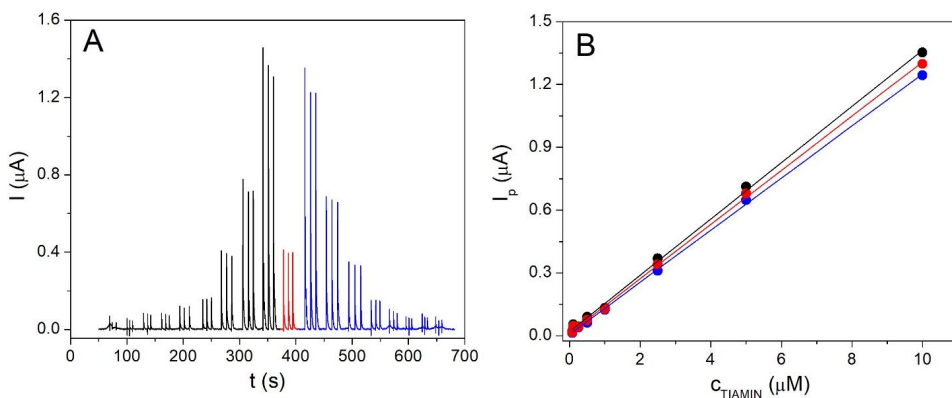
Predkladaný príspevok si kladie za cieľ vyvinúť, optimalizovať podmienky a validovať novú elektroanalytickú metódu na stanovenie tiamínu vo farmaceutických vzorkách. Zároveň tak priniesť ďalšie poznatky v oblasti elektrochemického stanovenia vitamínov s využitím BIA-AMP systému so sieťotlačenými elektródami.

Ciele práce boli:

1. preskúmať elektrochemickú aktivitu tiamínu na sieťotlačenej uhlíkovej elektróde (*screen-printed carbon electrode*, SPCE) v stacionárnom systéme použitím metódy cyklickej voltampérometrie (CV),
2. nájsť vhodné podmienky (optimalizácia experimentálnych parametrov) na stanovenie tiamínu pomocou BIA-AMP systému,
3. zostrojenie kalibračnej závislosti a validácia metódy,
4. analýza vzoriek farmaceutických prípravkov.

Elektrochemická aktivita tiamínu bola študovaná pomocou CV na SPCE, pričom sa pracovalo v prostredí Brittonovho-Robinsonovho tlmivého roztoku v rozsahu pH hodnôt od 2 do 12. Najväčšia prúdová odozva tiamínu bola pozorovaná pri pH 12 a potenciálové maximum oxidačného píku vitamínu bolo +0,25 V (vs. Ag/AgCl). Následne boli určené optimálne hodnoty operačných parametrov pre BIA-AMP systém pri zvolenom detekčnom potenciáli (+0,25 V), a to dávkovaný objem 40 µl, rýchlosť dávkovania na stupni 6 a rýchlosť miešania na stupni 2. Optimalizované

parametre sa následne použili na zostrojenie kalibračnej závislosti pre stanovenie tiamínu a analýzu farmaceutických tabliet s obsahom tohto vitamínu (Obr. 1).



Obr. 1: (A) BIA záznamy pre stanovenie tiamínu v rozmedzí koncentrácií od 0,08 μM do 10 μM (čiernou/modrou farbou v smere rastúcej/klesajúcej koncentrácie tiamínu) a BIA záznam pre analýzu vzorky farmaceutických tabliet (červenou farbou). (B) Príslušné kalibračné priamky pre stanovenie tiamínu (čiernou/modrou farbou v smere dávkovania s rastúcou/klesajúcou koncentráciou analytu, červená priamka charakterizuje spriemerované hodnoty). Experimentálne parametre: detekčný potenciál: +0,25 V; dávkovaný: objem 40 μl ; základný elektrolyt: Brittonov-Robinsonov tlmičový roztok s pH 12; pracovná elektróda: SPCE; koncentračné hladiny tiamínu: 0,08 μM ; 0,1 μM ; 0,25 μM ; 0,5 μM ; 1 μM ; 2,5 μM ; 5 μM a 10 μM

Smerovanie tejto práce bude v ďalšom kroku zamerané na stanovenie základných validačných parametrov (medza detekcie, opakovateľnosť), interferenčné štúdium a analýzu viacerých vzoriek farmaceutických prípravkov a výživových doplnkov s obsahom tiamínu, ale aj iných vitamínov skupiny B (napr. B6).

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠVVaŠ SR a SAV (projekty č. 1/0159/20 a 1/0017/23) a bilaterálneho APVV projektu Slovensko – Srbsko (SK-SRB-21-0019).

Literatúra

- [1] Haššo, M.; Švorc, L.: Batch injection analysis in tandem with electrochemical detection: the recent trends and an overview of the latest applications (2015–2020). *Monatsh. Chem.* **2022**, 153, 985–1000.
- [2] Haššo, M.; Matúšková, I.; Švorc, L.: Easy, rapid and high-throughput analytical sensing platform for theobromine quantification in chocolate and cocoa products based on batch injection analysis with amperometric detection. *J. Food Compos. Anal.* **2023**, 115, 105035.
- [3] Edwards, K.; Tu-Maung, N.; Cheng, K.; Wang, B.; Baeumner, A. J.; Kraft, C. E.: Thiamine Assays – Advances, Challenges, and Caveats. *ChemistryOpen* **2017**, 6, 178–191.

Nanonosiče liečiv: syntéza, charakterizácia a hodnotenie ich správania pomocou bioanalytických metód

Tomáš Holka*, Katarína Nemčeková, Olha Sarakhman, Veronika Svitková

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

**tomasholka2000@gmail.com*

Úvod

Liečba rakoviny je v dejinách ľudstva poznačená mnohými obdobiami úspechov a neúspechov, nie len kvôli neúčinným terapiám a ich vedľajším účinkom, ale aj z nádeje a skutočnými prípadmi remisie či úplného vyliečenia [1]. V dnešnej dobe sa vo vede kladie veľký dôraz na vývoj cieleného transportu liečiv pomocou nanočastíc, ktoré by zvýšili terapeutický účinok danej liečby a znížili by s ním súvisiace vedľajšie účinky [2]. Nanočastice uvoľnia liečivo v dôsledku fyzikálnych a chemických zmien v prostredí nádorových buniek. Príkladom kovových nanočastíc sú strieborné nanočastice (AgNPs), ktoré sú už v medicíne využívané pre ich antibakteriálny účinok, ktorý sa predpokladá, že je spojený s veľkým pomerom ich povrchu ku objemu, čím otvárajú celkom nový svet vedy a objavov [3, 4]. Cieľom práce je vyšetrovanie mechanizmov pripravených sférických a nanopríziem AgNPs, ktoré môžu byť použité ako perspektívne nosiče liečiv pomocou elektrochemických (bio)senzorov a následným overením mechanizmu pomocou spektrálnych techník.

Experimentálna časť

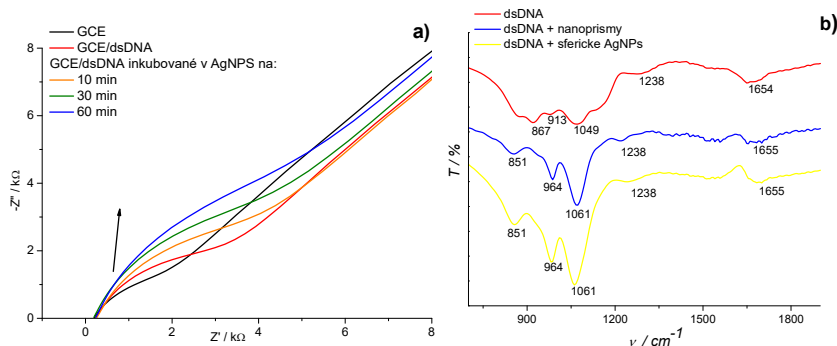
Sférické strieborné nanočastice a strieborné nanoprízmy sa syntetizovali a charakterizovali z hľadiska ich homogenity a distribúcie veľkosti a tvaru pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie (SEM). Následne sa pomocou UV-Vis spektrometrie overila ich stabilita. Na hlbšie preskúmanie mechanizmu spojeného s interakciou pripravených AgNPs s DNA bola vykonaná IČ analýza s Fourierovou transformáciou. Na prípravu biosenzora sme aplikovali potenciostatickú depozíciu (aplikovaním potenciálu +1,5 V na 300 s) dsDNA z roztoku ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$) vo fosfátovom pufri (pH 7,4) na povrch pracovnej elektródy zo sklovitého uhlíka (GCE). Využitím cyklickej voltampérometrie (CV), diferenčnej pulzovej voltampérometrie (DPV) a elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) sa sledovalo vyšetrovanie možnosti interakcií AgNPs s biomakromolekulou DNA pomocou elektrochemického GCE/dsDNA biosenzora.

Výsledky a záver

Pri vystavení dsDNA vonkajším fyzikálnym alebo chemickým vplyvom, ako ožarovanie alebo interakcia s molekulami ovplyvňujúcimi štruktúru DNA, môžeme elektrochemicky sledovať štruktúrne (i)reverzibilné zmeny biovrstvy na povrchu GCE pomocou sledovania prenosu elektrónov redoxného indikátora. Pri impedančnej analýze mala EIS krivka typický Nyquistov diagram s hodnotami odporu voči prenosu elektrónov. Pred interakciou biosenzora s AgNPs je vrstva DNA v EIS zázname charakterizovaná s najvyšším priemerom polkruhu (červená krivka na Obr. 1a). S časom inkubácie biosenzora v nanočasticách sa síce odpor povrchu elektródy na prvý pohľad zvyšuje, ale po simulácii Randlesovho obvodu a odčítaní hodnôt odporov voči prenosu náboja sa tieto hodnoty zmenšovali (postupne oranžová, zelená a modrá krivka na Obr. 1a). Súvisí to pravdepodobne s tým, že nanočastice sú vodivé a po interakcii biosenzora s nanočasticami

dochádzalo k zlepšeniu vodivosti. Navyše na zázname DPV sme sledovali pokles píkov zvyškov báz s časom inkubácie. Tento pokles by mohol byť spôsobený blokováním báz, a teda môže byť pripísaný práve elektrostatickej interakcii medzi nanočasticami a dsDNA imobilizovanej na povrchu GCE.

Ďalej sme porovnávali účinok sférických a nanopríziem AgNPs na odozvu DNA biosenzora. Na základe získaných výsledkov je zrejmé, že oba typy nanočastíc interagovali s dsDNA. Avšak pomocou EIS bolo sledované výraznejšie zlepšenie vodivosti povrchu pre nanoprízmy v porovnaní so sférickými AgNPs. Spôsob interakcie bol potvrdený analýzou v IČ oblasti, ktorá preukázala posun (1049 až 1061 cm^{-1} a 913 až 964 cm^{-1}) špecifický pre DNA fosfátové pásy (Obr. 1b). Jeden z píkov DNA fosfátovej kostry na 1141 cm^{-1} dokonca úplne zmizol. Charakter interakcie bol preto považovaný za elektrostatický medzi kladne nabitými aglomerátmi AgNPs a záporne nabitou kostrou fosfátu DNA [5]. Výsledky preukázali, že nanočastice vybraných druhov by mohli byť využité ako perspektívne nano-nosiče liečiv. Aj napriek tomu, že nanotechnológie sú v dnešnej dobe veľmi atraktívne a využívajú sa v širokej oblasti, tak stále existuje málo potvrdených informácií o riziku, ktorému sú ľudia, zvieratá a životné prostredie vystavené, obzvlášť v zmysle krátkodobej a dlhodobej toxicity nanomateriálov.



Obr. 1 (a): Nyquistove diagramy pre GCE (čierna) a GCE/dsDNA biosenzora (červená) v roztoku redoxného indikátora $1\text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, po interakcii s nanočasticami (oranžová, zelená a modrá) **(b):** IČ spektrum dsDNA (červená) a spektrum dokazujúce interakciu dsDNA s nanoprismami (modrá) a so sférickými AgNPs (žltá).

PodĎakovanie

Táto záverečná práca vznikla s podporou projektu VEGA 1/0159/20. Za zhotovenie SEM snímok pripravených nanočastíc ďakujeme Ing. Pavlovi Gemeinerovi, PhD. z Oddelenia polygrafie a aplikovanej fotochémie FCHPT STU.

Literatúra

- [1] Arruebo, M.; Vilaboa, N.; Sáez-Gutierrez, B.; Lambea, J.; Tres, A.; Valladares, M.; González-Fernández, A. *Cancers* **2011**, 3, 3279-3330.
- [2] Liu, D.; Yang, F.; Xiong, F.; Gu, N. *Theranostics*. **2016**; 6(9), 1306-1323.
- [3] Torchilin, V. *Northeastern University, USA*, **2014**, 3, 640-652.
- [4] Holka, T. *Bakalárska práca* **2023**, 39, FCHPT-11035-110525.
- [5] Nemčková, K.; Svitková, V.; Sochr, J.; Gemeiner, P.; Labuda, J. *Anal. Bioanal. Chem.* **2022**, 414, 5493-5505.

Voltametrické chování cholesterolu a lanosterolu na borem dopované diamantové elektrodě

Jana Kubešová, Karolina Schwarzová

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

kubesovja@natur.cuni.cz

Úvod

Cholesterol a lanosterol jsou sloučeniny, které řadíme mezi steroly. Steroly patří mezi nepostradatelné složky membrán eukaryotických buněk a také hrají důležitou roli v syntézách dalších potřebných látek v buňce [1]. Z chemického hlediska se jedná o sloučeniny odvozené od steroidů, které obsahují alespoň jednu hydroxylovou skupinu na C₃ a nepolární uhlíkový řetězec.

Cholesterol obsahuje pouze jednu dvojnou vazbu v pozici C₅, v molekule lanosterolu se vyskytují dvě dvojně vazby na uhlících C₈ a C₂₄. Cholesterol je hlavním steroidem v těle savců, nachází se v buněčných membránách, kde jeho klesající přítomnost zvyšuje fluiditu membrány a propustnost pro molekuly. Cholesterol má roli prekurzoru pro biosyntézu steroidních hormonů, žlučových kyselin a oxysterolů [2,3]. Lanosterol má funkci prekurzoru a metabolitu pro tvorbu dalších sterolů u savců, vyšších rostlin, kvasinek, bakterií a hub [4]. Elektrochemická aktivita steroidních sloučenin je omezená [5]. V oblasti pozitivních potenciálů lze některé steroidy elektrochemicky oxidovat v přítomnosti kyseliny chloristé, která plní funkci dehydratačního činidla a aktivuje steroidní skelet (obdobně jako Liebermann-Burchardova reakce cholesterolu) [5,6]. Oxidace obou sterolů je ireversibilní děj. Tento přístup byl použit v této práci pro oxidaci cholesterolu a lanosterolu

Experimentální část

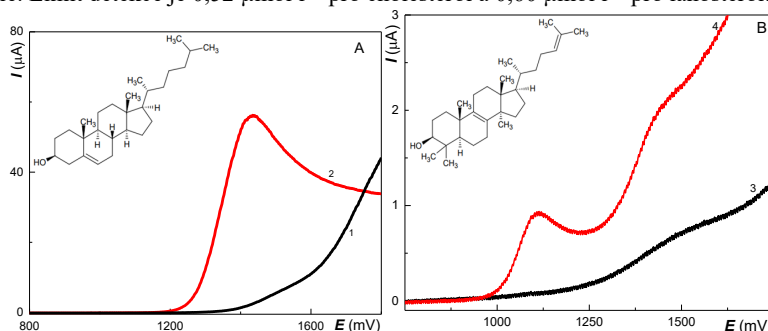
Pro měření byl použit přístroj Eco-Tribo Polarograf se softwarem MultiElChem 3.2.1. Pracovní elektrodou byla borem dopovaná diamantová elektroda (BDD). Referenční elektrodu představovala Ag/AgCl (3 mol l⁻¹ KCl) pro měření cholesterolu, při měření lanosterolu nevodná elektroda tvořená Ag drátkem ponořeným v roztoku 1 mol l⁻¹ NaClO₄ a 10 mmol l⁻¹ AgNO₃ v acetonitrilu. Jako pomocná byla použita Pt elektroda. Měření byla provedena pomocí metod cyklická voltametrie (CV) a diferenční pulzní voltametrie. Základní elektrolyt představovala 0,1 mol l⁻¹ NaClO₄ nebo HClO₄ v acetonitrilu.

Výsledky a diskuse

Cholesterol poskytuje při měření metodou CV v 0,1 mol l⁻¹ HClO₄ v acetonitrilu anodickou odezvu při hodnotě potenciálu +1,4 V (Obr.1). Měření deseti cyklů bylo zjištěno, že tato odezva cholesterolu klesá s přibývajícimi cykly měření kvůli pasivaci povrchu BDD. Velikost anodického signálu cholesterolu s rostoucím obsahem vody v elektrolytu klesá, na druhé straně roste relativní směrodatná odchylka proudové odezvy. Z důvodu pasivace povrchu elektrody byly zkoumány možné postupy obnovy jejího povrchu. Mechanické leštění elektrody aluminou na leštící podložce vedlo k ustálení velikosti proudové odezvy cholesterolu a ke snížení její relativní směrodatné odchylky. Dále byla zkoumána anodická aktivace při vložení potenciálu +2,50 V, kdy 0,1 mol l⁻¹ HClO₄ v acetonitrilu jako základní elektrolyt poskytovala signál interferující s odezvou cholesterolu.

Při měření lanosterolu metodou CV v 0,1 mol l⁻¹ HClO₄ v acetonitrilu bylo zjištěno, že lanosterol poskytuje dva anodické signály při potenciálu +1,2 V, který je stabilní po dobu 30 minut, a signál při +1,5 V. Poloha dvojně vazby v molekule sterolu tedy ovlivňuje potenciál jeho oxidace. Stabilita

lanosterolu v roztoku byla ověřena pomocí UV-VIS spektrometrie. Získaná spektra ukázala, že absorbance roztoku lanosterolu stoupá při vlnové délce 200 nm po uplynutí 20 minut. Absorpční maxima byla také pozorována při vlnových délkách 250 nm a 290 nm. Maximum při vlnové délce 250 nm klesá v čase po dobu dvou hodin, zatímco maximum při vlnové délce 290 nm zůstává neměnné. Tyto změny naznačují, že HClO_4 v acetonitrilu způsobuje pomalé změny ve struktuře molekuly lanosterolu, které se neprojeví v elektrochemickém chování lanosterolu v časovém intervalu 30 minut. Pro oba steroly byly proměřeny koncentrační závislosti metodou diferenční pulzní voltametrie. Limit detekce je $0,52 \mu\text{mol l}^{-1}$ pro cholesterol a $0,60 \mu\text{mol l}^{-1}$ pro lanosterol.



Obr. A+B: Anodické skeny cyklických voltamogramů roztoku cholesterolu (A) a lanosterolu (B) o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ v prostředí $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ kyseliny chloristé v acetonitrilu, (1+3) základní elektrolyt, (2) cholesterol, (4) lanosterol.

Závěr

Vhodným způsobem aktivace povrchu BDD elektrody při oxidaci sterolů v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HClO}_4$ v acetonitrilu jako základního elektrolytu je mechanické leštění aluminou. Zatímco cholesterol se oxiduje až při potenciálu cca +1,4 V, lanosterol poskytuje dva anodické signály při potenciálu +1,2 V a +1,5 V. Struktura steroidního skeletu tedy výrazně ovlivňuje elektrochemické chování sterolů. Tyto anodické signály lze využít pro vývoj voltametrické metody pro kvantifikaci sterolů.

Poděkování

Tento výzkum byl finančně podpořen Grantovou agenturou České republiky (projekt 19-11268S).

Literatura

- [1] Volkman, J. Sterols in Microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, 60, 495–506.
- [2] Brown, A. J.; Sharpe, L. J. Cholesterol Synthesis. *Biochemistry of Lipids, Lipoproteins and Membranes* (Sixth Edition); Ridgway, N. D., McLeod, R. S., Eds.; Elsevier: Boston. **2016**, 327–358.
- [3] Ohyama, K.; Suzuki, M.; Kikuchi, J.; Saito, K.; Muranaka, T. Dual Biosynthetic Pathways to Phytosterol via Cycloartenol and Lanosterol in Arabidopsis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, 106, 725–730.
- [4] PubChem. Lanosterol. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/246983> (accessed 2023-10-10).
- [5] Klouda, J.; Barek, J.; Nesmerak, K.; Schwarzova-Peckova, K. Non-Enzymatic Electrochemistry in Characterization and Analysis of Steroid Compounds. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2017**, 47, 384–404.
- [6] Klouda, J.; Barek, J.; Kocovsky, P.; Herl, T.; Matysik, F. M.; Nesmerak, K.; Schwarzova-Peckova, K. Bile acids: Electrochemical oxidation on bare electrodes after acid-induced dehydration, *Electrochem. Commun.* **2018**, 86, 99–103.

Electrochemical determination of acetaminophen and its metabolite 4-aminophenol using biomass based fully printable sensors

**Mária Purdeková^{*a}, Michal Hatala^b, Pavol Gemeiner^b,
Ľubomír Švorc^a, Olha Sarakhman^a**

*^aSlovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,
Institute of Analytical Chemistry, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia*

*²Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,
Department of Graphic Arts Technology and Applied Photochemistry, Radlinského 9, 812 37
Bratislava, Slovakia*

*xpurdekova@stuba.sk

Introduction

Acetaminophen (AMP) is widely known as paracetamol or *N*-acetyl-*p*-aminophenol. It is one of the most commonly used a non-steroidal anti-inflammatory drug with analgesic and antipyretic effects and mainly used to treat fever, arthralgia, neurodynia, migraine pain, cancer pain and postoperative analgesia [1]. 4-Aminophenol (4-AP), also named as *p*-aminophenol, belongs to phenolic compound, which is one of the main hydrolytic degradation products and synthetic intermediates of AMP [2, 3]. Since 4-AP can carry out negative influence on the health of the human body, for instance, causing nephrotoxicity and teratogenic effects, its amount is limited to the level of 50 ppm (0.005, w/w) in the drug substance by the *European, United States and Chinese Pharmacopoeias*. The growth of the global pharmaceutical market, in particular the emergence of new manufactures or new raw materials, stimulate considerable interest in search of simple and accurate analytical methods for the evaluating efficacy and safety of acetaminophen-containing drug preparations.

Hence, the development of new electroanalytical method for the determination of AMP and 4-AP is the fundamental object of the present contribution. Moreover, in this study, we have investigated the possibilities of the use of waste from the agricultural production as a green alternative to the commercially available carbon material for the fabrication of the cost-effective, disposable and portable electrochemical sensors. The utilization of biomass to produce clean energy and electrode material “biochar ash” after direct combustion can contribute for a sustainable and cleaner production of nanostructured materials.

Experimental part

In this work, the commercially available carbon black (CB) powder was utilized. On the contrary, biochar (BC) powder was prepared by the thermal decomposition of 40% corn and 60% wood silage at 470 °C during 25 min [4]. The bulk approach has been adopted for the constructing of the screen-printed sensors with the different mutual ratios (w/w) of BIO and CB: BIO:CB = 0:100; BIO:CB = 25:75; BIO:CB = 50:50; BIO:CB = 75:25; BIO:CB = 100:0. Three-electrode electrochemical system also contained counter carbon electrode with a pseudoreference electrode based on silver. Electrochemical measurements were carried out using potentiostat

PSTAT 910 mini (Metrohm Ltd., Switzerland) controlled by software PSTAT 1.0. Electrochemical impedance spectroscopy measurements were conducted using μ Autolab TYPE III (Metrohm Autolab B.V., The Netherlands) controlled with NOVA 1.8.

Results and discussion

First of all, in order to investigate the electrochemical performance of all above-mentioned fabricated lab-made screen-printed electrodes, the voltammetric measurements using cyclic voltammetry in solutions of redox markers were carried out. The utilized redox probes differed in the nature of electron transfer, which was either “outer-sphere”, therefore insensitive to the surface properties (cationic $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$) or “inner-sphere”, thus surface sensitive (anionic $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$). Moreover, redox parameters, which are inherently related to the heterogeneous electron transfer rate, in particular, values of the anodic and cathodic peak heights (I_{pa} and I_{pc}), their ratio ($I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$), and values of the anodic and cathodic peak potential (E_{pa} and E_{pc}) and their difference (ΔE_p) were determined. Afterwards, the influence of various experimental parameters (supporting electrolyte, pH, operating parameters, etc.) on the electrochemical behaviour of AMP and 4-AP using fabricated electrochemical sensors was evaluated. Finally, the performance of the above-mentioned sensors for both either individual or simultaneous determination of AMP and its metabolite 4-AP was assessed and compared. The special attention was paid to investigation and comparison of main analytical features (sensitivity, linear dynamic range, limit of detection) and methods validation of all fabricated screen-printed sensors.

Conclusions

The new generation of fully printable sensors based on composite of biochar and carbon black was successfully fabricated and tested for sensitive and simple screening of AMP and 4-AP. Assumed from the conducted pilot experiments it can be summarized that most of the above-mentioned sensors has demonstrated the great potential for both either individual or simultaneous determination of AMP and its toxic metabolite 4-AP in real-world pharmaceutical formulations or environment. Additionally, the advantages of the introduced screen-printable inks lie in their simple design and construction, low cost, good performance and green charter of non-toxic and biodegradable components.

Acknowledgement

This work has been supported by Grant Agency of the Slovak Republic (VEGA No. 1/0159/20) and bilateral Slovak - Serbian cooperation within the Slovak Research and Development Agency (SK-SRB-21-0019).

References

- [1] Ohashi. N.; Kohno. T. *Front. Pharmacol.* **2020**, 11, 580289.
- [2] Guo. H.; et al. *Microchem. J.* **2020**, 158, 105262.
- [3] Chu. Q.; Jiang L.; Tian. X; Ye. J. *Anal. Chim. Acta.* **2008**, 606, 246-251.
- [4] Bimová P.; et al. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9, 105746.

Stanovenie erbumínu vo farmaceutikách mikročipovou izotachoforézou s vodivostnou detekciou

Marta Ďuriš, Jasna Hradski, Roman Szucs, Marián Masár

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

duris48@uniba.sk

Úvod

Kontrola kvality farmaceutických produktov vo všeobecnosti zahŕňa dva prístupy: stanovenie makrozložiek, t. j. aktívnych farmaceutických zložiek alebo ich protiiónov (liečivá vo forme solí), a stanovenie mikrozložiek, napr. degradačných produktov alebo nečistôt [1]. Iónová forma liečiva sa často používa na zlepšenie jeho fyzikálno-chemických vlastností, napr. rozpustnosti a distribúcie v ľudskom tele. Ako farmaceutické protiióny možno použiť rôzne anorganické a organické ióny, napr. chlorid, síran alebo octan pre zásadité aktívne farmaceutické zložky a sodík, draslík alebo erbumín pre kyslé aktívne farmaceutické zložky. Erbumín je organická zlúčenina používaná ako protiión aktívnej farmaceutickej zložky perindopril. Perindopril sa používa na liečbu hypertenzie, srdcového zlyhania a stabilného ochorenia koronárnych artérií. Na zabezpečenie kontroly kvality farmaceutických produktov, v ktorých je liečivo prítomné vo forme soli, je potrebná aj kvantifikácia protiiónov [2].

Mikročipová elektroforéza našla významné uplatnenie vo farmaceutickej analýze, napr. na kontrolu kvality farmaceutických produktov, vo farmakokinetických štúdiách, pri metabolickom profilovaní a na stanovenie farmaceutík v biologických vzorkách [3]. V tejto práci bola na stanovenie erbumínu vo farmaceutických produktoch použitá mikročipová izotachoforéza (μ ITP). μ ITP je miniaturizovaná elektroforetická technika uskutočňovaná v diskontinuálnom elektrolytovom systéme, ktorá je vhodná na presné stanovenie makrozložiek vo farmaceutických produktoch. Kvantitatívnym parametrom v μ ITP je dĺžka zóny a kvalitatívnym parametrom je pri použití vodivostnej detekcie relatívna výška schodu (RSH).

Experimentálna časť

μ ITP separácie boli uskutočnené na polymetylmetakrylátovom mikročipe so systémom spájaných separačných kanálikov a s integrovanými vodivostnými senzormi (IonChipTM 3.0; Merck, Darmstadt, Nemecko). Separácie boli uskutočnené v prvom separačnom kanáliku v hydrodynamicky uzatvorenom separačnom systéme s potlačeným elektroosmotickým tokom. Na separáciu erbumínu v kationickom režime bol ako vodiaci ión použitý sodný kation a ako zakončujúci ión β -alanín.

Reálna vzorka bola pripravená rozpustením dvoch tabliet obsahujúcich 4 mg perindopril erbumínu, čo zodpovedá 0,66 mg erbumínu, v 20 ml deionizovanej vody. Takto pripravená vzorka bola sonikovaná a centrifugovaná. Odobratý supernatant bol pred analýzou vhodne zriedený deionizovanou vodou.

Výsledky a diskusia

V tejto práci boli študované vybrané validačné parametre, najmä presnosť a linearita μ ITP metódy vyvinutej pre stanovenie erbumínu. Linearita bola skúmaná na 11 koncentračných úrovniach v rozsahu 5-100 mg/l. Lineárny dynamický rozsah pre erbumín bol charakterizovaný korelačným koeficientom 0,9998. Kvantitatívne (dĺžka zóny) a kvalitatívne (RSH) parametre metódy boli vyhodnotené z analýz modelových vzoriek erbumínu. Krátkodobá a dlhodobá opakovateľnosť kvantitatívnych a kvalitatívnych parametrov erbumínu bola vyjadrená relatívnou smerodajnou odchýlkou (RSD) dĺžok zón, resp. RSH. Krátkodobá opakovateľnosť bola vyhodnotená z troch opakovaných analýz uskutočnených v rámci jedného dňa na 11 koncentračných úrovniach erbumínu. RSD dĺžok zón boli v rozsahu 0,4 až 2,0 % a RSD RSH hodnôt boli menej ako 1,8 %. Dlhodobá opakovateľnosť bola vyhodnotená z 12 analýz uskutočnených počas jedného týždňa na troch rôznych koncentračných úrovniach (10 mg/l, 20 mg/l a 50 mg/l). RSD dĺžok zón boli v rozsahu 0,7-1,8 % a pre RSH v rozsahu 0,7-2,3 %.

Vzorka tablety perindopril erbumínu bola analyzovaná novo vyvinutou μ ITP metódou s cieľom separácie erbumínu od ostatných zložiek prítomných v tablete a stanovenia obsahu erbumínu v tablete. Koncentrácia erbumínu vo vzorke tablety bola stanovená metódou kalibračnej závislosti a metódou prídavku štandardu. Stanovený obsah erbumínu v tablete bol blízky obsahu deklarovanému výrobcom. Relatívna chyba, vypočítaná ako percento obsahu deklarovaného výrobcom, bola 0,8 % pre metódu kalibračnej závislosti a 1,3 % pre metódu prídavku štandardu. Výťažnosť metódy bola vypočítaná ako pomer pridanej koncentrácie analytu a stanovenej koncentrácie analytu, vyjadrený v percentách a bola v rozsahu 98,1 % do 102,3 %.

Záver

μ ITP je miniaturizovaná separačná technika, ktorá má veľký potenciál na použitie vo farmaceutickej analýze. Vyvinutú μ ITP metódu možno aplikovať aj na stanovenie erbumínu v rôznych reálnych vzorkách, napr. biologických alebo environmentálnych.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla na základe finančnej podpory vedecko-výskumných projektov APVV-22-0133 a VEGA 1/0116/22.

Literatúra

- [1] Dispas, A.; Emonts, P.; Fillet, M. Trends. Anal. Chem. **2021**, 139, 116-266.
- [2] Gupta, D.; Bhatia, D.; Dave, V.; Sutariya, V.; Gupta, S. V. Molecules **2018**, 23, 1719.
- [3] Nuchtavorn, N.; Suntornsuk, W.; Lunte, S. M.; Suntornsuk, L. J. Pharm. Biomed. Anal. **2015**, 113, 72-96.

2D imaging pomocí LA-ICP-MS jako diagnostický nástroj myokardiální fibrózy

Martina Machalová^{1,2}, Michaela Vašinová Galiová^{1,2}, Tibor Stračina³

¹*Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, Vysoké učení
technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00, Brno*

²*BIC Brno, Purkyňova 648/125, 612 00, Brno*

³*Fyziologický ústav, Lékařská fakulta, Masarykova univerzita, Kamenice 753/5, 625 00, Brno*

Martina.Machalova@vut.cz

Úvod

Nejčastější příčinou úmrtí je v České republice stále kardiovaskulární onemocnění, a to i přes to, že se terapie v oblasti srdečního selhání stále rozvíjí. Myokardiální fibróza je následkem i příčinou srdečního selhání, ale neexistuje na ni účinná léčba. Jedním z řešení by mohla být preventivní terapie, proto je velmi důležitá predikce rozvinutí fibrózy nebo její včasná diagnostika. Současné lékařské metody bohužel nedokážou myokardiální fibrózu rozpoznat včas. Proto je snaha o zdokonalení diagnostických metod v lékařství. Analytické metody, by mohly být v rozvíjení lékařských metod nápomocné, třeba díky sledování distribuce prvků v postižené tkáni srdce.

Experiment

Informaci o distribuci prvků v měkkých tkáních nám může poskytnout metoda laserové ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS), která je stále více používaná. Jedná se o jednu z nejdůležitějších analytických technik používaných ve stopové analýze. Důvodem je vysoká citlivost a přesnost, nízké detekční limity a díky laserovému ablačnímu systému i schopnost analýzy přímo pevných materiálů a díky tomu rychlé zpracování vzorků. Pro analýzu pomocí LA-ICP-MS (Analyte Excite+; Agilent 7900 ICP-MS) byly využity vzorky řezů srdcí potkana, u kterých byla vyvolána myokardiální fibróza a také kontrolní vzorky řezů zdravých srdcí. Mapování vzorků probíhalo pomocí liniového skenu s průměrem svazku 35 μm s rychlostí posunu 435 $\mu\text{m/s}$. S ohledem na tloušťku řezů byla hustota zářivé energie nastavena na nejnižší možnou hodnotu 1,41 J/cm².

Výsledky a diskuze

Nejdříve musela být vyvinuta vhodná metodika měření pro rozpoznání změn v distribuci prvků důsledkem myokardiální fibrózy a její lokalizaci, díky srovnání zdravé a fibrotické tkáně. Pro analýzu bylo vybráno 9 izotopů prvků: ¹²C⁺, ²⁸Si⁺, ³⁴S⁺, ⁴³Ca⁺, ⁵⁵Mn⁺, ⁵⁶Fe⁺, ⁶³Cu⁺, ⁶⁶Zn⁺ a ⁷⁸Se⁺. V případě izotopů křemíku a uhlíku se jedná o kontrolní prvky. Křemík není typicky sledovaným prvkem v biologických tkáních, slouží ke sledování míry ablace podložního skla. Uhlík je naopak základním matričním prvkem organické tkáně, takže pomáhá k lokalizaci měkké tkáně a vizualizace jejího stavu a tloušťky. Byla zjištěna zvýšená intenzita izotopů mědi a zinku ve fibróznou poškozených tkáních oproti kontrole a velká pozornost byla věnována distribuci železa ve tkáních postižených fibrózou a její pozitivní korelaci s histologickým nálezem fibrózy. V průběhu analýzy byl také zjištěn vliv barvení vzorku na výsledek analýzy některých izotopů.

Záver

Prvky, ktoré vykazovali rozdiel v distribúci a intenzitách ve fibrózu postihených srdciach oproti kontrolným rezum byly, meď, zinek a železo. Ložiska železa z distribučních map odpovídala místům postižených fibrózou. Zdá se, že právě distribuce železa by mohla být nápomocná pro včasné rozpoznání poškození myokardu.

Poděkování

Tato práce byla podporována projektem Grantové agentury České republiky EXPRO 19-29124X na BIC Brno a projektem FCH-S-23-829 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy české republiky.

**Analytická chémia potravín a analytov
ovplyvňujúcich ľudské zdravie**

TESTOVANIE ANALYTICKÝCH METÓD NA EFEKTÍVNU ELIMINÁCIU INTERFERENTOV PRI STANOVENÍ REZÍDUÍ PESTICÍDOV V PROPOLISOVEJ TINKTÚRE

**Natália Grigová, Ján Hrouzek, Agneša Szarka, Tamara Pócsová, Svetlana
Hrouzková**

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

xgrigova@stuba.sk

Úvod

Včely sú v životnom prostredí vystavované množstvu polutantov, ako napríklad organochlórovaným pesticídom (OCPs), či polycyklickým aromatickým uhľovodíkom (PAHs), ktorých rezíduá jednak ohrozujú život včiel, ale dostávajú sa aj do včelích produktov [1]. Na trhu sa vyskytuje mnoho vysokohodnotných včelích produktov od včelieho vosku, peľu, propolisu, materskej kašičky až po med. Ich kontaminácia môže mať za následok vážne zdravotné problémy u konzumentov, a preto je vývoj nových analytických metód na sledovanie kontaminácie nesmierne dôležitý [2]. Propolisová tinktúra je zložitá matrica, ktorej analýza si vyžaduje predúpravu, a to čo najefektívnejšie extrakčné a čistiace postupy, aby sa maticové vplyvy zredukovali na minimum, a umožnilo sa tak stanovenie požadovaných látok. Na úpravu vzoriek včelích produktov sa prevažne využíva postup QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe, teda rýchla, jednoduchá, lacná, účinná, robustná a bezpečná). Pri analýze včelích produktov prevláda plynová a kvapalinová chromatografia v kombinácii s hmotnostno-spektrometrickým detektorom [3].

Práca je zameraná na porovnanie výsledkov analýz extraktov propolisovej tinktúry za použitia dvoch postupov úpravy vzoriek a analýzy extraktov na dvoch zariadeniach GC-MS. Dlhodobým cieľom je nájsť optimálny spôsob prečistenia na odstránenie interferentov zo vzorky bez narušenia sledovaných látok. Zároveň sa práca venuje vyhodnocovaniu maticových efektov na základe analýzy maticového štandardu a porovnávacieho zmesného roztoku analytov.

Experimentálna časť

Vzorky propolisovej tinktúry boli upravované dvomi spôsobmi čistenia a extrakcie. Prvý spôsob zahŕňal filtráciu tinktúry a následne postup QuEChERS. Po filtrácii do centrifugačnej skúmavky bola ku vzorke pridaná voda, acetonitril, chlorid sodný a síran horečnatý. Zmes bola premiešaná pomocou vortexu a centrifugovaná na usadenie sedimentovateľných častíc. Následne bol supernatant odobratý do ďalšej skúmavky, kde k nemu boli pridané sorbenty C18 (silikagél modifikovaný oktaedecylovými funkčnými skupinami), PSA (primárny sekundárny amín), GCB (grafitizovaný uhlík), Florisil a MgSO₄. Na úpravu pH bol použitý dihydrát citrátu trisodného a seskvihydrát hydrogencitrátu disodného. Zmes bola opäť premiešaná vortexom a odstredená pomocou centrifúgy. Získaný extrakt bol pripravený na analýzu.

Druhý spôsob úpravy vzorky zahŕňal postup QuEChERS s už spomínanými sorbentami a soľami, a nasledovala úprava pomocou EMR-Lipid (Enhanced Matrix Removal – Lipid) postupom odporúčaným výrobcom. Všetky extrakcie boli uskutočnené duplicitne, aby bolo možné analýzy vykonávať na dvoch systémoch GC-MS za rovnakých podmienok.

Separácia sa realizovala plynovým chromatografom 6890N a 8890 (Agilent Technologies, USA). V prvom systéme bol použitý PTV dávkovač (dávkovač s programovanou teplotou vyparovania) a v druhom systéme multimódový vstup (MMI inlet). V oboch systémoch bola použitá kapilárna kolóna CP-Sil 8 CB-MS (15 m x 0,15 mm x 0,15 µm). Detekcia bola uskutočnená s hmotnostným spektrometrom 5975 a 5977C. Hmotnostné spektrometre využívali na zber údajov dve metódy, a to FS (záznam všetkých iónov) a SIM (monitorovanie vybraných iónov).

Výsledky a diskusia

Cieľom práce bolo v prvom rade porovnanie dvoch čistiacich postupov vzorky tinktúry. V matricovom štandarde a v extraktach fortifikovanej vzorky sme sledovali 47 pesticídov a vypočítali sme hodnoty extrakčných výťažností pre jednotlivé pesticídy.

GC 6890N: Pre prvý spôsob čistenia sme dosiahli požadovanú hodnotu výťažnosti (70 – 120 %) pre 40 pesticídov a 6 pesticídov sa nám nepodarilo detegovať. Pre druhý spôsob čistenia sme dosiahli požadovanú výťažnosť pre 24 pesticídov a 7 pesticídov sme neboli schopní detegovať.

GC 8890: Zatiaľ, čo prvým spôsobom čistenia sme neboli schopní detegovať 9 látok, druhým postupom s EMR-Lipidom sme nedetegovali 5 látok zo 47 sledovaných. Vo všetkých štyroch prípadoch sa medzi nedetegovanými látkami vyskytovali dimetoát, imazalil, myclobutanil, endosulfán β a fenarimol.

V druhom rade sme sledovali matricové efekty pomocou analýzy matricového štandardu a porovnávacieho roztoku 47 pesticídov. Vypočítali sme matricové faktory pre jednotlivé detegované látky. Pre 11 pesticídov spôsobila matrica supresiu signálu, naopak pre 30 pesticídov spôsobila zvýšenie odozvy.

Záver

V predloženej práci sme vzorky tinktúry upravovali dvoma spôsobmi prečistenia a analyzovali sme extrakty na dvoch systémoch GC-MS. Prvým spôsobom čistenia, ktorý zahŕňal filtráciu a prídavok citrátov, a separáciu s GC 6890N, sme dosiahli požadovanú výťažnosť pre najviac pesticídov. Najviac detegovaných pesticídov, t. j. 42 zo 47 sledovaných, sa nám podarilo kombináciou druhého postupu (QuEChERS + EMR-Lipid) a separácie s GC 8890 a MS detekcie. Pre 30 pesticídov spôsobila matrica zvýšenie signálu. V práci bude nasledovať testovanie efektívnejších spôsobov prípravy vzorky na elimináciu problematických interferentov.

Podakovanie

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] Simsek, I.; Kuzukiran, O.; Yurdakok-Dikmen, B.; Sireli, U. T.; Beykaya, M.; Filazi, A. Comparison of selected lipophilic compound residues in honey and propolis. *J. Food Compos. Anal.* **2021**, 102, 104068.
- [2] Grigová, N.; Hrouzková, S. Analytické metódy na sledovanie kontaminantov v propolisových produktoch. *Bakalárska práca* **2023**.
- [3] Hrouzek, J.; Grigová, N.; Pócsová, T.; Szarka, A.; Hrouzková, S. Štúdium vybraných parametrov analytických metód na kontrolu kontaminácie propolisovej tinktúry. *Chem. listy* **2023**, 117, 433-437.

Vývoj analytickej metódy na detekciu flumetrínu v koriandrovom oleji aplikovanom do úľov pri varroatóze

**Mária Rusnáková*, Tamara Pócssová, Agneša Szarka, Svetlana
Hrouzková**

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

*xrusnakovam@stuba.sk

Úvod

Varroatóza je choroba včiel spôsobená premnožením roztočov nazývaných Varroa destructor, ľudovo klieštik. Existuje mnoho spôsobov ako napadnuté včelstvo zbaviť týchto škodcov, no žiaľ najpoužívanějšími prípravkami na likvidáciu varroatózy sú práve chemikálie na báze pesticídov ako sú flumetrín, tau-fluvalinát a amitraz. Flumetrín je pyretroidný insekticíd pôvodne vyvinutý na kontrolu ektoparazitov hovädzieho dobytku, oviec, kôz, koní a psov. Napriek tomu, že vďaka flumetrínu vzrástla početnosť včelstiev a produkcia medu na celom svete, jeho reziduá sa začali objavovať vo vzorkách včelích produktov a environmentálnych vzorkách. Nepriaznivou vlastnosťou flumetrínu je jeho lipofilná povaha, vďaka ktorej sa dokáže ľahko ukladať do včelích plástov, čo zapríčiňuje prítomnosť jeho reziduí vo včelom vosku, peľi alebo mede. [1] Príkladom ekologického prípravku na ničenie škodcov napádajúcich včelu medonosnú je kombinácia esenciálnych olejov z tymiánu, koriandra, mäty a paliny. Esenciálne oleje sa už oddávna využívajú v alternatívnej forme medicíny a svoje miesto v tomto odvetví si získali hlavne vďaka antioxidačným, antibakteriálnym a protizápalovým účinkom. [2]

Na detekciu a stanovenie flumetrínu vo vzorkách rôzneho pôvodu, ako sú napríklad vzorky potravín, včiel a včelích produktov, ale aj environmentálne vzorky, sa využilo mnoho metód úpravy vzoriek. Jednou z najviac spomínaných metód prípravy vzorky bola metóda QuEChERS, ktorá sa aplikovala na vzorky včiel a niektorých včelích produktov. Separácia a detekcia flumetrínu v extraktoch sa najčastejšie vykonáva pomocou chromatografických metód a v najväčšom zastúpení sa využíva vysokoúčinná chromatografia v spojení buď s tandemovou hmotnostnou spektrometriou (HPLC-MS/MS) alebo v spojení s UV detekciou [3], nasledované plynovou chromatografiou v spojení s tandemovou hmotnostnou spektrometriou (GC-MS/MS) [4] alebo s detektorom záchytu elektrónov (GC-ECD).

Cieľom práce je vývoj analytickej metódy na detekciu flumetrínu v koriandrovom oleji, ktorý je nanosený na špeciálnom sampleri používanom včelármi pri aplikácii do úľov za účelom ochrany včiel.

Experimentálna časť

Testovali sa nasledovné rozpúšťadlá: acetón, metanol a toluén. Pripravili sa kalibračné roztoky v koncentračnom rozpätí 0,05 až 20 ng/μl. Pre účely vývoja extrakčnej procedúry sa zvolila pracovná koncentrácia 5 ng/μl. Testovali sa vzorky vo forme samplera z filtračného papiera napusteného esenciálnym olejom. V druhej fáze sa testoval drevený vzorkovač.

Separácia a detekcia flumetrínu sa realizovala pomocou plynovej chromatografie s dvomi rôznymi detekčnými technikami: GC-ECD a GC-MS.

Výsledky a diskusia

V prvom štádiu výskumu sa zvolili vhodné podmienky na separáciu a detekciu flumetrínu metódou GC-ECD. Adaptovali sa podmienky konvenčných metód naštudovaných počas literárnej rešerše s cieľom dosiahnuť separáciu v čase do 5 min. Otestoval sa lineárny dynamický rozsah. V ďalšom kroku sa vybrali vzorky, aké sa v bežnej včelárskej praxi aplikujú do úľa. Na ich základe sa pripravili modelové vzorky, tak aby sa postupne mohol testovať vplyv rôznych esenciálnych olejov na extrakciu flumetrínu z reálnej vzorky. Modelové vzorky jednotlivých testovaných samplerov s obsahom koriandrového oleja sa extrahovali vhodným rozpúšťadlom. Pripravili sa matricové štandardy fortifikáciou štandardu flumetrínu do extraktu z jednotlivých samplerov, ktoré neboli fortifikované insekticídmi. Výpočtom sa zisťovali výtlačnosti a modifikovali sa podmienky s cieľom získať optimálne výtlačnosti flumetrínu. Identifikácia látky sa realizovala metódou GC-MS a otestovali sa viaceré parametre nastavenia pre MS.

Záver

Ukazuje sa, že aj bio-vzorky s esenciálnymi olejmi, ktoré slúžia ako liečivo pre včely pri varroatoze, môžu byť kontaminované nepovolenými látkami a ich aplikácia môže mať fatálne následky na včelstvo vo forme kolapsu alebo úhynu mnohých včiel. Preto je potrebné mať k dispozícii kontrolné mechanizmy, ktoré slúžia na kontrolu prípravkov aplikovaných do úľov.

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] Jamal, M.; Aziz, M. A.; Naeem, M.; Iqbal, Z.; Khalid, A.; Siddique, F.; Khan, K. A.; Ghramh, H. A. Detection of flumethrin acaricide residues from honey and beeswax using high performance liquid chromatography (HPLC) technique. *J. King Saud Uni. Sci.* **2020**, 32, 2229-2235.
- [2] Nikolic, N.; Höferl, M.; Buchbauer, G. Pesticides in essential oils and selected fragrance extracts. Some examples. A review. *Flavour Fragr J.* **2018**, 1-12.
- [3] Yu, L. S.; Liu, F.; Wu, H.; Tan, H. R.; Ruan, X. C.; Chen, Y.; Chao, Z. Flumethrin Residue Levels in Honey from Apiaries of China by High-Performance Liquid Chromatography. *J Food Prot.* **2015**, 78, 151-156.
- [4] Kasiotis, K. M.; Tzouganaki, Z. D.; Machera, K. Chromatographic determination of monoterpenes and other acaricides in honeybees: Prevalence and possible synergies. *Sci. Total Environ.* **2018**, 625, 96-105.

Extrakcia kumarínu z potravinovej vzorky obsahujúcej škoricu s použitím ekologicky akceptovateľných rozpúšťadiel

Petra Lišková, Katarína Hroboňová

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

xliskovap@stuba.sk

Úvod

Kumarín je prirodzene sa vyskytujúca látka v mnohých rastlinách, vrátane škoricie (*Cinnamomum*), fazule tonka (*Dipteryx odorata*) alebo sladkej ďateliny (*Melilotus officinalis*). Možno ho zaradiť do skupiny heterocyklických organických zlúčenín a je pre neho charakteristická sladkastá vôňa [1].

Výskumy preukázali, že u zvierat kumarín pôsobí toxicky a to hlavne na pečeň a tiež bolo naznačené, že môže súvisieť so vznikom rakoviny [2]. Zatiaľ nebolo potvrdené či má kumarín genotoxický účinok aj na človeka, ale aj napriek tomu je obsah kumarínu nutné vo výrobkoch kontrolovať (maximálny povolený limit pre monitorované potraviny je 50 mg/kg [3]). Ľudský organizmus je vystavený kumarínu najmä prostredníctvom konzumácie škoricie a potravín obsahujúcich túto koreninu, ako aj používaním kozmetických výrobkov [4].

Práca sa venuje vyvinutiu metódy na analýzu potravinových výrobkov s prídavkom škoricie, ktorá zahŕňa extrakciu podporenú ultrazvukom (UAE) alebo extrakciu podporenú mikrovlnným žiarením (MAE) a HPLC-DAD. Preskúmal sa vplyv zmien extrakčných podmienok (typ extrakčnej techniky, druh extrakčného rozpúšťadla, teplota pri extrakcii a mikrovlnný výkon) na výťažnosť kumarínu.

Experimentálna časť

Na extrakciu pomocou UAE a MAE sa použila deionizovaná voda, metanol a zmes s nízkou teplotou prechodu (LTTM) obsahujúca zložky, cholin chlorid a L-kyselina mliečna v pomere 1:3 (mol/mol) a jej kombinácie s vodou v pomeroch od 90:10 do 50:50 (v/v). UAE sa uskutočnila pomocou ultrazvukového kúpeľa pri nasledujúcich podmienkach: 10 min, teplota 25°C, 40°C a 55°C. MAE sa uskutočnila na laboratórne upravenom zariadení s podmienkami: 1 min, mikrovlnný výkon 119W a 231W. Pre obe extrakčné techniky sa použil postup s pomerom hmotnosť vzorky/objem extrakčného rozpúšťadla 1:2,5 (g/ml).

Pre HPLC-DAD analýzu sa použila kolóna Kinetex C18 (100 x 4,6 mm, 5 µm), mobilná fáza so zložkami 1% kyselina octová (A) a 1% kyselina octová v metanole (B) s prietokom 1 ml/min a gradientovou elúciou podľa programu: 0 - 12 min 20 - 45% zložky B. Dávkovací objem bol 20 µl a teplota kolóny bola 23°C. Chromatogramy sa snímali pri vlnovej dĺžke 280 nm a UV spektrá boli zaznamenávané v rozsahu 190-400 nm.

Výsledky práce a diskusia

Pri vývoji metódy pre stanovenie kumarínu v potravinovom výrobku sa postupovalo v niekoľkých krokoch:

I) *Voľba extrakčného rozpúšťadla*: LTTM zmes, ktorá bola testovaná na extrakciu kumarínu zo vzoriek pšenevej kaše, bola zložená z cholin chloridu a L-kyseliny mliečnej v pomere 1:3 a zvolila

sa ako najvhodnejšia na základe predbežných testovanií. Tiež sa použili metanol a voda ako tradičné rozpúšťadlá pre porovnanie výsledkov.

II) *Voľba podmienok UAE extrakcie*: Výťažnosti kumarínu pomocou UAE s LTTM bez pridania vody a pri teplote 25°C dosahovali hodnoty mierne vyššie ako pre vodu, ale nižšie ako s metanolom (75%). Na zlepšenie účinnosti extrakcie sa k LTTM pridávala voda (testoval sa rozsah 10-50%), pričom pre pomer LTTM/H₂O 90/10 (v/v) sa pozoroval nárast výťažnosti o cca 10%. So zvyšujúcim sa podielom vody, sa výťažnosť výrazne nemenila. V ďalšom kroku sa skúmal vplyv teploty (40°C a 55°C), pričom sa zistilo, že so zvýšením teploty výťažnosť mierne klesla (vs. 25°C).

III) *Voľba podmienok MAE extrakcie*: Podobný trend ako v prípade UAE vykazovali aj výťažnosti kumarínu pri MAE s výkonom 119W pre rozpúšťadlá LTTM, voda, metanol, kde metanol tiež poskytoval najvyššie hodnoty výťažnosti (85%). Vplyv prídavku vody (10%) k LTTM sa prejavil nárastom výťažnosti len cca o 3% v porovnaní s neriedenou zmesou. Pre MAE extrakciu sa testoval aj výkon 231W. Pozorovalo sa, že výťažnosti boli vyššie s použitím nižšieho výkonu.

IV) *HPLC-DAD separácia a stanovenie kumarínu*: Pri voľbe podmienok HPLC separácie sa vyskúšali viaceré typy kolón s rôznou stacionárnou fázou, Coretecs C18+, Nucleosil 100 Phenyl, Kinetex C18 s gradientovou elúciou, pričom kolóna Kinetex C18 poskytovala najúčinnnejšiu separáciu kumarínu a ďalších zlúčenín vyskytujúcich sa v škoricí (napr. kyselina škoricová, škoricový aldehyd alebo eugenol) s časom analýzy do 16 min. Pre kumarín sa určili niektoré validačné parametre, LOD (0,3 µg·ml⁻¹), LOQ (0,9 µg·ml⁻¹), lineárny koncentračný rozsah (1 - 100 µg·ml⁻¹).

Vychádzajúc z týchto zistení sa na analýzu reálnej vzorky zvolila pre UAE teplota 40°C a pre MAE nižší výkon (pre rozpúšťadlá LTTM/H₂O 90/10 (v/v) a metanol). Analyzovanou reálnou potravinovou vzorkou bola pšenovú kaša, v ktorej výrobca deklaroval obsah škorice 2%. Použitím MAE bol zistený mierne vyšší obsah kumarínu ako pomocou UAE, pričom stanovené množstvo kumarínu ani v jednom prípade neprekročilo, normou predpísanú, maximálnu hodnotu.

Záver

Na úpravu vzoriek pšenevej kaše pred HPLC-DAD analýzou sú vhodné obidve testované extrakčné techniky (UAE aj MAE). Výťažnosť extrakcie kumarínu pomocou zmesi LTTM bola porovnateľná s metanolom a značne vyššia ako s vodou. Preto by bolo vhodnejšie aplikovať zmes LTTM 1:3 ako ekologickejšiu alternatívu k tradične používanému organickému rozpúšťadlu metanolu. Z porovnania navrhnutých extrakčných podmienok vyplynulo, že pre obe extrakčné metódy boli priaznivé miernejšie podmienky extrakcie, pričom MAE trvala výrazne kratší čas ako UAE.

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 prípravu LTTM.

Literatúra

- [1] Sproll, C.; Ruge, W.; Andlauer, C. et al. Food Chem. **2008**, 109, 462–469.
- [2] Hazleton L.W.; Tusing T.W.; Zeitlin B.R. et al. J. Pharmacol. Exp. Ther. **1956**, 118, 348–358.
- [3] 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
- [4] Lončar, M.; Jakovljević, M.; Šubarić, D. et al. Foods, **2020**, 9 (5), 645.

Vodík ako alternatívny nosný plyn pre GC-MS analýzu včelích produktov

Ján Hrouzek¹, Natália Grigová¹, Antonio Jesús Maldonado Reina², Tamara Pócsová¹, Agneša Szarka¹, Antónia Garrido Frenich², Svetlana Hrouzková¹

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

²*Department of Chemistry and Physics, Research Centre for Agricultural and Food Biotechnology (BITAL), University of Almería, Spain*

xhrouzek@stuba.sk

Úvod

Včela medonosná je významný opel'ovač. Okrem opel'ovania včela poskytuje veľa rôznych produktov, ako je napríklad peľ alebo propolis. Včela je však ohrozená kontamináciou životného prostredia pesticídmi, ktoré sa ďalej dostávajú do včelích produktov, ktoré slúžia aj na ľudskú spotrebu. Pesticídy zo životného prostredia tak môžu ohroziť aj ľudí. Je nevyhnutné kontrolovať kontamináciu životného prostredia, čo môžeme urobiť napríklad analýzou včiel alebo včelích produktov [1,2]. Včelie produkty sú však komplexná matrica, ktorá predstavuje výzvu pre inštrumentálnu analýzu s využitím chromatografickej separácie s vhodnou následnou detekciou. Pokročilá inštrumentácia v rámci princípov zelenej analytickej chémie vyžaduje optimalizáciu jednotlivých komponentov vrátane spotrebovaných médií ako je nosný plyn. Hélium je vzácny plyn používaný v zdravotníctve ako chladiace médium ale aj vo výskume, napríklad ako nosný plyn pre plynovú chromatografiu. V súčasnej dobe je však hélium nedostatok a dodávky sú nespoľahlivé, čo má za dôsledok významné zvyšovanie jeho ceny. Tento nedostatok je existenčná hrozba pre plynovo chromatografické laboratóriá, preto treba hľadať alternatívy k používaniu hélium ako nosného plynu. Jednou z možných alternatív je vodík. Vodík je lacnejší, jednoducho pripraviteľný v laboratóriu a dá sa použiť ako nosný plyn pre plynovú chromatografiu, avšak je veľmi reaktívny a môže reagovať s látkami v iónovom zdroji hmotnostného spektrometra. Ďalšie výhody použitia vodíka pre GC-MS analýzu v porovnaní s použitím hélium sú rýchlejšie separácie a samočistenie iónového zdroja. Táto funkcia by mohla byť významne prospešná pri analýze komplexných matric, akými sú včelie produkty, napríklad peľ, propolis a propolisová tinktúra, pri analýze ktorých je kľúčovým problémom vplyv matrice vo forme ovplyvňovania analytického signálu [3].

Cieľom práce je preskúmať vplyv použitia vodíka s hydroinertným iónovým zdrojom na analyzované pesticídy a porovnať výsledky analýz pesticídov s výsledkami získanými za použitia hélium s klasickým iónovým zdrojom.

Experimentálna časť

Vzorky pre analýzu sa pripravovali technikou QuEChERS. Postupovalo sa dvomi spôsobmi. V jednom spôsobe sa v postupe QuEChERS využila úprava pH pomocou citrátových solí. V druhom spôsobe sa využil špeciálny sorbent EMR-Lipid na odstránenie lipidických interferencií zo vzorky.

Na analýzu sa používali dva plynové chromatografy. Jeden plynový chromatograf bol 6890N od Agilent Technologies vybavený dávkovačom s programovateľnou teplotou vyparovania pracujúci v móde solvent vent. Nosný plyn bolo hélium. Ako detektor sa použil hmotnostný spektrometer

5975 s inertným iónovým zdrojom. Druhý plynový chromatograf bol 8890 od Agilent Technologies s multimódovým dávkovačom. Nosný plyn bol vodík. Ako detektor sa použil hmotnostný spektrometer s hydroinertným iónovým zdrojom. Kolóna bola v oboch prípadoch rovnaká a to kremenná kapilárna kolóna CP-Sil 8 CB-MS s rozmermi 15 m x 0,15 mm x 0,15 μ m. Obe hmotnostné spektrometre využívali elektrónovú ionizáciu a kvadrupólový analyzátor, ktorý v režime SCAN separoval ióny v rozmedzí 40 – 550 m/z a v režime SIM len vybrané ióny.

Výsledky a diskusia

Hodnotila sa účinnosť chromatografickej kolóny vypočítaním počtu teoretických priehradok pre skúmané pesticídy. Tiež sa porovnávali parametre ako výška píku, šírka píku, symetria píku a výška pozadia. Vzorky upravované pomocou EMR Lipidu vykazovali nasledovné parametre. Pre 25 zo 40 pesticídov sa pozorovalo zúženie píku pri separácii na GC 8890. Zúženie píku pri zachovaní alebo zväčšení výšky píku bolo pozorované pre 24 z týchto 27 pesticídov. Vyšší, ale nie užší pík bol pozorovaný pre jeden pesticíd. 6 pesticídov malo porovnateľnú šírku a výšku na chromatogramoch z oboch prístrojov. Symetria píku bola vylepšená pre 27 pesticídov zo 40. Nižšie pozadie bolo pozorované pre 8 pesticídov, zatiaľ čo bolo porovnateľné na oboch plynových chromatografoch pre 27 pesticídov. Vzorky upravované pomocou citrátových solí vykazovali podobné parametre.

Záver

Práca sa venovala porovnaniu vybraných chromatografických charakteristík separácie vykonanej na dvoch plynových chromatografoch s hmotnostnou detekciou za použitia rôznych nosných plynov. Porovnával sa počet detegovaných pesticídov na oboch systémoch a vlastnosti píkov jednotlivých pesticídov. Z doteraz získaných dát môžeme usúdiť, že separácia na novšom systéme za použitia vodíka ako nosného plynu sa javí ako vhodná a lepšia alternatíva separácie za použitia hélia.

Podakovanie

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. AJMR ďakuje Ministerstvu univerzít za finančnú podporu (FPU19/04260 a EST23/00303).

Literatúra

- [1] Blažková, I.; Hrouzek, J.; Szarka, A.; Pócsová, T.; Hrouzková, S. Analytical methods for pesticide residues determination in propolis and propolis-based products. *Acta Chim. Slovaca* **2022**, 15, 103-116.
- [2] 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**, 62, 76-96.
- [3] Hrouzek, J.; Grigová, N.; Pócsová, T.; Szarka, A.; Hrouzková, S. Štúdium vybraných parametrov analytických metód na kontrolu kontaminácie propolisovej tinktúry. *Chem. Listy* **2023**, 117, 433-437.

Mineralizácia čajovej sušiny pomocou mikrovlnne podporovaného rozkladu a následné stanovenie kovových prvkov

Jakub Jánoš*, František Čacho, Jakub Masác

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

xjanosj@stuba.sk

Úvod

Čaj je jedným z najviac konzumovaných nápojov na svete a je vyrobený z vysušených listov rastliny rodu *Camellia*. Pitie čaju môže pomôcť znížiť hladinu cholesterolu v krvi, poskytovať protistárnúce účinky a znížiť riziko vzniku kardiovaskulárnych ochorení a rakoviny. Avšak ťažké kovy sa môžu v priebehu rastu, prepravy, balenia a spracovania čaju hromadiť ako kontaminanty. Ťažké kovy sú škodlivé pre ľudské zdravie [1]. Denná odporúčaná dávka medi je 1 – 2 mg pre človeka. Nadbytok medi v organizme môže spôsobiť nevoľnosť, zvracanie, zlyhanie obličiek, poškodenie krvných elementov a inhibíciu centrálného nervového systému. U dospelého človeka dávka väčšia ako 250 mg medi zapríčiní akútnu otravu organizmu, ktorú sprevádzajú prejavy depresívneho správania a zvracania [2].

Experimentálna časť

V rámci experimentálnej časti sa testovala efektívnosť rôznych teplotných programov (čas, teplota) a rozkladné činidlo (zloženie rozkladného činidla, objem rozkladného činidla) na mineralizáciu čajovej sušiny. Taktiež sme preskúmali, aký vplyv má množstvo návažky vzorky na mineralizáciu. Po mineralizácii sa vzorky preniesli do 50 ml odmerných baniek a boli doplnené deionizovanou vodou. Následne sme stanovili obsah medi vo vzorkách čajovej sušiny pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS).

Výsledky a diskusia

V práci sme využili mikrovlnný rozklad na mineralizáciu vzoriek čajovej sušiny. Ako prvé sa optimalizoval teplotný program (čas, teplota), rozkladné činidlo (zloženie rozkladného činidla, objem) na mineralizáciu dvoch rôznych návažkov čajovej sušiny. Najlepšia mineralizácia pre oba návažky (0,25 – 0,5 g) čajovej sušiny sa dosahovala s 7,5 ml konc. HNO_3 pri našom vlastnom teplotnom programe (190 °C, 30 minút). Za optimálny návažok sme zvolili ten väčší, nakoľko ak by bola koncentrácia kovov príliš vysoká, tak je jednoduchšie a rýchlejšie vzorku napr. 10x zriediť ako ju zakonzentrovat.

Ďalej sme optimalizovali teplotu pyrolýzy a atomizácie pre stanovenie medi pomocou AAS. Zvolili sme výrobcom odporúčaný teplotný program a následne sme kontinuálne dvíhali teplotu pyrolýzy o 100 °C a zaznamenávali sme absorbanciu. Tieto údaje sme vyniesli do grafu a zistili sme, že absorbancia bola konštantná do teploty 1000 °C. Na základe skúsenosti sme od najvyššej

teploty pyrolýzy odčítali 50 °C a túto hodnotu (950 °C) sme zvolili za optimálnu. S teplotou atomizácie sme postupovali analogicky. Údaje sme taktiež vyniesli do grafu a odčítali sme najväčšiu hodnotu absorbancie pri najvyššej dosiahnutej teplote. Problém však bol, že absorbanca nám konštantne narastala so zvyšujúcou sa teplotou a pri teplote 2700 °C sme prerušili experiment, nakoľko príliš vysoká teplota má negatívny vplyv na životnosť grafitovej kyvety. Preto sme za optimálnu teplotu atomizácie zvolili práve 2600 °C.

Následne sme stanovili obsah medi v 40 vzorkách čajovej sušiny. Ako vzorky sme použili sypané a aj sáčkové čaje pre porovnanie koncentrácií medi. Zastúpenie medi v čajovej sušine bolo od 2 – 18 µg/g.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou VEGA MŠ SR a SAV (projekt č. 1/0159/20 a projekt č. 1/0017/23). 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] KURUCZ, J.: *Toxické vlastnosti prvkov a ich zlúčenín*, Banská Bystrica : Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Fakulta prírodných vied, 2015. 82s. ISBN 978-80-557-056-0.

Príprava molekulárne potlačeného polyméru ako perspektívneho adsorbentu pre extrakciu β -damascenón

Ján Hronček^{a,*}, Veronika Výbohová^{a,b}, Katarína Hroboňová^a

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

^b Axxence Slovakia s.r.o., Mickiewiczova 9, 811 07, Bratislava

*hroncekjan9@gmail.com/ xhroncek@stuba.sk

Úvod

Izolácia zložiek z prírodných materiálov je v súčasnosti jednou z možností získavania fytochemikálií. Primárny extrakt je častokrát potrebné prečistiť s ďalšími postupmi, kde nachádzajú tiež svoje využitie selektívne adsorbenty. Molekulárne odtlačené polyméry (Molecularly Imprinted Polymers - MIPs) predstavujú skupinu selektívnych adsorbentov so špecifickou dutinou vytvorenou "otlačením" molekuly templátu do polymérnej matrice. MIPs sa vyznačujú s mnohými priaznivými vlastnosťami, ako sú fyzikálna a chemická stabilita. Jednoduchý postup prípravy a opakované použitie.[1] β -damascenón, (E)-1-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexa-1,3-dienyl)but-2-en-1-one, je cyklická monoterpénová ketónová zlúčenina so štruktúrou podobnou zlúčeninám známym ako "ružové ketóny" (ionóny, damaskóny).[2] Je typickou zložkou vonného oleja z ruží. Jeho izolovanie z rastlinného materiálu zahŕňa extrakciu rozpúšťadlom a pre ďalšie prečistenie sa využíva napr. preparatívna chromatografia. β -damascenón má široké využitie ako aromatická a chuťová látka v potravinárstve, farmácii a kozmetike.[3]

Cieľom práce bolo pripraviť MIP pre selektívnu extrakciu β -damascenónu blokovou polymerizáciou použitím rôznych polymerizačných zmesí a zhodnotiť účinnosť izolácie cieľovej látky.

Experimentálna časť

Príprava MIP- β -damascenón bola uskutočnená s polymerizačnou zmesou, funkčný monomér (kyselina metakrylová, akrylamid, 4-vinylpyridín), polárne a nepolárne porogénne rozpúšťadlá (acetonitril, metanol, chloroform), sieťovacie činidlo (etylénglykoldimetakrylát) a iniciátor (azobisisobutyronitril) pri teplote 60 °C počas 24 hodín. Výsledný blok polyméru sa rozomlel, preosial cez sitko (sito s veľkosťou pórov 80 μ m) a templát sa odstránil extrakciou so zmesou metanol - kyselina octová v pomere 9:1 (obj.) v Soxhletovom extraktore.

Testovanie napučievania adsorbentov bolo vykonané s rôznymi rozpúšťadlami, a to chloroformom, metanolom, etylacetátom a vodou. Odvážilo sa 100 g MIP alebo NIP do malých skúmaviek, pridal sa 1 ml rozpúšťadla a zmes sa miešala na rotačnej miešačke pri počas 2 hodín (25°C, 20 rpm). Zmes sa centrifugovala pri 3000 rpm počas 3 minút a adsorbent sa odnážil.

Pre testovanie sorpčných vlastností sa odvážilo 500 mg MIP alebo NIP, pridal sa eferenčný roztok o objeme 500 μ l (koncentrácia β -damascenónu 0,0025 mg/ml, pripravenými v metanole, deionizovanej vode a etylacetáte). Zmes sa miešala na rotačnej miešačke pri 20 rpm počas 2 hodín, následne centrifugovala (3000 rpm, 3 min). Kvapalná fáza sa oddelila a koncentrácia β -damascenónu sa stanovila pomocou HPLC-UV.

HPLC separácia β -damascenónu sa uskutočnila na kolóne Nucleosil 100-5 C18 (125x4 mm I.D., 5 μ m) s mobilnou fázou kyselina fosforečná (1 %) / acetonitril (40:60, obj.) pri prietoku 0,7 ml/min. Teplota kolóny bola udržiavaná na 25 °C a dávkovaný objem bol 20 μ l. Na detekciu sa použil spektrofotometrický detektor s vlnovou dĺžkou 226 nm.

Výsledky a diskusia

Nekovalentný spôsob prípravy MIP s blokovou polymerizáciou bol zvolený ako najjednoduchší postup vhodný pre skrining zloženia polymerizačnej zmesi. Bolo pripravených 9 MIP a 9 NIP (neodtlačené polyméry) adsorbentov s rozdielnym zložením polymerizačnej zmesi (druh monoméru, porogénneho rozpúšťadla). Adsorbenty sa líšili vo viacerých vlastnostiach, vrátane farby (MIP obsahujúce 4-vinylpyridín mali ružovú až červenú farbu, zatiaľ čo ostatné boli biele), tvrdosti a drvitelnosti. Tvrdosť závisela od typu použitého monoméru, pričom MIP obsahujúce 4-vinylpyridín vytvárali veľmi tvrdé polyméry, zatiaľ čo MIP obsahujúce kyselinu metakrylovú viedli k väčším polymérom.

Napučiavanie MIP má vplyv na jeho použiteľnosť. Vhodné je mierne/minimálne napučíavanie počas fázy sorpcie analytu, aby nedochádzalo k zmenám veľkosti vzniknutej dutiny ako aj sorpčných vlastností. Napučíavanie MIP a NIP bolo ovplyvnené druhom použitého rozpúšťadla. Ukázalo sa, že adsorbenty najviac napučiavali v chloroforme, zatiaľ čo menšie napučanie bolo pozorované v polárnom aprotickom rozpúšťadle, ako je etylacetát. Najväčší rozdiel medzi napučaním MIP a NIP bol pozorovaný pri použití metanolu.

Ďalšou testovanou vlastnosťou pripravených MIP a NIP bolo skúmanie schopnosti adsorbovať β -damascenón z roztokov pripravených v rôznych rozpúšťadlách (voda, metanol, ethylacetát). Množstvo zachytenej látky bolo sledované v konštantnom časovom intervale (2 hodiny). Najúčinnější sorbcia sa dosiahla pre MIP pripravený s monomérom akrylamid a ako porogén bol použitý acetonitril. Z vodných roztokov β -damascenónu bolo sorbované 3,3 μ g/g β -damascenónu.

Záver

Výsledky práce naznačili, že selektívna extrakcia pomocou MIP je perspektívna na prečistenie β -damascenónu. Na základe hodnotenia napučíavacích a absorpčných vlastností sa pre ďalšie testovania zvolil MIP pripravený s monomérom akrylamid a porogénom acetonitrolom.

Podakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0412/20.

Literatúra

- [1] Zhang, L.; Yu, H.; Chen, H.; Huang, Y.; Bakunina, I.; Pergentino de Sousa, D.; Sun, M.; Zhang, J. *Fitoterapia* **2023**, 164, 105383.
- [2] Mannschreck, A.; Angerer, E. *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 1501–1506.
- [3] Lapczynski, A.; Lalko, J.; McGinty, D.; Bhatia, S.; Letizia, C. S.; Api, A. M. *Food Chem. Toxicol.* **2007**, 45, 172–178.

Využití metabolomiky pro autentikaci jedlého hmyzu

Kateřina Sonntag, Kateřina Šebelová, Jana Hajšlová

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

sonntaga@vscht.cz

Úvod

Globálním trendem, a to nejen z důvodu růstu lidské populace, je stoupající spotřeba proteinů na osobu. Zároveň je však kladen vyšší důraz na ekologii produkce, což není dobře slučitelné s klasickou živočišnou produkcí. Jako řešení se nabízí alternativní výživové směry (vegetariánství aj.) nebo zdroje bílkovin, mezi něž se bezpochyby řadí hmyz. Pro použití v potravinách jsou povolené druhy a formy regulovány evropským nařízením o nových potravinách č. 2015/2283. [1-3]

Vzhledem k počtu povolených druhů a prozatím vysoké ceně potravin s obsahem hmyzu, se jeho nahrazení jinou složkou nebo druhem hmyzu nabízí jako lukrativní způsob falšování. Nutnost vývoje metodiky pro autentikaci hmyzu je podpořena i závěry mezinárodních institucí (EFSA, FAO). [4, 5]

Cílem této práce byla aplikace metabolomické analýzy s využitím ultra vysokoúčinné kapalinové chromatografie s vysokorozlišovací tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC-HRMS/MS) na autentické vzorky hmyzu a posouzení její vhodnosti pro autentikaci produktů na bázi hmyzu.

Experimentální část

Analyzovány byly autentické vzorky 9 druhů hmyzu (usmrceny buď zmrazením nebo vařením, stadium vývoje odpovídalo konzumované podobě pro daný druh), získané od komerčních producentů nebo z partnerské České zemědělské univerzity. Vzorky byly lyofilizovány a homogenizovány. Homogenizované vzorky byly extrahovány pomocí rozpouštědla EtOH:H₂O (1:1, v/v).

Extrakty byly analyzovány pomocí UHPLC-HRMS/MS. K separaci byla použita kolona HSS T3 (2,1x100 mm; 1,8 μm) s reverzní fází s využitím gradientové eluce (A: 5 mM HCOONH₄ v H₂O + 0,1% HCOOH; B: 5 mM HCOONH₄ v MeOH + 0,1% HCOOH). Ionizace byla provedena pomocí elektrospreje v pozitivním i negativním módu. Separace a detekce iontů proběhla na hmotnostním spektrometru TripleTOF 6600, kde analyzátozem byl kvadrupól s analyzátozem doby letu (Q-TOF).

Ke zpracování dat byl použit software MS-Dial a MS-CleanR. K anotaci proměnných byl použit MS-Finder. Získané proměnné byly dále podrobeny statistické filtraci (ANOVA, t-test) v online softwaru Metaboanalyst 5.0. V programu SIMCA byly výsledné proměnné použity pro tvorbu PCA a PLS-DA modelů, s cílem nalézt proměnné zodpovědné za diskriminaci skupin a potenciální markery jednotlivých druhů.

Výsledky a diskuse

Vhledem k počtu a různorodosti druhů zahrnutých v této práci bylo pro diskriminaci skupin a vytipování nejvhodnějších markerů postupně sestaveno několik statistických modelů.

Nejprve byly vytvořeny modely obsahující všechny vzorky, klasifikované dle druhů a dle způsobu usmrcení (významné pro tvorbu příslušného PLS-DA modelu). V obou případech bylo pozorováno oddělení skupin, vyjma některých taxonomicky příbuzných druhů (dva druhy cvrčků nebo sarančat). Z tohoto důvodu byly vytvořeny dílčí modely obsahující pouze vzorky v larválním resp. dospělém stadiu. V tomto uspořádání již došlo k dobrému oddělení všech definovaných skupin (druhů).

Významné proměnné byly vybrány dle hodnoty VIP skóre z příslušného PLS-DA modelu. Dále byla manuálně ověřena správnost anotace na základě shody fragmentačního spektra a byla provedena rešerše s cílem nalézt spojitost anotované proměnné a skupiny vzorků, pro niž je charakteristická.

Mezi anotovanými proměnnými zodpovědnými za dělení mezi druhy byly např. pteridinové pigmenty, detekované ve vzorcích cvrčků (*A. domesticus*, *G. assimilis*) a sarančat (*L. migratoria*, *S. gregaria*). Tyto pigmenty se i dle literatury v epidermis těchto druhů hmyzu vyskytují [6, 7]. Dále se jednalo o látky terpenoidní povahy, flavonoidní glykosidy aj.

Za dělení dle způsobu usmrcení byl zodpovědný například flavinmononukleotid (FMN) charakteristický pro vařené vzorky. Jednou z metod uvolnění FMN z vazby v proteinech je var [8], což by odpovídalo zvýšenému obsahu ve vařených vzorcích.

Závěr

V rámci této práce bylo ověřeno, že s použitím metabolické analýzy lze diskriminovat jednotlivé druhy hmyzu. Byly identifikovány první potenciální markery jednotlivých druhů a způsobu zpracování. Tyto látky budou použity pro tvorbu vlastní databáze fragmentačních spekter, která bude použita pro cílový screening při dalších analýzách vzorků jednotlivých druhů hmyzu a výrobků na bázi hmyzu. Jedná se o jednu z prvních aplikací metaboliky pro autentikaci hmyzu s potenciálem ověřit nejen taxonomickou příslušnost, ale také způsob zpracování, popř. geografický původ. Velký význam má tato technika například pro autentikaci zpracovaných produktů, kde hmyz není vizuálně odlišitelný a je obvykle přítomen v malém množství.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl s podporou Národní agentury pro zemědělský výzkum (Projekt č. NAZV-QK23020101)

Literatura

1. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 2015/2283 o nových potravinách, o změně nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 1169/2011 a o zrušení nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 258/97 a nařízení Komise (ES) č. 1852/2001, Úř. věst. L 327, 11.12.2015, p. 1.
2. Baiano, A., Edible insects: An overview on nutritional characteristics, safety, farming, production technologies, regulatory framework, and socio-economic and ethical implications. *Trends in Food Science & Technology* **2020**, *100*, 35-50.
3. Govorushko, S., Global status of insects as food and feed source: A review. *Trends in Food Science & Technology* **2019**, *91*, 436-445.
4. FAO, *Looking at edible insects from a food safety perspective. Challenges and opportunities for the sector*. FAO: Rome, **2021**.
5. German Federal Institute for Risk Assessment (BfR) , et al., Insects in food and feed – allergenicity risk assessment and analytical detection. *EFSA Journal* **2019**, *17* (S2).
6. Futahashi, R., et al., Pigments in Insects. In *Pigments, Pigment Cells and Pigment Patterns*, Hashimoto, H.; Goda, M.; Futahashi, R.; Kelsh, R.; Akiyama, T., Eds. Springer Singapore: Singapore, **2021**; pp 3-43.
7. Shamim, G., et al., Biochemistry and biosynthesis of insect pigments. *European Journal of Entomology* **2014**, *111* (2), 149-164.
8. Panda, S., et al., Intra- and Inter-Molecular Effects of a Conserved Arginine Residue of Neuronal and Inducible Nitric Oxide Synthases on FMN and Calmodulin Binding. *Archives of biochemistry and biophysics* **2013**, *533*.

Citronella repellent bracelet and transfer of its components to human body

Katarína Rusiňáková^{*a,b}, Alba Reyes-Ávila^a, Svetlana Hrouzková^b, Francisco Javier Arrebola Liébanas^a, Antonia Garrido Frenich^a

*^aUniversity of Almería, Department of Chemistry and Physics, Ctra. Sacramento s/n 04120
La Cañada de San Urbano, Almería*

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

**xrusinakovak@stuba.sk*

Introduction

Citronella oil is essential oil derived from the plant *Cymbopogon* genus and is a mixture of so-called biochemical pesticides, especially citronellol and geraniol. One of the most valuable properties of citronella oil is its repellent effects and so many products are made of this essential oil. The most mass-produced products are citronella mosquito bracelets. Manufacturers of these bracelets very rarely report on the composition of the essential oil they contain. Despite natural origin of the substances, it is possible that at high concentrations the components of essential oils become toxic. This can lead to allergic skin reaction but it was associated with decrease in kidney and liver function as well [1]. There have been multiple publications devoted to the development of analytical methods or their application for the analysis of essential oils as such [2]. To this day, there have been no publications on analytical method for analyzing essential oils directly from an essential oil-based product. Since the repellent bracelet is in direct contact with the skin, it is beneficial to develop analytical methods for determining the components of citronella oil directly in the bracelet as well as in the urine as it is also important to be able to monitor the absorption and metabolism of these components in human body.

Presented research focuses on the application of an analytical method for the determination of biopesticides in the repellent citronella bracelet and subsequently in the urine of consumers of these bracelets in order to detect the penetration of individual substances from the bracelet through the skin into the human body.

Experimental

Two citronella bracelets (purchased in the local shop in Almería, Spain) were analyzed. Bracelet sample was cut from the end of each bracelet using a stainless steel scalpel. The samples were then put to headspace vials to be analyzed. Subsequently, two volunteers wore these bracelets for 24 hours and they were collecting the urine samples during 48 hours. Five ml of urine sample were taken for analysis into the headspace vial. The day before putting the bracelet on as well as during the 48 hours of collecting the urine samples the volunteers avoided products that are known to be rich in biopesticides in order to avoid false positives. Urine and bracelet samples were analyzed for both target and non-target analytes.

Biopesticides in bracelet and urine samples were analyzed by the gas chromatograph Scion GC and mass spectrometer Scion QqQ. Analytes were isolated using solid phase microextraction for which SPME fiber 50/30 µm Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane was used. SPME fiber was conditioned for 5 minutes at 70°C and then the extraction was held at the same temperature for

30 minutes for the standard solution and 10 minutes for the bracelet. Analytes from the fiber were desorbed at the temperature of 250 °C using PTV injector which worked in splitless mode with splitless time of 1 min. A DB-5 MS capillary column was used for the separation. At the beginning of the analysis the column temperature was set to 60 °C that was held for 2 minutes. The temperature was then increased to 200 °C at a 6 °C/min rate, and then to 280 °C (hold 4 min) at a rate of 50 °C/min. Helium was used as carrier gas at a constant flow rate of 1 ml/min. Mass spectrometer operated in full scan mode.

The composition of citronella oil depends on both the season and the weather to which the Cymbopogon plants are exposed [3]. This discovery explains the results of citronella oil analysis in the repellent bracelets. It was found that both bracelets, the essential oils which the bracelets were soaked in, were unique in their composition, and the common compounds differed greatly in concentrations.

Results and Discussion

Analytes such as menthol and piperitone were present in urine samples of both volunteers. Thus, we noticed the transfer of biopesticides from the citronella bracelet through the skin into the human body. P-cymene was detected in high amount in one of the bracelets which resulted in the detection of carvacrol, its metabolite in the urine sample. Limonene metabolites, perillol and carvone were also detected in the urine samples of both volunteers. In the case of limonene, however, we cannot be sure that its metabolites got into the body from wearing the bracelet, as limonene is a very common ingredient in various food or cosmetic products.

Many natural substances are known allergens and biopesticides. Both volunteers participating in the research developed an allergic skin reaction. The analyses also confirmed the absorption of the biopesticides from bracelet through the skin into the human body as several biopesticides and their metabolites were detected in the urine samples. We can therefore conclude that it is not sufficient to be able to determine biopesticides in cosmetics, food or essential oil. It is important to develop analytical methods applicable for determination of biopesticides directly in the products that come into direct contact with the human body. This way it will be possible to ensure the safety of products using biopesticides and to avoid the allergic reaction. It may also be beneficial to monitor the transfer of biopesticides into the body and subsequently monitor their metabolites. It may thus be helpful to develop analytical methods for the determination of biopesticides in body fluids or excretory fluids.

Acknowledgement

This work was supported by the University of Almería, the Andalusian Ministry of Economic transformation, Industry, Knowledge and Universities and FEDER under the project UAL2020 FQM-B1943. This work was also supported by the Scientific grant agency MŠVVaŠ and SAV under the project VEGA 01/0412/20

References

- [1] Ravichandran, C.; Badgujar, P. C.; Gundev, P.; Upadhyay A. Food Chem. Toxicol. **2018**, 120, 668-680.
- [2] Kant, R.; Kumar, A. Sustainable Chem. Pharm. **2022**, 30, 100829.
- [3] Kakarapathi, P. S.; Srinivas, K. V. N. S.; Kumar, J. K.; Kumar, A. N.; Rajput, D. K.; Sarma, V. U. M. Ind. Crops Prod. **2014**, 61, 240-248.

LA-ICP-MS jako zobrazovací technika buněčného materiálu

Kristýna Bilavčíková^{1,2}, Michaela Vašinová Galiová^{1,2}, Roman Hrstka³, Jiří Pinkas⁴, Jindřich Karban⁵

¹*Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Česká republika*

²*BIC Brno, Technology Innovation Transfer Chamber, Purkyňova 125, 612 00, Brno, Česká republika*

³*Regionální centrum aplikované molekulární onkologie (RECAMO), Masarykův onkologický ústav, Žlutý kopec 7, 656 53, Brno, Česká republika*

⁴*Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i., Dolejškova 2155/3, 182 23, Praha, Česká republika*

⁵*Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 1/135, 165 02, Praha Česká republika*

212651@vutbr.cz

Úvod

Laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií indukčně vázaného plazmatu je perspektivní a velmi využívaná zobrazovací analytická technika. Nejen, že umožňuje kvalitativní a kvantitativní analýzu pevných vzorků, jejichž vzorkování zajišťuje laserový paprsek, ale navíc díky spojení s hmotnostním spektrometrem umožňuje stanovit izotopy téměř všech prvků periodické tabulky a dosahuje velice nízkých limitů detekce. LA-ICP-MS se proto využívá v geologii, mineralogii, archeologii, paleontologii nebo forenzních vědách. Díky výše zmíněným důvodům a nastavitelné velikosti laserového paprsku na pouhé 2 μm je navíc možné využití metody pro single cell mapování a studium distribuce obsahu sledovaného analytu skrze buňku.

LA-ICP-MS tak může být využita například při studiu nových potenciálních léčiv s protirakovinnými vlastnostmi, kdy může být testována nejen jejich prostupnost a kumulace v buňkách, ale také jejich distribuce a interakce s různými buněčnými kompartmenty. V současnosti existuje velká snaha o nalezení nového cytostatického léčiva, které by bylo více specifické, účinné a jeho užití by bylo doprovázeno menším množstvím negativních vedlejších účinků než u aktuálně užívaných chemoterapeutik.

Experimentální část

Buněčná linie A549, epitelální buňky karcinomu plic, byla v průběhu přípravy ošetřena novým potenciálním chemoterapeutickým léčivem na bázi metalocenů s centrálním atomem ruthenia, a v závislosti na časovém odběru buněk byl vytvořen soubor vzorků při odběru po 6, 12 a 24 hodinách od ošetření. Následně byla provedena fundamentální studie interakce laserového paprsku s povrchem buněčného vzorku s cílem dosáhnout nejnižšího možného mrtvého času transportu aerosolu z ablační cely do ICP, synchronizace laserového ablačního systému s hmotnostním spektrometrem, ale zároveň i vysokého prostorového rozlišení pro 2D single cell zobrazování.

Analýza pevné fáze byla provedena pomocí kvadrupólového ICP hmotnostního spektrometru (Agilent 7900 ICP-MS) ve spojení s laserovým ablačním systémem Analyte Excite+, emitující laserové záření o vlnové délce 193 nm a umožňující zaostření laserového svazku až na 1 μm , se zapojením zařízení pro rychlý transport aerosolu z ablační cely do plazmatu (ARIS).

Výsledky a diskuze

Na základě precizního nastavení pracovních parametrů laserového ablačního systému, které zahrnovaly průměr laserového svazku, hustotu zářivé energie, rychlost posunu, frekvenci, nebo vzdálenost jednotlivých ablatovaných míst, včetně nastavení vhodného ablačního módu a integračního času izotopu $^{101}\text{Ru}^+$, bylo dosaženo vysokého prostorového rozlišení s krokem $2\text{ }\mu\text{m}$, a bylo tak umožněno velkoplošné i maloplošné zobrazování a single cell analýza.

2D zobrazování ploch větších rozměrů probíhalo pomocí ablačního módu liniového skenu pro velký počet buněk ($n \approx 150$). V rámci těchto analýz byla zjištěna velká variabilita živého systému v kontextu ukládání různého množství léčiva. Bodová 2D analýza menších ploch obsahujících 3 až 5 buněk ukázala přednostní ukládání potenciálního farmaceutika v jejich jádrech.

Sledování kinetiky léčiva prokázalo intenzivní buněčný příjem (influx) léčiva 6 hodin od aplikace až k nasycení buněk ve 12 hodinách. V časovém rozmezí 12 až 24 hodin zřejmě nastává postupný efflux.

Závěr

Tato pilotní studie prokazuje velký potenciál využití LA-ICP-MS v oblasti biomedicínských aplikací, konkrétně pro lokalizaci a sledování distribuce léčiv *in situ* v buňkách v rámci sledování chemoterapeutických účinků. Metoda LA-ICP-MS dosahuje dostatečných limitů pro detekci extrémně nízkých obsahů Ru, konkrétně desítky $10^{-8}\text{ }\mu\text{g}$ v rámci jedné buňky. Díky nastavené metodice bylo navíc dosaženo vysokého prostorového rozlišení s krokem $2\text{ }\mu\text{m}$, které umožňuje kombinovat 2D imaging a single cell analýzu.

Poděkování

Tato práce byla finančně podporována projekty Grantové agentury České republiky č. EXPRO 19-29124X na BIC Brno a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR FCH-S-23-8297.

Vývoj novej metódy na analýzu trisacharidu melezitóza v medoch pomocou GC/MS

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

Med z pohľadu chemickej analýzy predstavuje veľmi komplexnú maticu. Podľa pôvodu delíme medy na kvetové medy alebo medy z nektáru a na medovicové medy. Tieto typy medov možno rozlíšiť na základe charakterických profilov di a tri sacharidov.

Za markery pre slovenský medovicový med boli považované kyseliny 2-oxooktánové a 4-oxopentánové, alylester kyseliny octovej a metylester kyseliny 2,6-dihydroxybenzoovej [1]. Tieto zlúčeniny sú považované za charakteristické zlúčeniny pre medovicový med, pretože neboli identifikované v najbežnejších slovenských jednokvetých medoch [2].

Ďalšou možnosťou rozlíšenia jednotlivých druhov medu je pomocou analýzy oligosacharidov, najmä trisacharidy ako melezitóza a rafinóza, ktoré sa v kvetovom mede nevyskytujú alebo ich zastúpenie je iba minoritné[3].

Experimentálna časť

Derivatizácia

Získané vzorky medu boli po 30 mg navážené do 2 ml vialiek. Prvý derivatizačný krok prebiehal v prostredí 400 µl acetonitrilu s vnútorným štandardom sukralózy s koncentráciou 5 000 mg·kg⁻¹, 300 µl hexametyldisilazánu a 2 µl kyseliny trifluóroctovej ako katalyzátora. Vzorka sa silylovala pri teplote 50 °C 30 min pri 400 otáčkach·min⁻¹. Po skončení prvého kroku silylácie sa ku vzorke pridalo 300 µl BSTFA, a uskutočnil sa druhý derivatizačný krok pri 80 °C počas 30 min a 400 otáčkach·min⁻¹.

GC/MS analýza

GC-MS analýzy sa uskutočňovali na plynovom chromatografe 6890Ns automatickým dávkovačom 7683 a hmotnostnospektrometrickým detektorom 5973Network od Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA). Di a tri sacharidy sa separovali na kapilárnej kolóne DB-5MS s rozmermi 5 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Teplota chromatografickej kolóny sa menila z 220 °C na 300 °C rýchlosťou 10 °C·min⁻¹, a následne sa zvýšila na 340 °C rýchlosťou 40 °C·min⁻¹. Celkový čas separácie bol 9 min. Teplota injektora bola nastavená na 300 °C. Vzorky boli dávkované do chromatografického systému v objeme 1 µl v split režime s deliacim pomerom 40:1. Ako nosný plyn sa použilo hélium s konštantným prietokom 0.5 ml/min. Teplota prechodovej kapiláry bola 320 °C a iónového zdroja 230 °C. Získavanie a spracovanie údajov sa uskutočňovalo pomocou softvéru MSD ChemStation (Agilent Technologies). V režime SIM s elektrónovou ionizáciou pri 70eV bolo monitorovaných 5 iónov, m/z 361, 362 a 207 pre melezitózu a m/z 308 a 310 pre sukralózu s dwell time 20 ms.

Výsledky a diskusia

Úprava vzoriek medu dvojkrokovým derivačným postupom zabezpečila úplnú silyláciu di a trisacharidov na príslušné trimetylsilylové deriváty a zároveň zabránila vzniku rozkladných produktov. Pretože počas reakcie dochádza k úniku časti rozpúšťadla a derivatizačného činidla, kvantifikácia sa vykonala po korekcii plochy píku melezitózy na vnútorný štandard syntetického sacharidu sukralózy, ktorý sa prirodzene v mede nevyskytuje a neeluuje s prítomnými sacharidmi. Pri výbere plynovochromatografických podmienok sa optimalizovali jednotlivé parametre separácie za účelom zrýchlenia analýzy, pri zachovaní dostatočnej separačnej účinnosti. Z tohto dôvodu sa minimalizovala dĺžka chromatografickej kolóny na 5 m, čo umožňuje niekoľko násobne skrátenie analýzy v porovnaní s doteraz publikovanými separáciami. Ďalší krok optimalizácie spočíval v úprave teplotného programu separácie, kde počiatočná teplota 220°C výrazne zrýchľuje najmä čas potrebný na chladenie chromatografickej pece.

Celkovo sa analyzovalo 18 vzoriek medov získaných od menších producentov zo Slovenska, Rakúska a taktiež bežne dostupné komerčné medy. V medoch označených ako kvetové sa namerál obsah melezitózy v rozsahu 103 až 2880 mg.kg⁻¹. V medovicových medoch bol obsah melezitózy v rozsahu 10 600 až 26 100 mg.kg⁻¹. Vo vzorkách medu získaných z miestnych obchodov, kde nie je presne určený pôvod, boli namerané obsahy v rozsahu 96 až 420 mg.kg⁻¹. Z nameraných údajov je zrejmé, že medovicové medy majú vždy výrazne vyšší obsah melezitózy ako kvetové medy, pričom podiel medzi najnižším obsahom v medovicovom mede a najvyšším obsahom v kvetovom mede je takmer 4-násobný. Z tohto dôvodu je možné s vysokou pravdepodobnosťou rozlíšiť medovicové od kvetových medov.

Záver

Trisacharid melezitóza sa podľa doterajších výskumov ukazuje ako vhodný marker na odlišenie medovicových medov od kvetových. Práve zastúpenie di a tri sacharidov tvorí veľmi odlišné profily v týchto včelích produktoch. Nami vyvinutá metóda predstavuje pomerne jednoduchú úpravu vzorky medu dvojkrokovou silyláciou a následnú 9 minútovú chromatografickú separáciu. Daná metóda je preto vhodná ako skríningová metóda na odlišenie kvetových a medovicových medov.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená z Operačného programu integrovanej infraštruktúry pre projekt Zvyšovanie kapacít a kompetencií univerzity vo výskume, vývoji a inováciách, ITMS2014+: 313021X329 spolufinancovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Prácu podporila aj Agentúra na podporu výskumu a vývoja pod číslami zmlúv APVV-18-0282, APVV-20-0317, APVV-15-0466 a APVV-21-0323.

Literatúra

- [1] Janošková, N.; Vyviurska, O.; Špánik, I. Journal of Food and Nutrition Research. **2014**, 53, 353-362.
- [2] Špánik, I.; Janáčková, A.; Šusterová, Z.; Jakubík, T.; Janošková, N.; Novák, P. Chemical Papers. **2013**, 67, 127-134.
- [3] Bogdanov, S.; Ruoff, K.; Persano, O. L. Apidologie. 2004, 35, **2004**, 4-17.

Analytické a bioanalytické metody

Prvková analýza kostí a zubov atómovou absorpčnou spektrometriou

Andrej Kudry, František Čacho, Jakub Masáč

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

andrejkudry@gmail.com

Úvod

Kosti sú pre väčšinu ľudí známe len ako súčasť opornej sústavy. V rukách analytika alebo medicínskeho analytika sú však kosti vzorkou, z ktorej vieme získať viacero dôležitých informácií, využitelných na posúdenie faktorov ovplyvňujúcich daný organizmus od metabolických zmien až po znečistenie jeho životného priestoru.

Jednou z týchto informácií je obsah olova, chrómu, kadmia a železa v kostiach, ktoré nám v sebe dlhodobo konzervujú informáciu o vystavení organizmu týmto prvkom.

V tejto práci sme optimalizovali postup stanovenia olova a čiastočne validovali stanovenia olova a chrómu vo vzorkách kostí a zubov. Následne sme vo vzorkách stanovili olovo, chróm, kadmium a železo. Na stanovenie bola použitá metóda atómovej absorpčnej spektrometrie a konkrétne bol použitý atómový absorpčný spektrometer Shimadzu AA-6300 s elektrotermickým atomizátorom a spektrometer ContrAA 700 s plameňovým a elektrotermickým atomizátorom. Analyzované vzorky boli spracované rozkladom podporovaným mikrovlnným žiarením za zvýšeného tlaku v mikrovlnnom mineralizátore Multiwave GO Anton Paar.

Experimentálna časť:

V prvej časti sme rozkladali vzorky kostí a zubov v roztokoch kyseliny dusičnej alebo zmesi kyseliny chlorovodíkovej, dusičnej a peroxidu vodíka pokiaľ išlo o zuby. Následne sme optimalizovali teplotný program pre stanovenie olova čo pozostávalo z optimalizácie teploty pyrolýzy, teploty atomizácie a koncentrácie modifikátora. Pre stanovenie chrómu, kadmia a železa sme využili teplotné programy zo starších prác, vykonaných v našom laboratóriu. Následne sme pristúpili k validácii stanovenia olova a k čiastočnej validácii chrómu. Po vykonaní validácie sme pristúpili k analýze vzoriek pričom sme kadmium, olovo a chróm stanovili za použitia elektrotermického atomizátora a železo za použitia plameňového atomizátora.

Výsledky a diskusia:

Našu prácu sme začali optimalizáciou teplotného programu pre stanovenie olova. Prvú sme vykonali optimalizáciou koncentrácie modifikátora $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, ktorého získaná optimálna hodnota bola $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Následne sme optimalizovali teplotu pyrolýzy a teplotu atomizácie, pre ktoré sme získali optimálne teploty 750°C a 1500°C . Ďalej sme pristúpili k stanoveniu metrologických parametrov pre stanovenie olova a lineárneho rozsahu pre stanovenie chrómu. Pre určenie LOD a LOQ sme zostrojili kalibračnú závislosť s rozmedzím $1 - 10 \mu\text{g.L}^{-1}$, pre určenie opakovateľnosti sme 10 krát zmerali absorbanciu kalibračného roztoku s koncentráciou $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, a pre určenie lineárneho rozsahu sme aj pre Pb aj pre Cr zostrojili kalibračnú závislosť s rozsahom $1 - 100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Zistili sme, že pre stanovenie olova je LOD $1,5 \mu\text{g.L}^{-1}$, LOQ $5 \mu\text{g.L}^{-1}$, RSD = 2,40% a lineárny rozsah je $1-100 \mu\text{g.L}^{-1}$ pre Pb a aj pre Cr.

Vybrané prvky sme vo vzorkách stanovili metódou kalibračnej krivky. Správnosť nameraných výsledkov sme overili pomocou metódy prídavku štandardu, pričom sme vo všetkých prípadoch dostali dostatočnú zhodu medzi výsledkami oboch metód.

Záver

Olovo a železo sa nám podarilo stanoviť vo všetkých vzorkách. Chróm sme boli schopní stanoviť v každej vzorke okrem vzoriek zubov a kadmium sme stanovili vo vzorkách zubov, vo vzorke kosti z kačice a vzorke kosti z kurčaťa. Vo vzorkách, v ktorých sme pri analýze neboli schopní stanoviť obsah chrómu alebo kadmia sa hodnoty koncentrácie daných prvkov nachádzali pod medzou detekcie.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou VEGA MŠ SR a SAV (projekt č. 1/0159/20 a projekt č. 1/0017/23). Táto práca bola podporená Agentúrou pre výskum a vývoj pod číslom projektu APVV-21-0211.

Literatúra

- [1] KOMÁREK, J. 2000. Atomová absorpční spektrometrie. Brno : Masarykova univerzita, 2000. ISBN 80-210-2500-X.
- [2] LABUDA, J. – ŠPÁNIK, I. – TARAPČÍK, P. a i. Analytická chémia. 1. vyd. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2014. 671 s. ISBN 978-80-227-4242-9.
- [3] KABATA-PENDIAS, A - MUKHERJEE, A B. 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. 175, 183, 194-195, 368, 370, 380 s ISBN 978-3-540-32713-4
- [4] FISCHER, A – WIECHUŁA, D - PRZYBYŁA-MISZTELA, C. 2013. Changes of Concentrations of Elements in Deciduous Teeth with Age [online]. 9. júl 2013. B.m.: Springer Science and Business Media LLC. Dostupné na: doi:10.1007/s12011-013-9744-2
- [5] VAZIRI, N D - RODRÍGUEZ-ITURBE, B. 2006. Mechanisms of Disease: oxidative stress and inflammation in the pathogenesis of hypertension [online]. október 2006. B.m.: Springer Science and Business Media LLC. Dostupné na: doi:10.1038/ncpneph0283
- [6] GAILLARDET, J – VIERIS, J - DUPRÉ, B. 2003. Trace Elements in River Waters [online]. 2003. B.m.: Elsevier. Dostupné na: doi:10.1016/b0-08-043751-6/05165-3

Simultánne stanovenie vitamínu C, B12 a B9 elektrochemickými metódami

Simona Šimeková*, Jana Blaškovičová

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav analytickej chémie, Radlinského 9, 21 37, Bratislava*

*simona.haberoval@stuba.sk

Úvod

Vitamíny sú živiny nevyhnutné pre ľudské zdravie a sú prítomné takmer vo všetkých druhoch potravín. Väčšina ľudí na celom svete používa vitamínové doplnky na zabezpečenie dostatočného príjmu vitamínov, na liečbu alebo prevenciu chorôb. Nedostatok vitamínov môže spôsobiť nepríjemné zdravotné problémy. Podľa ich rozpustnosti sa vitamíny delia do dvoch kategórií: vitamíny rozpustné vo vode a vitamíny rozpustné v tukoch. Medzi vitamíny rozpustné vo vode patrí vitamín C a vitamíny B-komplex: B1, B2, B3, B5, B6, B7, B9 a B12 [2]. Vitamíny rozpustné v tukoch sú vitamín A, D, E a K. Na trhu väčšina doplnkov stravy zvyčajne obsahuje kombináciu vitamínov rozpustných vo vode aj v tukoch a niekedy aj iné zložky. V tomto prípade hovoríme o multivitamínových produktoch. **Výživové doplnky** sú potraviny na doplnenie prirodzenej stravy, ktoré sú koncentrovanými zdrojmi živín, ako sú vitamíny a minerálne látky alebo iných látok s výživovým alebo fyziologickým účinkom, jednotlivo alebo v kombinácii. Výživové doplnky sú uvádzané do obehu v dávkovanej forme, ako sú kapsuly, tablety, tabletky, pilule a iné, vrecúška s práškom, ampulky s tekutinami, fľašky s dávkovačom kvapiek a ostatné podobné formy tekutín a práškov navrhnuté tak, aby ich bolo možné užívať v odmeraných malých jednotkových množstvách [1].

Na zabezpečenie kvality produktov sú potrebné kvantitatívne merania podľa špecifikácie produktu a súladu s predpismi, ako aj na monitorovanie odporúčaného denného príjmu vitamínov. Legislatíva o doplnkoch stravy stanovuje, že množstvo každej jednotlivéj látky s nutričným alebo fyziologickým účinkom musí byť uvedené na obale doplnku stravy [3].

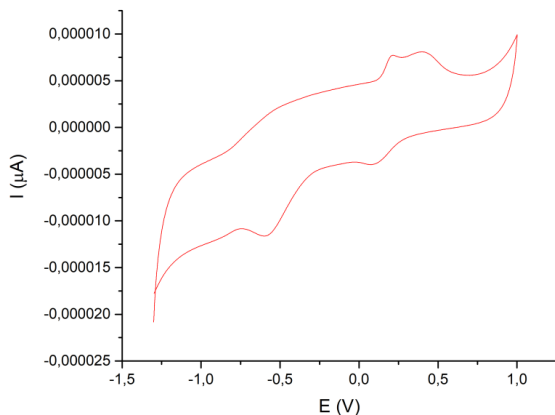
Experimentálna časť

Na štandardizáciu sme použili 0,1M roztoky vitamínu C a vitamínu B12, roztok vitamínu B9 $5,0 \cdot 10^{-4}$ M, ktoré sme následne riedili v pomere 10 μ l:6ml:5ml a zaznamenali sme prúdovú odozvu metódou cyklickej voltampérometrie (CV) pri rozsahu potenciálu -1,3V až 1,0V. Na merania sa použilo trejelektrodové zapojenie (pracovná elektróda zo sklovitého uhlíka GCE, argentochloridová referenčná elektróda Ag/AgCl a pomocná platinová elektróda) a prístroj Autolab od firmy Metrohm. Experimentálne výsledky boli vyhodnotené softwarom Nova 11.

Výsledky a diskusia

Výsledkom práce je optimalizácia parametrov pre elektrochemickú analýzu technikou cyklickej voltampérometrie ako je rýchlosť skenu, rozsah potenciálu, koncentrácie vitamínov v štandardnom zmesnom roztoku. Z experimentálnych výsledkov sa ako optimálne podmienky vybrali: rýchlosť skenu 0,15mV pri rozsahu potenciálov -1,3V až 1,0V. Rozsah potenciálu sme volili tak, aby sme v jednom skene videli prúdovú odozvu pre všetky tri vitamíny. Na optimalizáciu výšky prúdu sme hľadali vhodné riedenie jednotlivých vitamínov. Pre kyslinu askorbovú sme zvolili koncentráciu

$6,662 \cdot 10^{-5}$ M, pre vitamín B12 koncentráciu 0,03997 M a pre vitamín B9 koncentráciu $1,660 \cdot 10^{-4}$ M. (Obr.1)



Obr.1: CV zmesi vitamínov C:B12:B9

Záver

Metódou cyklickej voltampérometrie sa nám podarilo zmerať signály pre všetky tri vitamíny. Pri potenciály 0,20554 V môžeme vidieť oxidačný signál B9, 0,42175V sa nachádza oxidačný signál pre vitamín C a redukčný signál pre B12 vidíme pri 0,10239V.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou VEGA MŠ SR a SAV (projekt č. 1/0017/23).

Literatúra

- [1] Chen, P., & Wolf, W. R. (2007). LC/UV/MS-MRM for the simultaneous determination of water-soluble vitamins in multi-vitamin dietary supplements. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387, 2441-2448.
- [2] Marakova, K., Piešťanský, J., Havranek, E., & Mikuš, P. (2014). Simultaneous analysis of vitamins B in pharmaceuticals and dietary supplements by capillary electrophoresis hyphenated with triple quadrupole mass spectrometry. *Die Pharmazie-An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 69(9), 663-668.
- [3] Blake, C.J. Analytical procedures for water-soluble vitamins in foods and dietary supplements: a review. *Anal Bioanal Chem* **389**, 63–76 (2007). <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1309-9>

Využitie vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie na separáciu a enantioseparáciu vybraných nesteroidne protizápalových liečiv

Paula Lazorová, Katarína Hroboňová

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

xlazorova@stuba.sk

Úvod

Separácia liečiv má široké uplatnenie vo farmaceutickej aj klinickej analýze. Vo forenznnej analýze môžu analytické metódy spájajúce separáciu liečiv a súčasne aj ich enantiomérov pomôcť pri sledovaní spotreby výrobkov a zároveň na základe hodnotenia enantiomérmeho zloženia možno posúdiť legálnosť alebo nelegálnosť výroby [1].

Jednou z techník využívaných na separáciu rôznych látok, vrátane liečiv, ako aj ich enantiomérov, je vysokoúčinnná kvapalinová chromatografia (HPLC). Mnohé látky zo skupiny nesteroidne protizápalových liečiv (NSAID; využívané pri zmiernení príznakov bolesti hlavy, prechladnutia, chrípky a pri iných príčinách dlhodobej bolesti) ako napr. ketoprofén, fenoprofén, ibuprofén a flurbiprofén sú chirálne vďaka prítomnosti chirálneho uhlíka v molekule. Niektoré sú voľne dostupné v lekárni, iné na lekárske predpis [2].

Na HPLC separáciu zmesi týchto látok je vhodný separačný systém s obrátenými fázami a na separáciu enantiomérov bolo publikovaných niekoľko metód s použitím chirálnych stacionárnych fáz na báze polysacharidov [3-4]. Spojenie achirálného a chirálneho systému umožňuje simultánnu separáciu zmesi látok a následne ich enantioseparáciu.

Práca je zameraná na nájdenie vhodných podmienok pre achirálnu a chirálnu HPLC separáciu vybraných NSAID. Pozornosť sa venovala kompatibilitate mobilných fáz v jednotlivých systémoch pre možnosť následného on-line spojenia.

Experimentálna časť

HPLC zariadenie (Agilent, seria 1200) použité na separáciu pozostávalo z vysokotlakového čerpadla, odplyňovača mobilnej fázy, manuálneho dávkovacieho ventilu Rheodyne a detektora s diódovým poľom. Pre achirálnu separáciu sa testovali kolóny Symmetry Shield™ C18 (3,9 × 150 mm, 5 µm; kolóna A), Symmetry®C18 (4,6 × 75 mm, 3,5 µm; kolóna B), Kinetex®Biphenyl 100 Å (4,6 × 100 mm, 5 µm; kolóna C) a NUCLEODUR Phenyl-Hexyl (4 × 250 mm, 5 µm; kolóna D). Mobilnú fázou tvorila zmes metanol / 0,1 % trietylaminacetát, pH= 4,1 (TEAA) v rôznych pomeroch (30 - 65 % obj. metanolu). Prietok mobilnej fázy bol 0,5 ml.min⁻¹ alebo 0,7 ml.min⁻¹; teplota kolóny 25 °C alebo 10 °C; dávkovaný objem 20 µl a UV detekcia 230 nm, 250 nm a 270 nm. Separácia na kolóne B sa uskutočnila aj za podmienok programovanej zmeny zloženia mobilnej fázy so zmenou koncentrácie metanolu v rozsahu 50 až 65 % za časový interval 30 minút. Separácia enantiomérov sa uskutočnila na kolóne Chirobiotic T (4 × 250 mm, 5 µm; kolóna E) s mobilnou fázou metanol / 0,1 % TEAA, pH= 4,1 (testované pomery 30/70, 40/60, 50/50; v/v). Prietok mobilnej fázy bol 0,7 ml.min⁻¹; teplota kolóny 25 °C alebo 10 °C; dávkovaný objem 20 µl. Chromatogramy sa snímali pri vlnových dĺžkach 230 nm, 250 nm a 270 nm.

Výsledky práce a diskusia

V prvej fáze práce sa hľadali vhodné separačné podmienky pre samostatné separačné systémy s cieľom separovať skupinu NSAD (achirálna HPLC v RP systéme) a ich enantiomérov (chirálna HPLC s teikoplanínom ako chirálnym selektorom stacionárnej fázy). Zloženie mobilnej fázy sa volilo tak, aby obsahovalo rovnaké zložky, prípadne aj pomer pre následné on-line spojenie kolón pre achirálnu-chirálnu HPLC.

Na achirálnu HPLC separáciu sa testovalo niekoľko typov stacionárnych fáz s rôznou selektivitou (C18, bifenyl, fenyl-hexyl), izokratické a gradientové podmienky elúcie. Účinná separácia látok sa dosiahla pre stacionárnu fázu Symmetry®C18 s gradientovou elúciou, kedy čas analýzy bol 34 minút a $R_{ij} = 3,5-18,3$. Vyhovujúca bola aj izokratická elúcia so zložením mobilnej fázy metanol/0,1 % TEAA pH= 4,1 v pomere 60/40 (čas analýzy 40 minút, $R_{ij} = 1,9 - 5,7$) a 65/35 (25 minút, $R_{ij} = 1,5 - 4,8$) (v/v).

Na chirálnej stacionárnej fáze sa čiastočne rozseparovali enantioméry ibuprofenu a flurbiprofenu ($R_{ij} \sim 0,60$; mobilná fáza metanol/0,1% TEAA pH= 4,1, 30/70 v/v, 25°C). Znížením teploty kolóny na 10°C sa účinnosť enantioseparácie mierne zvýšila a separácia enantiomérov sa dosiahla aj pre ketoprofén. Hodnoty rozlíšenia však boli menšie ako 1.

V druhej fáze práce bolo snahou uskutočniť separáciu látok a enantiomérov v spojenom achirálnu-chirálnom kolónovom systéme. Testovalo sa niekoľko kombinácií kolón v on-line systéme a dosiahli sa nasledujúce výsledky:

I) kombinácia kolón A – E, teplota kolón 10 °C, mobilná fáza s pomerom zložiek 65/35 (v/v), prietok 0,7 ml.min⁻¹: nedosiahla sa separácia enantiomérov na chirálnej kolóne pravdepodobne z dôvodu nevhodnej jednotnej mobilnej fázy pre oba separačné systémy,

II) kombinácia kolón B (25 °C) - E (10 °C), mobilná fáza s pomerom zložiek 65/35 (v/v) a prietok 0,4 ml.min⁻¹ pre kolónu B, mobilná fáza s pomerom zložiek 30/70 (v/v) a prietok 0,87 ml.min⁻¹ pre kolónu E: k separácii na achirálnnej kolóne došlo, no na chirálnej kolóne nie. Zóny eluovaných látok boli významne rozmyté, čo malo pravdepodobne dopad aj na účinnosť enantioseparácie.

Záver

Výsledky práce ukázali, že aj keď v samostatných separačných systémoch (RP s gradientovou elúciou pre achirálnu HPLC a teikoplanínovou stacionárnou fázou pre chirálnu HPLC) je dosiahnutá separácia/enantioseparácia, on-line spojenie oboch systémov si vyžaduje ešte ďalšie štúdium. Ako dôležitý aspekt sa ukazuje pomer zložiek mobilnej fázy. Riešením by mohlo byť aj použitie achirálnu-chirálnnej HPLC s prevedením „heart-cutting“.

PodĎakovanie

Práca bola finančne podporená grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (grant č. VEGA 1/0156/20).

Literatúra

- [1] Riberto, C.; Santos, C.; Goncalves, V.; Ramos, A.; Afonso, C.; Tiritan, M.E. *Molecules*. **2018**, 23, 1-36.
- [2] Bindu, S.; Mazumder, S.; Bandyopadhyay, U. *Biochem. Pharmacol.* **2020**, 180, 1-2.
- [3] Li, M.; Liang, X.; Jianf, Z. *Microchem. J.* **2019**, 106, 2-8.
- [4] Camilo, K., Foley J.P. *Chromatographia* **2021**, 84, 371-379.

Stanovení obsahu síry v metalurgických struskách pomocí spalovací analýzy a rentgenové fluorescenční analýzy

Bc. Klára Kursová

*Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově-technologická (FMT),
17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika*

klara.kursova@seznam.cz

Úvod

Metalurgické strusky jsou vedlejším produktem metalurgických procesů a důležitou surovinou ve stavebním průmyslu, zemědělství nebo při stavbě silnic. Jejich využití závisí hlavně na chemické složení.

Síra je nežádoucím prvkem ve většině metalurgických produktů. Již při velmi nízkém obsahu se dostává do oceli z ocelářských surovin, kde negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti oceli a je příčinou křehkosti při vysokých teplotách. Síra je odstraňována procesem rafinace a přechází do strusky. Při výrobě surového železa je síra také nežádoucí složkou. Pomocí strusky dochází k odstranění příměsí síry neboli odsíření [1–3].

Struska pocházející z metalurgických procesů má různorodé složení, ale převážně se skládá z oxidů kovů alkalických zemin a vedlejších složek. Obsah síry se pohybuje v rozmezí 0,05 % až 1,5 % ve všech typech metalurgických strusek [4, 5].

Práce si klade za cíl ověřit metody vhodné pro stanovení obsahu síry v ocelářských a vysokopecních struskách.

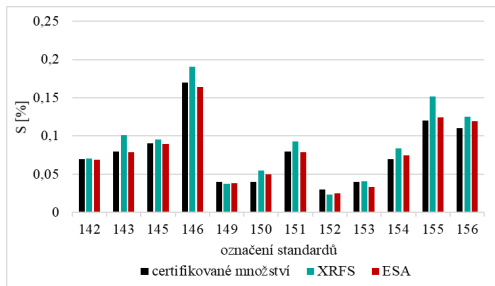
Experimentální část

Pro ověření metodiky stanovení obsahu síry bylo zvoleno 12 komerčně prodávaných standardů strusek a pro porovnání dvou metod stanovení síry 45 vzorků 5ti druhů strusek. Strusky byly pomlety na zrnitost $<0,1$ mm. Pro zjištění hmotnostní koncentrace síry a uhlíku byla použita elementární spalovací analýza a pro celkové chemické složení rentgenová fluorescenční spektroskopie.

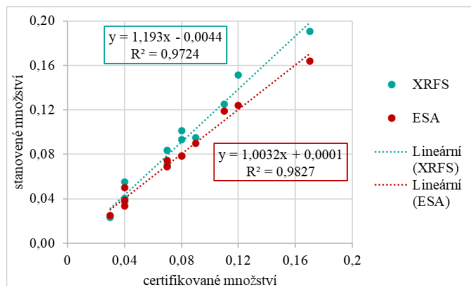
Výsledky a diskuse

Na následujících obrázcích (Obrázek 1 a Obrázek 2) je grafické srovnání a párové porovnání zjištěného množství síry ve standardech dvěma uvedenými metodami s certifikovaným množstvím. K vyhodnocení byl využit software QC-Expert (modul „Porovnání dvou výběrů – párový test“) a MS Excel.

Ve sloupcovém grafu (viz. Obrázek 1) jsou patrné rozdíly mezi naměřenými hodnotami oběma metodami a certifikovaným množstvím síry ve standardech. Na následujícím grafu (viz. Obrázek 2) jsou odchylky identifikované pomocí metody lineární regrese, která opět porovnává naměřené hodnoty s certifikovanými. Na základě rovnice regresní přímky a korelačního koeficientu lze usoudit, že metoda ESA poskytuje správnější výsledky.



Obrázek 1 Porovnání stanoveného množství síry s certifikovaným



Obrázek 2 Lineární regrese – stanovení S ve standardech oběma metodami

Závěr

Hlavním cílem práce bylo ověřit dvě metody používané ke stanovení obsahu síry v metalurgických struskách. Statistické metody byly použity k prokázání toho, že elementární spalovací analýza poskytuje přesnější výsledky než rentgenová fluorescenční spektroskopie, a proto je vhodnější metodou pro stanovení obsahu síry v metalurgických struskách.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl s podporou projektu spolufinancovaného Evropským fondem pro regionální rozvoj v rámci Operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělání pod záštitou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy, reg. číslo projektu CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008426.

Literatura

- [1] CHEN, Shu Hao, Xin Hua WANG, Xiao Fei HE, Wan Jun WANG a Min JIANG. Industrial Application of Desulfurization Using Low Basicity Refining Slag in Tire Cord Steel. *Journal of Iron and Steel Research, International* [online]. 2013, 20(1), 26–33. ISSN 1006-706X. Dostupné z: doi:10.1016/S1006-706X(13)60040-0
- [2] RICHTER, Tomáš. *Svařování rotorových materiálů* [online]. B.m., 2012. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/6101/final-thesis.pdf?sequence=6&isAllowed=y>
- [3] LU, L., S. DEVASAHAYAM a V. SAHAJWALLA. Evaluation of coal for metallurgical applications. In: Dave OSBORNE, ed. *The Coal Handbook: Towards Cleaner Production* [online]. B.m.: Woodhead Publishing, 2013 [vid. 2022-04-29], s. 352–386. ISBN 978-1-78242-116-0. Dostupné z: doi:10.1533/9781782421177.3.352
- [4] Struska. *Multimediaexpo.cz* [online]. 10. listopad 2013 [vid. 2022-03-13]. Dostupné z: <http://www.multimediaexpo.cz/mmecz/index.php/Struska>
- [5] HANZÁLEK, Michal. *Mechanické vlastnosti cementových malt s příměsí mikromleté strusky*. Praha, 2017. České vysoké učení technické v Praze.

Stanovenie kyseliny mliečnej v kozmetických výrobkoch využitím hydrofilnej interakčnej chromatografie

Tamara Čmíková^a, Katarína Hroboňová^a

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

tamaracmikova@gmail.com

Úvod

Kyselina mliečna (najjednoduchšia α -hydroxykarboxylová kyselina) má široké uplatnenie v kozmetickom, chemickom, potravinárskom a farmaceutickom priemysle. Do kozmetických výrobkoch, napr. vlasové vody a kondicionéry, hydratačné krémy, výrobky proti akné, a iné sa pridáva kvôli svojim hydratačným účinkom a schopnosti odbúravať nahromadené mŕtve kožné bunky [1]. Na stanovenie kyseliny mliečnej sa využíva vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (HPLC). Aj keď je HPLC na obrátených fázach (RP) často využívaná, jej nevýhodou je, že veľmi polárne a hydrofilné zlúčeniny nie sú dostatočne zadržiavané a eluujú s krátkym elučným časom. Popri RP separačnému mechanizmu jej vhodnou alternatívou pre separáciu kyseliny mliečnej aj HILIC (chromatografia s hydrofilnými interakciami). Na separáciu sa najčastejšie využívajú stacionárne fázy ako napr. oxid kremičitý modifikovaný amidovými funkčnými skupinami alebo polymérmi na základe poly(hydroxyethylu), poly(sulfoethylu) a zwitteriónové sulfoalkylbetainové adsorbenty. Mobilnou fázou sú zmesi s vysokým podielom organických rozpúšťadiel (napr. acetonitril) vo vode [2].

Cieľom práce bolo nájsť vhodné podmienky pre separáciu kyseliny mliečnej v HILIC separačnom móde a aplikovať ich pre analýzu vzoriek kozmetických výrobkov.

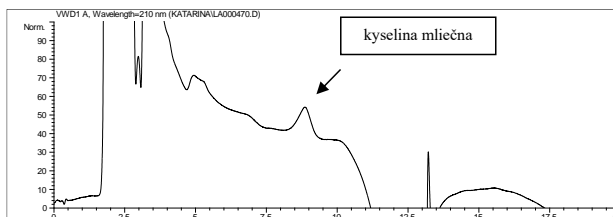
Experimentálna časť

Na separáciu bol použitý kvapalinový chromatograf, ktorý pozostával z vákuového odplynovača mobilnej fázy, vysokotlakového čerpadla, manuálneho dávkovača s dávkovacou slučkou s objemom 20 μ l a spektrofotometrický detektor s nastaviteľnou vlnovou dĺžkou. Na separáciu bola použitá chromatografická kolóna NUCLEODUR HILIC (125 \times 4 mm, 5 μ m). Na separáciu boli testované dve varianty mobilných fáz: I. zmes acetonitrilu a deionizovanej vody v pomeroch 20/80 – 80/20 (v/v); II. zmes acetonitrilu a octanu amónneho (20 a 100 mmol/l; pH 3-8). Prietok mobilnej fázy bol 0,6 ml.min⁻¹, dávkovaný objem bol 20 μ l a teplota kolóny 25 °C. Chromatogramy sa snímali pri vlnovej dĺžke 210 nm.

Výsledky a diskusia

V práci sa testovali rôzne typy mobilných fáz s cieľom dosiahnuť separáciu kyseliny mliečnej použitím HILIC na kolóne so zwitteriónovou modifikáciou (amóniové skupiny a sulfónové skupiny). Prešetril sa vplyv koncentrácie organického modifikátora (acetonitrilu) a soli (octan amónny) v mobilnej fáze, pH mobilnej fázy, na hodnoty elučných charakteristík kyseliny mliečnej a separačnej účinnosti. Vhodné zloženie mobilnej fázy bolo acetonitril-100 mmol/l octan amónny (85/15, v/v) pri pH 8. Pre navrhnutú metódu sa zistil lineárny koncentračný rozsah 0,5-5,0 mg/ml ($R^2 = 0,9985$), medza detekcie 0,14 mg/ml a medza stanovenia 0,46 mg/ml. Vhodnosť navrhnutých separačných

podmienok sa testovala analýzou vzoriek sprejov na vlasy, u ktorých výrobca uvádza ako jednu zo zložiek kyselinu mliečnu. Kvalitatívna analýza sa uskutočnila na základe porovnania chromatografických charakteristík (retenčných faktorov) zložiek vzoriek a referenčnej látky. Z porovnania vyplynulo, že v testovaných vzorkách bola detegovaná kyselina mliečna (Obr. 1). Metódou kalibračnej krivky sa zistila koncentrácie kyseliny mliečnej v intervale 0,57 - 1,61 mg/ml.



Obr. 1. Chromatogram HILIC separácie kozmetického výrobku

Záver

V práci sa zistilo zloženie mobilnej fázy pre separáciu kyseliny mliečnej pomocou HPLC v HILIC móde na kolóne so zwitteriónovou modifikáciou. Navrhnuté separačné podmienky boli vhodné na analýzu vzoriek vlasových výrobkov a môžu byť použité aj na analýzu iných vzoriek s obsahom kyseliny mliečnej, prípadne po modifikácii metódy, aj ďalších organických kyselín (napr. kyselina maslová, sorbová, askorbová, citrónová, fumarová, jantárová, šťavelová).

PodĎakovanie

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

Literatúra

- [1] Abd Alsaheb, R.A.; Aladdin, A.; Othman, N.Z.; Abd Maled, R.; Leng, O.M.; Aziz, R.; El Enshasy, H.A. J. Chem. Pharm. Res. **2015**, 7(10), 729-735.
- [2] Grumbach, E. S.; Fountain, K. J. Comprehensive guide to HILIC: Hydrophilic interaction chromatography; Waters Corporation, **2010**.

Voľba vhodných extrakčných parametrov pre izoláciu reziduí pesticídov z pôdy pomocou ASE – DLLME

**Fruzsina Anna Fehér, Frederik Pasti, Nicolette Viktorová, Agneša Szarka,
Svetlana Hrouzková**

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

xfeger@stuba.sk

Úvod

Náhly nárast populácie a rozsiahly rozvoj v rôznych priemyselných oblastiach majú priamy vplyv na kvalitu životného prostredia. Kontaminácia spôsobená antropogenickou činnosťou je globálnou výzvou a priťahuje pozornosť výskumu zaujímať sa o udržanie bezpečnosti životného prostredia. Organické kontaminujúce látky uvoľnené do životného prostredia v dôsledku aktivity ľudí môžu viesť k závažným problémom na celom svete.

Zo všetkých polutantov, ktoré sa v životnom prostredí môžu vyskytovať a spôsobovať problémy, predstavujú pesticídy veľkú a významnú skupinu, ktorú je potrebné sledovať a monitorovať. Pesticídy sú súčasťou produktov na ochranu plodín, ktorých aplikácia slúži napr. na dosiahnutie bohatšej úrody a kontrolu škodcov. Priaznivé účinky pesticídov výrazne prevyšujú ich zdravotné riziká pre človeka a iné živé organizmy [1]. Snaha znížiť a minimalizovať negatíva, ktoré pesticídy prinášajú, ukladá bezprostrednú potrebu neustáleho rozvoja výskumu v oblasti analytickej chémie a štúdia vzájomných vplyvov a parametrov ovplyvňujúcich účinnosť a presnosť už existujúcich metód [2].

Pôda, v ktorej niektoré pesticídy dlhodobo zotrávajú patrí medzi tuhé a komplexné vzorky. Výskyt pesticídov v pôde je na nízkych koncentračných hladinách, čo jednoznačne indikuje, že analýza týchto vzoriek je úzko spojená s úpravou vzoriek pomocou rôznych extrakčných metód [3]. Podstatou práce je optimalizácia parametrov majúcej priamy i nepriamy vplyv na extrakciu pesticídov z pôdy pomocou kombinácie techník urýchlenej extrakcie rozpúšťadlom (ASE) a disperznej mikroextrakcie kvapalina-kvapalina (DLLME).

Experimentálna časť

Na úpravu vzorky boli použité dve extrakčné techniky. Na izoláciu analytov z tuhej vzorky pôdy slúžila ASE využívaním acetonitrilu ako extrakčného rozpúšťadla. Zakoncentrovací krok sa uskutočnil pomocou DLLME, počas ktorého sa testovali rôzne typy extrakčných rozpúšťadiel – tetrachlóretán, tetrachlórmétán, chloroform, chlórbenzén a toluén.

Na analýzu extraktov sa používal plynový chromatograf 6890N (Agilent Technologies, USA) vybavený split-splitless dávkovačom. Separácia analytov sa uskutočnila na kapilárnej kolóne s rozmermi: 15 m x 0,15 mm I.D. x 0,15 µm. Zloženie stacionárnej fázy bolo 5% difenylu a 95% dimetylsiloxánu. Detekcia analytov sa uskutočnila kvadрупólovým hmotnostno-spektrometrickým detektorom (MS) (Agilent Technologies, USA).

Výsledky a diskusia

Výskum sa zaoberal voľbou vhodných extrakčných parametrov na izoláciu pesticídov pomocou kombinovanej techniky ASE-DLLME zo vzorky pôdy. Boli testované rôzne typy extrakčných rozpúšťadiel na zakoncentrovanie analytov v ASE extrakte pomocou DLLME. Pre každé testované rozpúšťadlo bola modifikovaná GC-MS metóda v móde SIM a pri výbere vhodného rozpúšťadla sa porovnávali výťažnosti pesticídov. Z piatich skúmaných extrakčných rozpúšťadiel sa toluén ako jediné nechlórované rozpúšťadlo po extrakcii nachádzal nad vodnou fázou, čo skomplikovalo odoberanie extraktu a následne viedlo k nízkym výťažnostiam. Ako najvhodnejšie rozpúšťadlá na základe získaných hodnôt výťažností sa ukázali byť chloroform a chlórbenzén. V ďalšom kroku sa testovali tieto dve rozpúšťadlá a sledoval sa vplyv objemu extrakčného rozpúšťadla na účinnosť extrakcie. Porovnaním výťažností sa zistilo, že vhodný objem a typ rozpúšťadla je 90 µl chloroformu. Ďalším optimalizovaným parametrom bol objem prídavku vody. Testovali sa objemy 1, 2, 3 a 4 ml. Medzi optimalizované parametre patrí aj typ a čas miešania trojzložkového systému v priebehu DLLME extrakcie.

Záver

V rámci výskumu sa realizovala optimalizácia parametrov majúci priamy i nepriamy vplyv na priebeh druhého extrakčného kroku, t.j. DLLME extrakcie. Medzi doteraz optimalizované parametre zaradujeme nasledovné: typ a objem extrakčného rozpúšťadla, objem vodnej fázy a typ a čas kroku miešania počas extrakcie. Na dosiahnutie optimálnych výťažností pre čím viacej skúmaných analytov je potrebné naďalej pokračovať v optimalizácii zatiaľ neskúmaných parametrov, aby sme mohli následne validovať vyvinutú metódu.

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. Táto práca bola podporená Programom na podporu mladých výskumníkov STU.

Literatúra

- [1] Singh, N. S.; Sharma, R.; Parween, T.; Patanjali, P. K. In: Oves, M.; Zain Khan, M.; Ismail, M. I. I. Modern Age Environmental Problems and their Remediation. **2018**.
- [2] Hrouzková, S.; Matisová, E. Pesticides - Strategies for Pesticides Analysis. **2011**, 131-132.
- [3] Primel, E. G.; Caldas, S. S.; Marube, L. C.; Escarrone, A. L. V. Trends Environ. Anal. Chem. **2017**, 14, 1-3.

Využitie duálneho detektoru pri stanovení nitro látok

Andrej Vikartovský, Martin Baroch, Hana Dejmková

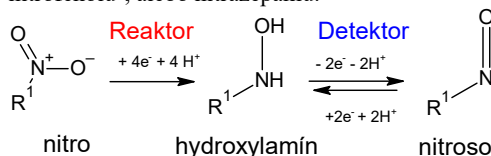
Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, Praha 2, Česká republika

vikartoa@natur.cuni.cz

Úvod

Duálny detektor sa skladá z dvoch pracovných elektród, kde jedna pracovná elektróda nazvaná generátor poskytuje prvú elektrochemickú reakciu analytu a druhá elektróda nazvaná detektor poskytuje elektrochemickú reakciu s produktami generačnej elektródy. Vhodná kombinácia elektrochemických reakcií a detekčného potenciálu môže eliminovať niektoré interferencie, ktoré by znižovali citlivosť merania.²

Pri elektrochemickom stanovení látok s nitro skupinou za pomoci duálnych detektorov sa využíva redukcia nitro skupiny na hydroxylamín a následná oxidácia na nitroso skupinu, ako je zobrazené na obrázku 1.^{1,2} Mechanizmus reakcie druhej detekčnej elektródy však nie je jednoznačný a detekčná elektróda môže byť nastavená aj v redukčnom móde za medzi produktu vody. Tento mechanizmus sa uplatňoval pri stanovení p-nitrofenolu³, alebo nitrazepamu.⁴



Obrázok 1: Teoretický reakčný mechanizmus pre nitro skupiny pri elektrochemickej redukcii a následnej oxidácii.¹

V tejto práci je testovaný duálny detektor v prietokovom usporiadaní pre nitrobenzén a dinitrofenol, kde generačná elektróda je tvorená z uhlíkovej plsti a detekčná elektróda zo skleného uhlíku. Funkčnosť detektoru v prietokovom usporiadaní bola najprv testovaná pri oxidácii hexakynoželezitanu draselného na generačnej elektróde a následnej späťnej redukcii hexakynoželezitanu draselného na detekčnej elektróde. Elektrochemické reakcie hexakynoželezitanu draselného, nitrobenzénu a dinitrofenolu na generačné a detekčné elektróde boli overované pomocou cyklickej voltametrie.

Experimentálna časť

Funkčnosť duálnych elektród v prietoku bola testovaná prietokovou injekčnou analýzou na zostave Agilent Infinity 1260 II s prietokom 1 ml min⁻¹. Pre elektrochemickú detekciu bola do prepadovej meracej cely upevnená generačná elektróda z uhlíkovej plsti (Karbotechnik, ČR) do ktorej ústila kapilára s mobilnou fázou; oproti odtoku z tejto elektródy bola umiestnená detekčná elektróda zo skleného uhlíku (Metrohm). V meracej cele sa rovnako nachádzala referenčná argentochloridová (3M KCl) a pomocná platínová elektróda (obe Monokrystaly Turnov, ČR). Cyklická voltametria bola meraná na tej istej zostave elektród zvlášť pre elektródu z uhlíkovej plsti a pre sklený uhlík. Potenciál pracovnej elektródy bol vzťahnutý oproti referenčnej elektróde. Meranými roztokmi boli

nitrobenzén, dinitrofenol (obe p.a., Fluka) a hexakynoželeznan draselný (Lachema, ČR) o koncentracii 1×10^{-3} mol dm⁻³ pri voltametrových meraniach a o koncentracii 1×10^{-4} mol dm⁻³ pri prietokových meraniach. Základným elektrolytom pre nitrozlučiny bol Brittonov-Robinsonov tlmivý roztok o koncentracii 0,05 mol dm⁻³ o pH 5,0 a v prípade hexakynoželeznanu draselného 0,01 M roztok KCl (všetko p.a., Penta, ČR).

Výsledky a diskusia

Za účelom overenia elektrochemického správania elektródy z uhlíkovej plsti a skleného uhlíku pri oxidačno-redukčných reakciách hexakynoželeznanu draselného, nitrobenzénu a dinitrofenolu bola pre každú elektródu zvlášť prevedená cyklická voltametria. V prípade cyklických voltamogramov pre elektródu z uhlíkovej plsti bola pozorovaná menej reverzibilná oxidačno-redukčná reakcia hexakynoželeznanu oproti sklenému uhlíku, čo je pravdepodobne spôsobené nerovnomerne rozloženým elektrickým potenciálom v uhlíkovej plsti. Tento jav sa opakoval pri všetkých cyklických voltamogramoch. V prípade nitrobenzénu a dinitrofenolu bolo možné pozorovať iba oxidačnú a redukčnú vlnu pri reakcii z hydroxylamínu na nitroso skupinu a opačne. Redukcia nitro skupiny na hydroxylamín bola pozorovaná len ako pokles prúdu oproti pozadiu. Cyklické voltamogramy merané na sklenom uhlíku ukazovali oproti uhlíkovej plsti aj jednu redukčnú vlnu v prípade nitrobenzénu a dve redukčné vlny v prípade dinitrofenolu zodpovedajúce za redukciu nitro skupiny na hydroxylamín.

Pri testovaní duálneho detektoru v prietoku pre hexakynoželeznan draselný bol najprv optimalizovaný potenciál generačnej elektródy a následne optimalizovaný potenciál detekčnej elektródy pri optimálnom potenciáli generačnej elektródy. V optimálnych podmienkach 0,9 V pre generačnú a -0,7 V pre detekčnú elektródu bola efektivita generačnej elektródy 100 % a detekčnej 5 %. Pre roztok nitrobenzénu bol testovaný vplyv vloženého elektrického potenciálu na generačnú a detekčnú elektródu, pH mobilnej fázy a prietoku. So zvyšujúcim sa pH sa posúvala maximálna efektivita generačnej elektródy pri redukcii do zápornejších potenciálov a naopak pri detekčnej elektróde pri oxidácii bola maximálna efektivita posunutá do kladnejších potenciálov so znižujúcim sa pH. Maximálna efektivita generačnej elektródy v prietoku 1 ml min⁻¹ pri redukcii nitro skupiny sa pohybovala okolo 11 % a pre detekčnú elektródu pri oxidácii produktov generačnej elektródy okolo 14 %.

Záver

V tejto práci bolo porovnané elektrochemické správanie elektródy z uhlíkovej plsti a skleného uhlíku pri oxidačno-redukčných reakciách hexakynoželeznanu draselného, nitrobenzénu a dinitrofenolu. Následne bola s týmito analytmi overená funkčnosť duálneho detektoru v prietoku pomocou prietokovej injekčnej analýzy. Duálny detektor preukázal funkčnosť pre stanovenie látok s nitro skupinou.

PodĎakovanie

Táto práca bola finančne podporená Grantovou agentúrou ČR (projekt 23-05688S).

Literatúra

- (1) M. Balasingam, J. D. Becker, P. Guerrero-Almaraz, H. Sun, M. D. Koppang. *Electroanalysis* **2022**, 34, 1854.
- (2) Sodem, R. S.; Akerkar, S. A.; Fiala, E. S. *Anal. Biochem.* **2000**, 280 (2), 278–285.
- (3) Honeychurch, K. and Hart, J. *Electroanalysis*. **2007**, 19, 2176–2184.
- (4) Honeychurch, K.C., Hart, J.P. *J. Solid State Electrochem* **2008**, 12, 1317–1324

Príprava molekulárne potlačeného polyméru a jeho magnetickej formy pre využitie v extrakčných technikách

Barbora Kučíková, Andrea Špačková, Katarína Hroboňová

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav analytickej chémie, Radlinského 9, 312 37, Bratislava*

xkucikovab@stuba.sk

Úvod

Extrakcia tuhou fázou sa využíva v rôznych oblastiach chemickej analýzy, napr. environmentálna, klinická, potravinárska analýza a iné, kde čistenie a zakoncentrovanie analytu/analytov sú dôležitými krokmi v analytickom postupe [1]. Molekulárne potlačené polyméry (MIP- molecularly imprinted polymer) sú syntetické polymérne materiály používané ako sorbenty, ktoré umožňujú navyše aj selektívnu extrakciu cieľového analytu. Toto je dôležité najmä vtedy, keď je vzorka komplexná a prípadné nečistoty by mohli interferovať a tým ovplyvňovať kvantifikáciu analytu [2,3].

Práca bola zameraná na prípravu MIP sorbentov dvoma syntetickými postupmi, blokovou polymerizáciou ako najjednoduchšieho spôsobu prípravy a vo forme vrstvy na povrchu nosiča. Sorbenty sa použili pri extrakcii tuhou fázou (SPE- solid phase extraction) v kolónke a pri magnetickej SPE za účelom pripraviť vzorky rôznej konzistencie (vlasové vody, telové mlieka, krémy,...) na analýzu pomocou HPLC. Využitelnosť sorbentov sa zhodnotila na základe účinnosti extrakcie, časovej náročnosti postupov a ekologickejšnosti.

Experimentálna časť

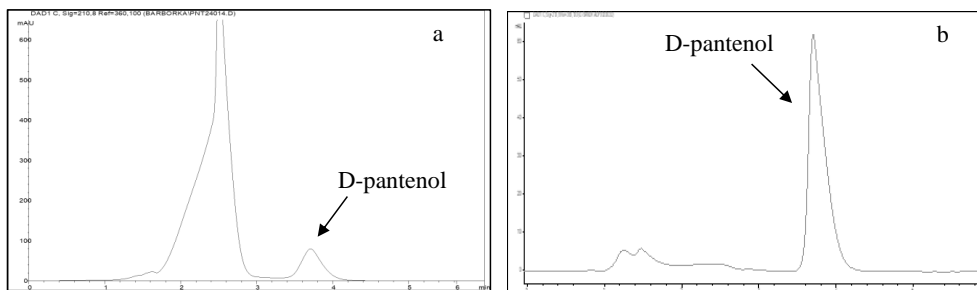
MIP sorbenty sa pripravili blokovou polymerizáciou (60 °C, 24 h) a polymerizáciou na povrchu magnetických nanočastíc (60 °C, 24 h). Polymerizačná zmes sa skladala z templátu (D-pantenol), z funkčného monoméru (kyselina metakrylová, akrylamid alebo 4-vinylpyridín), z porogénneho rozpúšťadla (metanol), zo sieťovacieho činidla (etylénglykoldimetakrylát) a z iniciátora polymerizácie (azoizobutyronitril). Templát sa z dutín polyméru vymyl extrakčným činidlom metanol : kyselina octová (9:1, v/v) Soxhletovou extrakciou (24 h). Rovnakým postupom sa k potlačeným polymérom pripravili aj ich nepotlačené formy (NIP- non-imprinted polymer), teda bez prítomnosti templátu. Na stanovenie D-pantenolu v extraktach sa využila HPLC so spektrofotometrickou detekciou ($\lambda = 210$ nm). Ako stacionárna fáza sa použila kolóna Nucleosil 100-5 C18 (4,6 x 125 mm, 5 μ m) a ako mobilná fáza zmes voda : acetonitril (90:10, v/v).

Výsledky a diskusia

Pripravilo sa šesť polymérov blokovou polymerizáciou (MIP) a šesť polymérov polymerizáciou na povrchu magnetických nanočastíc (MMIP). Okrem magnetického polyméru s akrylamidom ako monomérom sa ďalej testovali a charakterizovali všetky ostatné pripravené polyméry. Polyméry sa testovali z hľadiska adsorpčnej kinetiky (15-200 min, $c = 0,5$ mg/ml) a napučievania v rôznych rozpúšťadlách (voda, metanol, etanol). Z výsledkov testovania vyplynulo, že pre obe formy molekulárne potlačených polymérov je najvhodnejšie zloženie polymerizačnej zmesi 4-vinylpyridín, metanol, etylénglykoldimetakrylát a azoizobutyronitril a použili sa ako sorbenty pre extrakciu tuhou

fázou, MIP pre SPE v kolónke a MMIP pri extrakcii vsádzkovým spôsobom s oddeľovaním fáz pomocou externého magnetu. Výťažnosti extrakcie, 82,3 % (RSD < 4,1 %) pre MIP a 85,8 % (RSD < 5,0 %) pre MMIP, sa porovnali aj s komerčnými sorbentami aplikovanými pre SPE v kolónke. MIP mal porovnateľnú výťažnosť ako sorbent typu -NH₂ alebo vyššiu (v porovnaní s C18 typmi). Pre oba polyméry sa sledovala opakovateľnosť použitia a po piatych použitíach sa výťažnosti výrazne nemenili (RSD < 3,6 %).

Navrhnutá metóda pre stanovenie D-pantenolu v reálnych vzorkách bola čiastočne validovaná pomocou parametrov LOD (1,7 µg/ml), LOQ (5,6 µg/ml), linearita v koncentračnom rozsahu 0,01 – 1 mg/ml ($R^2 = 0,9989$). MIP-SPE/HPLC-DAD a MMIP-SPE/HPLC-DAD sa aplikovali pri analýze kozmetických vzoriek (Obr. 1) a tiež sa porovnali z rozličných hľadísk ako napr. časová náročnosť, spotreba rozpúšťadiel, výťažnosť či ekologickosť.



Obr. 1 Chromatografické záznamy separácie vzorky micelárnej vody po extrakcii na MIP (a) a MMIP (b)

Záver

Laboratórne pripravené polyméry sa ukázali ako vhodné sorbenty pre extrakciu sledovaného analytu z reálnych vzoriek a výsledky ukázali dobré uplatnenie v extrakčných technikách. Navrhnuté metódy s oboma sorbentmi sú ekologicky prijateľné, avšak magnetická forma aj napriek vyššiemu času pri extrakcii mala vyššie výťažnosti a použilo sa menšie množstvo rozpúšťadiel.

Podakovanie

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

Literatúra

- [1] Buszewski, B.; Szultka, M. Crit. Rev. Anal. Chem. **2012**, 42 (3), 198-213.
- [2] Dong, Ch., Shi, H., Han, Y., Yang, Y., Wang, R., Men, J. Eur. Polym. J. **2021**, 145, 110231.
- [3] Turiel, E., Esteban A. M. **2020**, Molecularly imprinted polymers. Solid-Phase Extraction, 215-233.

Vývoj zelených analytických postupov pre spektrofotometrické stanovenie ortuti

Andrea Gajdošová, Jana Šandrejová

*Katedra analytickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta,
Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice*

andrea.gajdosova@student.upjs.sk

Úvod

Pri vývoji analytických metód je nutnosť dbať na ochranu životného prostredia. Takmer každá nová navrhovaná metóda zahŕňa prvok vyhovujúci aspoň jednému z princípov zelenej analytickej chémie. Najčastejšie sú to miniaturizácia a automatizácia metód; s tým súvisiaci nižší objem použitých činidiel a vyprodukovaného odpadu, nižšia spotreba energie a prevádzkové náklady.

Medzi také metódy patrí sekvenčná injekčná analýza (Sequential Injection Analysis – SIA). Veľkou výhodou SIA je možnosť analýzy väčšieho množstva vzoriek za relatívne krátky čas za súbežnej nízkej spotreby tak činidiel ako aj samotnej vzorky. Celý proces analýzy beží v uzavretom systéme. Prístroj pre SIA je riadený softvérom, ktorý po naprogramovaní riadi celú analýzu s minimálnym zásahom operátora [1].

Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (Cloud Point Extraction – CPE) je zelená alternatíva extrakčných postupov. Využíva povrchovo aktívnu látku namiesto organického rozpúšťadla ako extraktantu. Pri dodržaní extrakčného postupu sa vytvorí tzv. surfaktantom obohatená fáza (SRP). Základnou charakteristikou CPE je vysoký prekoncentračný faktor [2].

Cieľom práce bolo vypracovanie a porovnanie nových postupov, so zreteľom na princípy zelenej analytickej chémie, pre spektrofotometrické stanovenie ortuti ako závažného environmentálneho polutantu.

Experimentálna časť

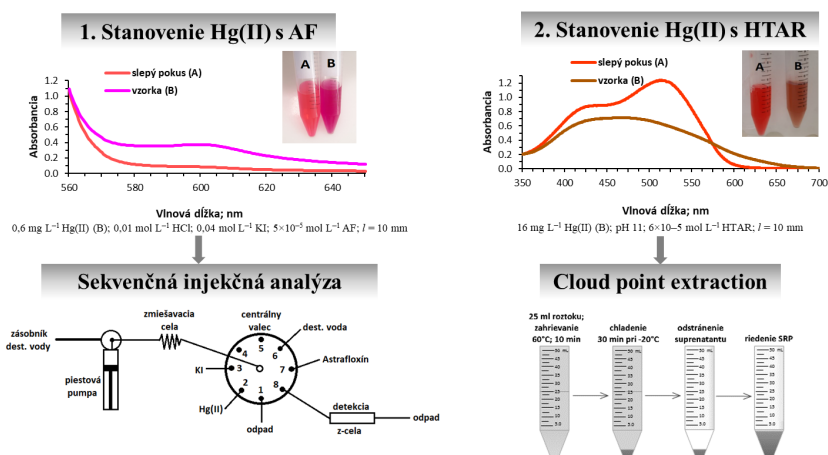
Automatizácia stanovenia Hg(II) s AF: Pre automatizáciu stanovenia Hg(II) s AF bola použitá zostava sekvenčnej injekčnej techniky. Cez jednotlivé porty centrálného valca boli dávkané roztoky v poradí 50 μL 3×10^{-5} mol L^{-1} Hg(II); 40 μL 0,1 mol L^{-1} KI; 50 μL 10^{-3} mol L^{-1} AF s prietokovou rýchlosťou 50 $\mu\text{L s}^{-1}$ a 100 μL destilovanej vody a zmes bola trikrát premiešaná. Absorbancia roztokov bola meraná v prietokovej kyvete ($l = 20$ mm).

Stanovenie Hg(II) metódou CPE: Do 50 mL teflónových skúmaviek boli postupne pipetované 0,25 mL 10^{-3} mol L^{-1} roztoku Hg(II), 2 mL tlmivého roztoku pH 11 a 0,2 mL roztoku 6–hexyl–4–(2–tiazolylazo)resorcinolu – HTAR (2×10^{-3} mol L^{-1}). Objem bol doplnený destilovanou vodou na 25 mL. Roztoky boli zahrievané v termostatickom kúpeli 10 min. pri teplote 60°C. V ďalšom kroku boli chladené v mrazničke (30 min) pre zvýšenie viskozity SRP. Vodná fáza bola následne dekantovaná. SRP bola pred detekciou zriedená metanolom na konečnú hmotnosť vzorky 2 g. Absorbancia roztokov bola meraná pri vlnovej dĺžke 560 nm ($l = 10$ mm).

Výsledky a diskusia

Princíp stanovení je založený na reakcii Hg(II) s farbivami Astrafloxínom (AF) a 6-hexyl-4-(2-tiazolylozo)resorcinolom (HTAR). Za vhodných experimentálnych podmienok môžu uvedené farbivá vytvoriť s kovmi komplex, ktorý spôsobuje posun absorpčného maxima. Najdôležitejším faktorom pri tvorbe spomínaných komplexov je pH prostredia, pretože od hodnoty pH závisí, či sú v roztoku prítomné jednotlivé zložky činidiel v potrebnej ionizovanej forme [3].

Pre jednotlivé postupy stanovenia (obr. 1) boli optimalizované parametre špecifické pre každý z nich, ako koncentrácia činidiel; objemy, poradie pridávaných činidiel a rýchlosť prietoku v prípade SIA; teplota a čas zahrievania a riedenie SRP pri CPE. Pre každý z postupov bola zhotovená kalibračná závislosť a popísané validačné parametre.



Obr. 1 Schéma navrhnutých postupov pre spektrofotometrické stanovenie ortuti

Záver

Boli popísané postupy stanovenia Hg(II) s cieľom držať sa princípov zelenej analytickej chémie. Postup SIA zabezpečil automatizáciu, čo výrazne skrátilo čas analýzy. Zároveň bolo na analýzu spotrebovaných len niekoľko mikrolitrov činidiel. Zavedením postupu CPE bola dosiahnutá efektívna prekoncentrácia.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV, projekt č. 1/0124/20.

Literatúra

- [1] Acebal, C. C.; Sklenářová, H.; Škrlíková, J.; Šrámková, I.; Andruch, V.; Balogh, I. S.; Solich, P. Application of DV-SIA Manifold for Determination of Thiocyanate Ions in Human Saliva Samples. *Talanta* **2012**, *96*, 107–112.
- [2] Halko, R.; Hagarová, I.; Andruch, V. Innovative Approaches in Cloud-Point Extraction. *J Chromatogr A* **2023**, *1701*, 464053.
- [3] Racheva, P. V.; Milcheva, N. P.; Genc, F.; Gavazov, K. B. A Centrifuge-Less Cloud Point Extraction-Spectrophotometric Determination of Copper(II) Using 6-Hexyl-4-(2-Thiazolylazo)Resorcinol. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2021**, *262*, 120106.

Anorganické materiály

Odstranění léčiv z vodných roztoků s využitím modifikovaných jílových minerálů

Klára Výšková

*VŠB – Technická univerzita Ostrava, fakulta materiálově-technologická, katedra chemie, 17.
listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava 8*

klara.vyskova.st@vsb.cz

Úvod

Téma přítomnosti analgetických léčiv ve vodách je stále aktuální vzhledem k tomu, že současné techniky čištění odpadních vod nejsou schopny zajistit jejich úplné odstranění, a tím dochází k jejich nárůstu ve vodním prostředí. Ačkoliv jsou pro mnohé z nás analgetika, léky tišící bolest, přínosem, jejich neustále se zvyšující koncentrace v odpadních vodách může mít negativní dopad pro vodní organismy a celkovou rozmanitost vodní fauny. V předložené práci byly v experimentální části vybrány paracetamol a diklofenak na základě jejich nadměrného užívání.

Teoretická část

Jednou z možných eliminačních metod pro odstranění organických polutantů z vod na bázi fyzikálních procesů, je adsorpce, která byla použita i v této práci. Zvolenými sorbenty byly jílové minerály ze skupiny smektitu a to díky jejich cenové dostupnosti a specifickým vlastnostem, mezi které se řadí iontová výměna a sorpční schopnosti, schopnost vázat vodu a reakce s organickými látkami. [1–3]

Nemodifikované, přírodní jílové minerály jsou samy o sobě dost hydrofilní, což znamená, že jsou slabými sorbenty pro všechny organické, i anorganické polutanty. Jejich hydrofobnost lze však zvýšit interkalací organickými sloučeninami, čímž dochází k výměně jejich mezivrstevních kationtů za kationty organických molekul. Vzniklé organo-jílové minerály se vyznačují lepšími vlastnostmi, mezi které patří zvýšená hydrofobnost, jejich elektrický náboj a vyšší sorpční kapacita. [4]

Experimentální část

V této práci byly použity smektity montmorillonit, beidelit a nontronit, které byly modifikovány chloridem tetrafenylfosfonia. Připravené modifikované smektity s označením STx-M pro montmorillonit, SBEId-M pro beidelit a NAu-M pro nontronit byly podrobeny XRD analýze, kde byly potvrzeny interkalace organických molekul do mezivrstev přírodních smektitů. Výsledné nárůsty výšek mezivrsteví jsou zobrazeny v Tabulce 1.

Tabulka 1 Výsledky XRD analýzy; nárůsty výšky mezivrsteví

Vzorek	STx	STx - M	NAu	NAu -M	SBEId	SBEId - M
$d_{001}/\text{\AA}$	14,956	18,138	14,918	18,032	14,986	17,898

Modelové roztoky diklofenaku a paracetamolu byly připraveny v koncentračním rozmezí pro diklofenak 0 - 100 mg · l⁻¹ a 0 - 20 mg · l⁻¹ pro paracetamol. Výsledné rovnovážné koncentrace léčiv po adsorpci byly pomocí UV/VIS spektroskopie.

Pro stanovení izotermických parametrů, které jsou zobrazeny v Tabulce 1 byly použity lineární formy Langmuirovi a Freundlichovi izoterm. Z výsledků je patrné, že všechny 3 sorbenty jsou

lépe reprezentovány Langmuierovým modelom. Najvyšší stanovená hodnota maximálnej sorpčnej kapacity je pri adsorpcii diklofenaku na sorbent STx – M.

Tabuľka 2 Stanovené hodnoty izotermických parametrov

Vzorek	Langmuirova izoterma			Freundlichova izoterma		
	q_{\max}	K_L	R^2	n	K_f	R^2
SBIđ-M-PAR	6,276	0,016	0,96	1,750	0,260	0,80
SBIđ-M-DC-Na	10,001	0,033	0,97	1,954	0,831	0,92
STx-M-PAR	4,453	0,012	0,94	1,386	0,098	0,87
STx-M-DC-Na	15,371	0,097	0,95	0,712	4,185	0,83
NAu-M-PAR	3,462	0,007	0,97	1,310	0,046	0,95
NAu-M-DC-Na	13,364	0,017	0,95	1,567	0,449	0,89

Záver

Pri porovnaní výsledkov diskutovaných liečiv bolo zistené, že diklofenak sa adsorbuje lépe na všetky vybrané sorbenty, čo je s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobeno hydrofobnými interakciami medzi povrchom modifikovaných ílových minerálov a hydrofobnými molekulami diklofenaku. Paracetamol sa vzhľadom na svoju hydrofilnosť odstraňuje podstatne horšie. Najvhodnejším sorbentom na elimináciu diklofenaku z vodných roztokov je STx-M, jeho účinnosť adsorpcie bola vzhľadom na dané koncentrácie diklofenaku až 84 %. Naopak najmenej vhodným sorpčným materiálom na odstránenie diklofenaku je SBIđ-M, jeho najvyššia adsorpčná účinnosť bola 54 %. V prípade paracetamolu preukázal najvyššiu účinnosť vzorek SBIđ-M s účinnosťou až 33 % a naopak najmenej vhodným bol NAu-M, kde účinnosť adsorpcie bola nanejvýš 6 %.

Seznam literatury

- [1] DE PAIVA, Lucilene Betega, Ana Rita MORALES a Francisco R. VALENZUELA DÍAZ. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* [online]. 2008, **42**(1–2), 8–24. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2008.02.006
- [2] ŠUCHA, Vladimír. *Íly v geologických procesoch*. Bratislava: Univerzita Komenského Bratislava, 2001. ISBN 80-223-1547-8.
- [3] VALÁŠKOVÁ, Marta. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [4] NAFEES, Muhammad a Amir WASEEM. Organoclays as Sorbent Material for Phenolic Compounds: A Review. *Clean - Soil, Air, Water* [online]. 2014, **42**(11), 1500–1508. ISSN 18630669. Dostupné z: doi:10.1002/clen.201300312

THERMAL EXFOLIATION FOR IMPROVING OF THE G-C₃N₄ PHOTODEGRADATION ACTIVITY

Tomáš Rafael¹, Kryštof Foniok^{1,2}, Vlastimil Matějka¹

¹VSB - Technical University of Ostrava, Faculty of Materials Science and Technology, Ostrava,
Czech Republic, EU

²VSB - Technical University of Ostrava, ENET Centre, CEET, Ostrava, Czech Republic, EU,

tomas.rafael.st@vsb.cz

Abstract

Graphitic carbon nitride is one of the most studied photocatalysts for environmental applications as well as for the production of hydrogen. Its band gap at 2.7 eV means that the photocatalytic activity of this material can be activated with the light of wavelength 460 nm and lower. Thermal polycondensation of suitable precursors, for example melamine, is a widely adopted method of bulk g-C₃N₄ synthesis. As prepared, bulk g-C₃N₄ suffers from low photodegradation activity, mainly associated with low specific surface area and high rate of electron- hole recombination. G-C₃N₄, similarly to graphite, has a layered structure and to increase the specific surface area, the thermal, chemical, and mechanical exfoliation methods of its layers are adopted. In this work, the effect of holding time at 525 °C during g-C₃N₄ exfoliation on its photodegradation activity against rhodamine B under irradiation with light of wavelength 420 nm is reported. The effect of holding time on the specific surface area, the band gap energies. The highest value of specific surface area was achieved for sample exfoliated for 120 min, the highest photodegradation activity was achieved for sample exfoliated for 90 min.

Preparation of g-C₃N₄

In the first step, bulk g-C₃N₄ was prepared by thermal polycondensation of the melamine precursor. In a typical procedure, 10 grammes of melamine was placed in a ceramic crucible, which was covered with a ceramic lid. This prepared sample was subjected to 4h calcination at 550 °C in a muffle furnace, the temperature ramp rate was 3°C·min⁻¹, after the calcination step, the sample was allowed to cool slowly in a furnace. The resulting bulk g-C₃N₄ that appeared as a yellow solid cluster was ground to fine powder, and the sample was labelled bulk-gCN.

In the second step, bulk g-CN was subjected to thermal exfoliation at 525 °C. In this process, approximately

0.5 g of bulk g-C₃N₄ was carefully spread over the bottom of ceramic dish to form homogenous thin layer. Such prepared sample was heated at 525 °C for 30, 60, 90 and 120 min and samples labelled TEX30, TEX60, TEX90 and TEX120 were obtained. Due to the significant weight loss of the material, the exfoliation procedure for each of the temperature was repeated to obtain reasonable amount of sample for its further characterization.

Results and discussion

The band gap values obtained using Tauc approach are listed in Table 1 and prove the shift of values of the band gap energies towards higher values with time during the exfoliation. The wavelength related to given band gap value is also shown in Table 1.

The values of specific surface area shown in Table 1 demonstrate significant effect of calcination time on the exfoliation degree, and indirectly indicates the positive effect on gCN

particle size decreasing. The extent of the exfoliation is positively related to particle size and specific surface area and explain the decrease of the values of band gap energies.

Table 1 The comparison of band gap values, related wavelengths, and values of specific surface area

Sample	E _g (eV)	λ (nm)	SSA (m ² ·g ⁻¹)
Bulk-gCN	2.65	464	10
TEX30	2.75	447	52
TEX60	2.80	439	188
TEX90	2.95	417	219
TEX120	2.98	413	255

Photodegradation activity of the samples after 120 min of irradiation with light of wavelength 420 nm is compared in **Figure 4**.

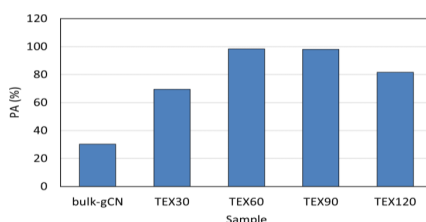


Figure 4: Comparison of the photodegradation activity of the prepared samples

Figure 4 compares the extent of RhB photodegradation and indicates bulk-gCN as the sample with the lowest photodegradation activity. The highest photodegradation activity was observed for the sample TEX60, comparable activity was determined for the sample TEX90. The photodegradation activity of the samples is positively related to the specific surface area in the case of the samples TEX30 and TEX60. Further increase in the calcination time led to a decrease in photodegradation activity although the specific surface area values of the samples TEX90 and TEX120 were significantly increased (compare the SSA values in Table 1). This fact can be attributed to the increase of the band gap energy at the TEX90 samples, and especially in the case of TEX120, above the value 2.93 eV which corresponds to the light of wavelength 420 nm, what was the wavelength of the LED source used for the photodegradation test.

Conclusions

The effect of time during thermal exfoliation of bulk g-C₃N₄ at 525 °C on the optical band gap, specific surface area, and photodegradation activity was studied. The exfoliated g-C₃N₄ particles and their values of the optical band gap increase with the time of thermal treatment. The highest photodegradation activity reached g-C₃N₄ exfoliated for 60 min, slightly lower value showed the sample with an exfoliation time of 90 min. The decrease of photodegradation activity in the case of sample TEX120, which is the sample with the highest specific surface area, was observed and was related to the increase of band gap energy. Further tests with the light source with wavelength 410 nm and lower have to be performed to describe the discrepancy between the specific surface area and photodegradation activity of a such highly exfoliated gCN samples which band gap energies are significantly shifted towards higher energies.

Implementation of Spark Plasma Sintering in spent nuclear fuel surrogate preparation

Daniela Veronika Uríková¹, Václav Tyrpekl¹, Marco Cologna²

¹*Faculty of Science, Charles University, Prague, Czechia*

²*European Commission, Joint Research Centre (JRC), Karlsruhe, Germany*

daniela.ciesarova@natur.cuni.cz

Introduction

In nuclear energetics, the most widely used form of fuel in nuclear power plants' reactors is uranium-based. It consists of cylindrical compacted pellets of uranium dioxide (UO₂). During reactor irradiation, fissile isotopes of uranium (and other actinides that build up during the fission reaction) undergo splitting into fragments while releasing a considerable amount of energy. A wide range of lighter products are thus generated, representing more than 30 chemical elements [1], which then undertake further decaying. Generated fission products (FPs) alter the structure and the fission performance of the nuclear fuel. Moreover, for nuclear severe accident research, understanding the behaviour of fission products remains one of the priorities. However, spent nuclear fuel is an immensely complex system, which is almost impossible to be comprehensively described when looking at it as a whole. FP release experiments are therefore usually carried out on simplified systems: so-called simulated fuels or "simfuels" – meaning commonly a matrix in which the observed FPs, are embedded. There has been quite some research done on the release behaviour of many of the FPs, like Xe [2], Ba or Mo [3]. This study focuses particularly on caesium and iodine behaviour in simulated nuclear fuel. Accounting for the fact that both caesium and iodine are volatile, the fabrication of respective nuclear fuel surrogates is challenging. During the preparation of simfuel implementing standard UO₂ fuel fabrication procedure, Cs and I would evaporate and escape. Spark plasma sintering (SPS) is a type of non-conventional field-assisted sintering technique that makes use of joule heating and thus allows densification at lower temperatures and shorter times in comparison with standard sintering. The SPS was within this project implemented to produce Cs and I containing UO₂ simfuel pellets for the purpose of further fission product release analyses.

Experimental

As a carrier powder, hyperstoichiometric Cogema UO₂ granulate was used. Cs and I were added to the matrix in the form of CsI. The powder blend was prepared by simple dry mixing of the CsI and carrier powder (in variable ratios). The appropriate quantity of powder was then loaded into a 6 mm diameter die. The green pellet was formed by precompression of the powder in the die to 17.7 MPa using a lever press. The sample was then loaded into the SPS chamber and compressed to the holding force, set at 500 N (17.7 MPa for a 6 mm die). Subsequently, the sintering program was launched. Sintering was performed in an argon atmosphere to limit the CsI losses. The maximum temperatures used in the sintering program were in the range of 800 to 1100 °C, which is well below the boiling point of CsI. After the thermal treatment, the pellets were removed from the die by outpressing with a metal punch and the lever press as in the work of Wangle [4–5].

The basic characterisation was performed on so-acquired samples: the morphology of the pellets was examined by means of scanning electron microscopy (SEM), the final stoichiometry was

determined via powder X-ray diffraction (PXRD) and CsI content was checked implementing Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

Results, conclusions and prospects

SPS treatment led to compact pellets which were adequately resembling standard fuel concerning their final density, reaching around 90% of theoretical density of UO_2 . In general, the SPS pellets' microstructure contained about 2-6 times smaller grains, otherwise it was alike with standard fuel. The sintering procedure was optimised to give various grain sizes. Besides the grain size, SEM allowed to observe directly the CsI inclusions (as shown in the Fig. 1).

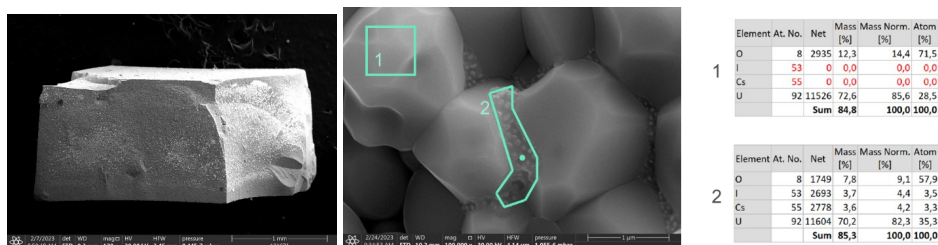


Figure 1 – a) SEM micrograph on fracture surface of produced pellet: b) detail of the UO_2 grains surrounded by inclusions. Turquoise lines mark EDX measurement areas. c) EDX tables identifying the inclusions to be CsI.

SPS showed to be a prospective way for the preparation of UO_2 simfuel embedding Cs and I. It led to formation of stoichiometric material retaining suitable quantity of CsI for further release analyses. The analyses of both aerosols and leaching are about to be performed within the next year.

Acknowledgements

The experimental data used in this research were generated through access to the ActUsLab/FMR under the Framework of access to the Joint Research Centre Physical Research Infrastructures of the European Commission 2022-1-RD-ACTUSLAB-FMR / SIMFIRST, (AUL-248) Research Infrastructure Access Agreement N°36344/05 Ares(2022)8427051.

Literature

- [1] Konings, R. J. M.; Wiss, T.; Beneš, O. *Nature Materials*. **2015**, 14, 247–252.
- [2] Rest, J.; Cooper, M. W. D.; Spino, J.; Turnbull, J. A.; Van Uffelen, P.; Walker, C. T. *Journal of Nuclear Materials*. **2019**, 513, 310–345.
- [3] Bernstein, G. J.; Bennett, G. A.; Chellew, N. R.; Trice, V. G. *Nuclear Science and Engineering*. **1959**, 6, 496–500.
- [4] Wangle, T. Preparation of simulated spent nuclear fuel containing caesium and iodine, 2015.
- [5] Wangle, T.; Tyrpekl, V.; Cologna, M.; Somers, J. *Journal of Nuclear Materials*. **2015**, 466, 150–153.

Mechano-chemická syntéza práškov

Erik Znášik¹, Marián Matejdes², Peter Veteška¹

¹*Oddelenie anorganických materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU,
Radlinského 9, 81237 Bratislava*

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

xznasik@stuba.sk

Úvod

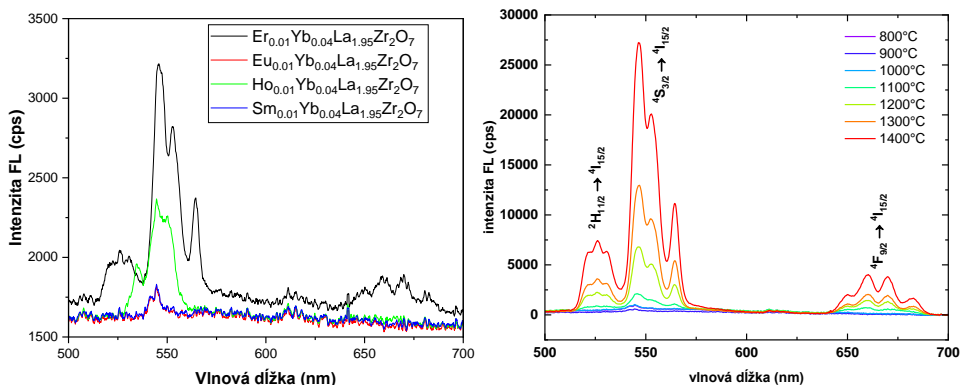
Zirkoničitany lantanoidov sú látky s vlastnosťami ako sú nízka tepelná vodivosť, vysoká iónová vodivosť a fázová stálosť. Vďaka týmto vlastnostiam sú vhodné na použitie vo forme tepelných bariérových povlakov. Tepelné bariérové povlaky (thermal barrier coatings, TBC) sa v súčasnosti používajú v moderných plynových turbínach a naftových motoroch na zabezpečenie tepelnej izolácie voči horúcim plynom s cieľom predĺženia ich životnosti a zvýšenia účinnosti [1]. Cieľom práce je pripraviť a porovnať zirkoničitany vhodné na použitie vo forme TBC, ktoré budú mať vlastnosť up-konverznej luminiscencie. 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.

Experimentálna časť

Táto práca sa venuje príprave zirkoničitanov s nominálnym zložením $\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$ a $\text{Ho}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$. Prípravu týchto zirkoničitanov dosiahneme dopovaním $\text{Ln}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ iónov za cieľom vzniku up-konverzných vlastností. Materiál sa pripravoval pomocou tzv. mechanickej syntézy, kedy sa využil vysoko energetický guľový mlyn Emax (Retsch GmbH, Nemecko). Vzorky boli pripravené suchou cestou teda bez prítomnosti akéhokoľvek kvapalného média. Pripravené prášky sme následne podrobili teplotnému spracovaniu pri teplote 1400 °C s výdržou 1h. Pomocou emisných meraní fotoluminiscencie sa zistil vplyv teploty kalcinácie na up-konverzné vlastnosti pripravovaných materiálov a tie sa následne porovnali. Najvhodnejší materiál sa ďalej skúmal pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM), merali sa jeho emisné vlastnosti pri rôznych teplotách kalcinácie a pomocou vysoko teplotného RTG in-situ merania bolo tiež umožnené dôsledne preskúmať fázové transformácie odohrávajúce sa v tomto materiáli v rozmedzí teplôt od 25 do 1400 °C.

Výsledky a diskusia

Na obrázku 1 sa nachádza porovnanie emisných vlastností vzoriek. Je na ňom vidno, že vzorka $\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$ dosahovala najväčšie intenzity emisie preto vybratá do druhej fázy experimentálnej časti. Pomocou HT XRD sa zistilo, že vo vzorke dochádza k premenám štruktúry pri 826°C a 1100 °C. Ukázalo sa, že intenzita emisie 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 ideálny zirkoničitan s up-konverznými vlastnosťami vhodný pre TBC aplikáciu javí $\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$ kalcinovaný pri 1400 °C.



Obrázok 1 Porovnanie intenzít fluorescence pre vzorky s vybranými dopantami po 2 hodinovom mletí a 1400 °C kalcinácii 500 mW laserom (vľavo), Zmena intenzity fluorescence vzhľadom k teplote kalcinácie pre vzorku $\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$ a 1000 mW laser (vpravo)

Záver

V tejto práci sa podarilo pripraviť vzorky $\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$ a $\text{Ho}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 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.

Podakovanie

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, 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.; Padture, 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.

Vplyv šírky extrúzie a rýchlosti 3D tlače na prípravu vysoko hutných teliesok.

Biana Shut, Ľuboš Bača

Oddelenie anorganických materiálov, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava

bianashut@gmail.com

Úvod

3D tlač je obľúbená technika na výrobu trojrozmerných objektov z digitálneho návrhu prevažne bez potreby sledovania drobných nehomogenít alebo chýb, ktoré neovplyvňujú ich výsledný vzhľad a funkčnosť. Avšak na výrobu vysokokvalitných 3D tlačených dielov s dobrými mechanickými vlastnosťami je rozhodujúci vhodný výber parametrov tlače. Táto práca je zameraná na štúdium morfológie, topografie a mechanických vlastností 3D tlačených vzoriek v závislosti od podmienok ich prípravy, ktoré zahŕňajú šírku extrúzie a rýchlosť tlače pri 100 % výplni. Cieľom tejto práce je nájsť kombináciu nastavenia parametrov procesu FFF (Metóda tavného nanášania vlákien, z angl. Fused Filament Fabrication), ktoré umožnia vytlačiť objekty bez chýb s čo najlepšou kvalitou a opakovateľnosťou.

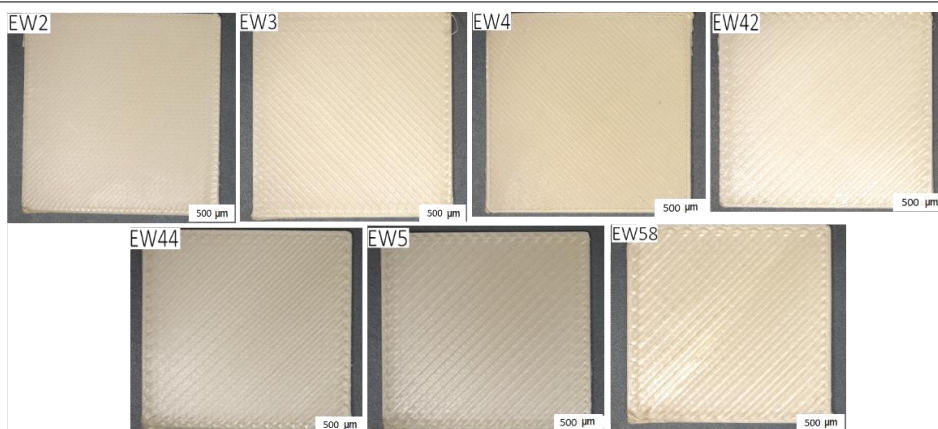
Experiment a Diskusia

Kvalita 3D tlačených výrobkov je ovplyvnená nielen typom tlačiarne, extrudovaným materiálom alebo vhodnou tryskou, ale aj optimalizovaným nastavením tlačových parametrov. Preto sme sa v prvom kroku zamerali na extrúziu jednoduchého objektu štvorcového tvaru s rozmermi 20 x 20 mm a neskôr na objekty určené na testovanie mechanických vlastností. Na takomto objekte je možné študovať a sledovať makroskopické zmeny tlače s rôznym nastavením parametrov. V prvom kroku sme si určili premenné, ktoré sa počas tlače menili a to šírka extrúzie a rýchlosť tlače. Na základe z predchádzajúcich skúseností bol vytvorený počiatočný kód (Tabuľka 1), ktorý sa použil ako základ pre ďalšie štúdium.

Tabuľka 1. Tlačové nastavenia pre prvú zvolenú verziu

Parametre	Hodnota
Priemer dýzy (Nozzle diameter) (mm)	0,4
Extr. Multiplier	1,2
Výška prvej vrstvy (First Layer Height) (%)	100
Šírka prvej vrstvy (First Layer Width) (%)	110
Prekrytie obrysov (Outline Overlap) (%)	55
Šírka vytlačania výplne (Infill Extrusion Width) (%)	120

Prvým krokom bola zmena šírky extrúzie pri zachovaní konštantnej rýchlosti ako aj ostatných parametrov. Šírka extrúzie predstavuje šírku čiar extrudovaného materiálu a používa sa na kontrolu množstva vytlačeného materiálu na jednotku dĺžky. Pre lepšiu vizuálnu kontrolu sa z objektu na začiatku vytlačila len 1 vrstva a neskôr 5 vrstiev, pri zvolených šírkach extrúzie (EW): 0,20 mm; 0,30 mm; 0,40 mm; 0,42 mm; 0,44 mm; 0,5 mm; 0,58 mm (Obrázok 1).



Obrázok 1. Vytlačené modely s 5 vrstvami a s rôznymi šírkami extrúzie.

Následným krokom sa sledovala zmena rýchlosti tlače na kvalitu objektov, pričom štandardná rýchlosť bola 1200 mm/min. Okrem nej sa zvolili ďalšie 4 rýchlosti: 800 mm/min, 1000 mm/min, 1400 mm/min a 1600 mm/min. Pri každej rýchlosti sa vytlačili päť vzoriek s rôznymi šírkami extrúzie (0,20 mm; 0,30 mm; 0,40 mm; 0,5 mm; 0,6 mm).

Záver

Táto práca sa zaoberala hľadaním vhodných parametrov tlače na prípravu hutných objektov technológiou taveného nanášania vlákien. Výsledky ukázali, že použitím vhodnej šírky extrúzie a rýchlosti tlače je možné dosiahnuť plne hutnú štruktúru.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore projektov: grant VEGA 1/0342/21, APVV-21-0173. PodĎakovanie patrí aj operačnému programu integrovaná infraštruktúra a projektu „Zvyšovanie kapacít a kompetencií univerzity vo výskume, vývoji a inováciách“ („ACCORD“) ITMS2014 +: 313021X329, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Sintered hydroxyapatite scaffolds produced by additive manufacturing

P. Feiler*, M. Pischová, M. Janek

Slovak University of Technology, The Faculty of Chemical and Food Technology, Institute of Inorganic Materials, Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovakia

* xfeilerp@stuba.sk

KEYWORDS: Hydroxyapatite, Fused deposition modelling, 3D printing, Bone implants

Introduction

Hydroxyapatite (HA) is widely used as a material in bone tissue engineering for its favourable bioactive and biocompatible properties associated with its natural occurrence in the inorganic component of bone structures.[1] The requirements of very specific properties for the prepared bone scaffolds lead to a growing interest in the technology of additive manufacturing, which in theory should be capable of intricate structural adjustments on an individual basis for each treated patient. However, the use of this technology comes with its own set of problems to be solved, such as printability of the filaments, optimizing the printing process and subsequent material processing steps.

The objective of this work was to verify the suitability of developed HA composite filament to be printed on commercial FDM printers and the reproducibility of the printing process. The filament was prepared as a mixture of two thermoplastic polymers, in which hydroxyapatite was homogeneously dispersed in an amount equal to 50 wt. %. The technology of fused deposition modelling was used for printing the composite-based green bodies whose properties, both physical and biological, have been subsequently evaluated.

Results and discussion

In the first stage of this study, the properties of the filament and printed scaffolds were evaluated by scanning electron microscope (SEM) imaging and their chemical composition by energy-dispersing X-ray spectroscopy imaging (EDS). SEM images also showed the presence of thermoplastic binder threads without hydroxyapatite particles (fig. 1.a). This along with the results achieved from the EDS showing non-homogeneous elemental distribution in the sample indicated insufficient intertwined composition of the filament. Despite this, the filament was printable using the commercial 3D printer, however, printed scaffolds contained a significant number of tearing in the printing paths (fig. 1.b). Such structural flaws, if sized within the boundaries of advantageous macro-porosity, could in theory positively impact cellular growth as they offer a bigger area for cellular cultivation. On the other hand, they also very likely may have an undesirable negative impact on the mechanical properties of the scaffolds produced (fig. 1.b).

The sintered HA scaffolds (fig 1.d) underwent biological testing of contact toxicity by comparing the number of viable human dermal fibroblastic cells in the presence of four different samples submerged in an agar growth medium. As anticipated, the positive control (gauze soaked in a 20% solution of sodium dodecyl sulfate) demonstrated cytotoxic effects, resulting in a decrease in the number of cells counted. The two neutral controls (sterile gauze and neutral control without any accessory matrix) displayed marginal differences between the number of cells counted. In contrast,

the printed ceramic scaffold exhibited a significantly higher number of cells counted, validating the favorable cell growth conditions, and anticipated bioactive properties of hydroxyapatite.

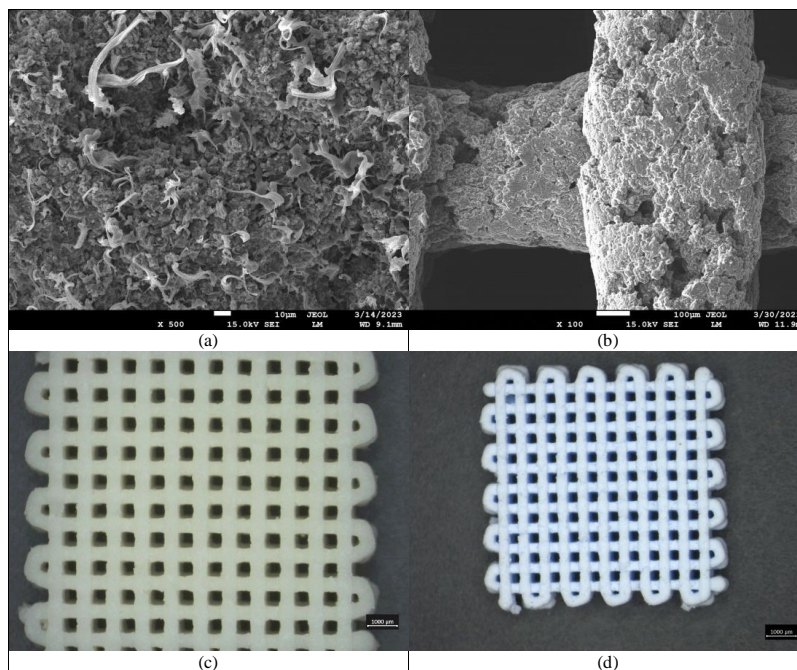


Figure 1 SEM image of the microstructure of the filament broken at room temperature, taken at 500x magnification (a); SEM image of the surface of 3D printed scaffold after sintering, taken at 100x magnification (b); Image of the prepared scaffold before sintering (c); Image of the prepared scaffold after sintering (d);

Conclusions

The additive manufacturing approach allowed us to produce complex scaffolds with very good precision regarding their overall predetermined macro-porosity, despite the difficulties associated with the filament's homogeneity. The sintered scaffolds also proved a very favourable environment for cell proliferation indicating that neither composition of the filament nor the process itself introduced any cytotoxic effects in the final product. The quality of the print itself, indicated the lack of homogeneity in the filament must be improved through alterations in the creation process of the filament. The technology of fused deposition modelling has proven itself as more than capable in creating bioactive ceramic scaffolds with highly replicable structures and as such presents a very perspective-forming technology in the future of bone tissue engineering.

Acknowledgement

This contribution was performed thanks to the following grant support: VEGA 1/0342/21, VEGA 1/0070/22, APVV-21-0173, APVV-16-0341, PP-COVID-20-0025 and project ACCORD ITMS201+: 313021X329, financially supported by the European regional development fund.

References

- [1] Kattimani, Vivekanand Sabanna, et al. "Hydroxyapatite—Past, Present, and Future in Bone Regeneration." Bone and Tissue Regeneration Insights, vol. 7, Jan. 2016, p. BTRLS36138, <https://doi.org/10.4137/BTRLS36138>.

CYTOTOXICITA A PROLIFERÁCIA MULTIFÁZOVEJ HYDROXYAPATITOVEJ KERAMIKY

Tatiana Sivčáková, Ľuboš Bača

*Oddelenie anorganických materiálov, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov,
FCHPT STU, Radlinského 9, Bratislava*

xsivcakova@stuba.sk

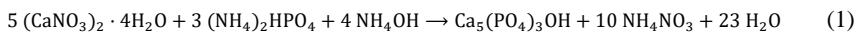
Úvod

Hydroxyapatit (HAP) sa považuje za bioaktívny materiál s vysokou biokompatibilitou. Obsahuje fosfor a vápnik v pomere, ktorý je blízky pomeru v kostiach. HAP je nielen bioaktívny, ale aj netoxický, neimunogénny, osteokonduktívny a jeho štruktúra je kryštalograficky podobná štruktúre kostného minerálu [1,2]. Kryštalickú štruktúru HAP možno modifikovať iónovými substitúciami so zámerom zlepšiť jeho biologické funkcie, bioaktivitu, antibakteriálne vlastnosti, zvýšiť biokompatibilitu, podporiť osteokonduktivitu a osteoinduktivitu pre dlhodobú stabilitu a úspešnosť aplikácií súvisiacich implantátov [3]. Aplikácia dopujúcich iónov významne ovplyvňuje biologickú odozvu.

Cieľom práce bolo pozorovať substituované hydroxyapatity (SHP) z vybraných kovov alkalických zemín ($S = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) v krátkodobých a dlhodobých testoch cytotoxicity, životaschopnosti buniek a radiopacity.

Experimentálna časť

Čisté prášky CaHP, SrHP a BaHP sme pripravili zrážacou metódou podľa rovnice č.1.

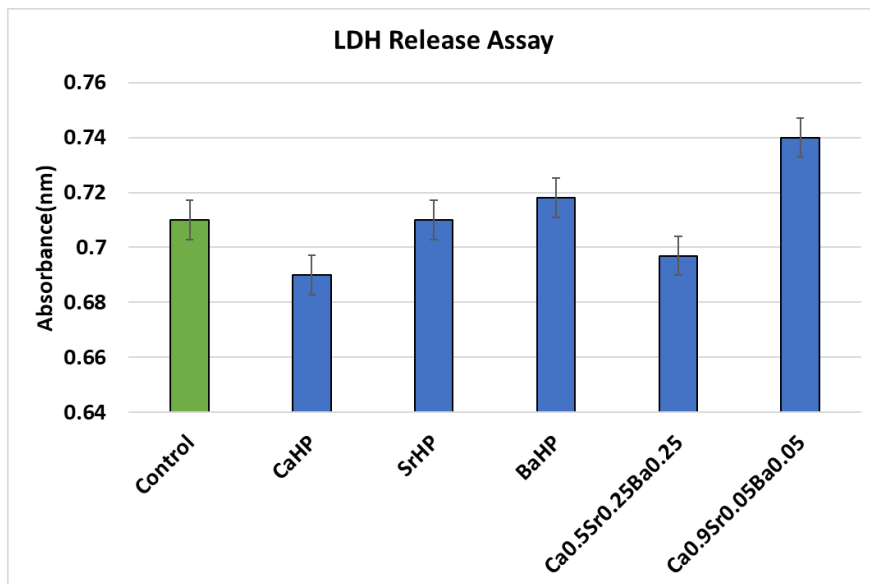


Z pripravených práškov boli vylisované tablety z čistých materiálov, ako aj kompozitné telesá, ktoré sa spekali pri teplote 1200 °C. V kompozitných telesách boli skúmané pomery Ca:Sr:Ba, 90:5:5 a 50:25:25. Na testovanie cytotoxicity sme tablety kultivovali 48 h a využili test na prítomnosť laktátdehydrogenázy (LDH). Na meranie metabolickej aktivity buniek ako ukazovateľa životaschopnosti buniek, proliferačnej aktivity a potenciálnej cytotoxicity testovaného materiálu sa použil MTT test s 3-(4,5-dimetyltiazol-2-yl)-2,5-difenyltetrazolium bromidom. Nakoniec sa pomocou počítačovej tomografie s kužeľovým lúčom (CBCT) merala rádiopacita čistej spekanej keramiky s tromi rôznymi kationmi a odhalila sa zvýšená opacita materiálov SrHP a BaHP podobná kortikálnej kosti meranej na Hounsfieldovej stupnici.

Výsledky

Kvalitatívne vyhodnotenie naskenovaných vzoriek, ktoré ukázali, že najvýraznejšia opacita kortikálnej kosti bola zistená v prípade vzoriek SrHP a BaHP. Výsledky MTT testu ukázali, že všetky analyzované materiály boli netoxické a prítomnosť Sr^{2+} ani Ba^{2+} iónov v multifázovej keramike nemala významný vplyv na proliferáciu kmeňových buniek odvodených od tukového tkaniva.

Test na prítomnosť LDH v kultivačnom médiu poskytol informácie o integrite bunkovej membrány. LDH sa v médiu nenachádzalo, nedošlo k poškodeniu plazmatickej membrány a tým sme mohli potvrdiť netoxickú povahu pripravených keramických materiálov (Obrázok 1).



Obrázok 1 Cytotoxicita pripravených materiálov po 48 h kultivácii vyhodnotená pomocou LDH testu.

Diskusia a záver

Potvrdili sme, že žiadny zo skúmaných materiálov nebol toxický pre bunky a ich okolie a neovplyvnil integritu plazmatickej membrány. Uvedené výsledky naznačujú vhodnosť testovaného materiálu slúžiť ako lešenie alebo náhrada extracelulárnej matrice, ktorá môže byť kolonizovaná kmeňovými bunkami.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou Grantovej agentúry SR VEGA (grant č. VEGA 1/0070/22, 1/0342/21) a Agentúry na podporu výskumu a vývoja SR na základe zmlúv č. APVV-21-0173 a podpore v rámci projektu Rozvoj univerzitných kapacít a kompetencií vo výskume, vývoji a inováciách ("ACCORD") ITMS2014+: 313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja, vyslovujeme veľké poďakovanie.

Literatúra

- [1] Janek, M.; Bača, L.; Palou M, Palacka P. Bioanorganické materiály: Základy biomateriálového inžinierstva. *SCHK*, **2023**, ISBN 978-80-8208-099-8
- [2] Koman, M.; Maroszová, J. Technológia anorganických materiálov. *Slovenská technická univerzita v Bratislave*, **2019**, ISBN 978-80-227-4872-8
- [3] Kay, Me I.; Young, R. A.; Posner, A. S. Crystal structure of hydroxyapatite. **1964**, 204: 1050-1052

Optimalizácia 3D tlačí objektov (FFF) pomocou použitia matematického softvéru

Kseniia Novikova, Peter Veteška

*Oddelenie anorganických materiálov,
Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov FCHPT STU,
Radlinského 9, Bratislava 812 37*

novikovakseniia777@gmail.com

Úvod

Proces výroby tavenými vláknami (FFF – Fused Filament Fabrication) sa zvyčajne začína modelom plánovaného dielu vytvoreným v systéme Computer Aided Design (CAD). Tento model sa umiestni v 3D priestore v požadovanej orientácii tlače a ďalej sa spracuje, pričom najpoužívanejším formátom je tzv. súbor stereo litografie (prípona STL). STL súbor sa potom spracuje na horizontálne vrstvy predstavujúce horizontálne rezy výrobku. Tým sa vygenerujú inštrukčné kódy pre výrobné zariadenie, ktoré obsahujú inštrukcie pre pohyb tlačovej hlavy pre každú vrstvu modelu rezu^{1,2}.

V procese FFF sa používa softvér(ang. *slajsing*) na konverziu 3D modelu na spomínané vrstvy/rezy, pričom sa v tomto procese určia kľúčové výrobné parametre ako napr. rýchlosť vytlačania polyméru/kompozitu, optimalizuje sa dráha tlačovej hlavy a je možné aj dodatočne zmeniť orientáciu objektu voči XYZ osiam (pre jednoduchšiu/rýchlejšiu tlač). Medzi najrozšírenejšie používané slajsery na slajsovanie patria: Cura a Slic3r, resp. jeho odnož PrusaSlicer (oba programy sú poskytované ako open source a teda zadarmo) a Simplify3D (komerčný, platený softvér)³. Veľa výrobcov 3D tlačiarň taktiež volí cestu adaptácie niektorého z týchto softvérov a rebranding (použitie pod svojou značkou – príkladom je použitie Cura jadra pre slajser firmy Qidi).

Iný koncept návrhu postupov aditívnej výroby je implementovaný v open source softvéri s názvom FullControl GCode Designer⁴. Pomocou tohto programu môžeme kontrolovať každý riadok v objektovom kóde a parametre tlače v každej vrstve, čo zlepši tlač pri použití kompozitných materiálov

Návrh/metodika/postup

Našou úlohou v tejto práci bolo porovnať klasické slicery a(Cura,Slic3r a PrusaSlicer), pri práci s ktorými môžeme ovplyvňovať a meniť štandardné parametre tlače, bez možnosti ovplyvniť celý priebeh a dráhu tlače s programom FullControl, ktorý umožňuje programovať vlastný kód, kde si môžeme vytvoriť kontinuálnu dráhu tlače a zároveň umožňuje ovládať štandardné parametre tlače na každej vrstve tlačeného objektu ako sú teplota, rýchlosť a podobne.. Tento prístup znižuje množstvo odpadového materiálu, pretože trasa tlače bude neprerušovaná, zároveň skracuje čas strávený tlačením a v neposlednom rade teoreticky umožňuje znížiť množstvo defektov pri práci s kompozitnými materiálmi.

Postup práce bol založený na priamom porovnaní tlačených objektov pomocou rôznych programov, najprv sme vytvorili objekt tvaru valca so zadanými rozmermi 10 mm x 10 mm x 2 mm a vzdialenosťou medzi čiarami vnútornej výplne 2 mm pomocou programu FullControl s kontinuálnou dráhou tlače so zvolenou vzdialenosťou medzi čiarami vnútornej výplne. V slajseri PrusaSlicer-2.3.1+win64-202104161404 , GL version: 4.3.0 - Build 10.18.14.5067 ,v ktorom vnútorná výplň zadávaná ako % výplne vnútornej plochy, preto ďalšou úlohou ktorú sme museli riešiť bolo vytvorenie podobnej výplne objektu so zachovaním ostatných parametrov tlače (rýchlosť, teplota), čo nám umožní porovnať kvalitu tlače ako i reálny čas tlače. Naše objekty boli vytlačene z polymérneho materiálu PLA+ Army edice - Dusty Brown (výrobca Plasty Mladeč, a.s., Česká

republika). Podobný prístup sa následne aplikoval na kompozitný tlačový materiál s obsahom keramického prášku.

Výsledky a záver

Pomocou softvéru FullControl sme vytvorili objekty napísaním vlastného kódu. Z STL modelu valca pomocou štandardného softvéru - PrusaSlice sme vytvorili objekt s podobnými parametrami a zistili, že objekt s porovnateľnými vzdialenosťami vnútorných dráh má v tomto slajceri 27% vnútornú výplň. S rovnakými rýchlosťami tlače sa reálne náš objekt vytvorený pomocou FullControl tlačí ($4 \pm 0,5$) min, tlač objektu vytvoreného pomocou PrusaSlice trvá výrazne dlhšie – ($9 \pm 0,5$) min. Nami aplikovaný prístup



Obrázok 2: Objekt vytvorený pomocou PrusaSlice



Obrázok 1: Prvý objekt napísaný a vytlačený pomocou FullControl

V tejto práci sme sa zamerali na vytvorenie objektu tlačeného v jednom ťahu, v danej práci nám to podarilo vytlačiť z plastu, planujeme sme sa pokračovať v ďalších výskumoch s kompozitnými materiálmi. Našími minulými skúsenosťami s tlačou kompozitov sme si uvedomili, aké je dôležité nájsť vhodný spôsob tlače v jednom ťahu a mať možnosť kontrolovať tlač materiálu na každej vrstve. Táto práca nám umožňuje zlepšiť prácu s kompozitnými materiálmi a riešiť problémy, ktoré vznikajú počas tlače. Týmto spôsobom môžeme zlepšiť kvalitu a presnosť výsledného produktu a zároveň ušetriť čas a zdroje.

Literatúra

- (1) Ahmadifar, M.; Benfriha, K.; Shirinbayan, M.; Tcharkhtchi, A. *Additive Manufacturing of Polymer-Based Composites Using Fused Filament Fabrication (FFF): A Review*; Springer Netherlands, 2021; Vol. 28. <https://doi.org/10.1007/s10443-021-09933-8>.
- (2) Cuan-Urquizo, E.; Barocio, E.; Tejada-Ortigoza, V.; Pipes, R.; Rodriguez, C.; Roman-Flores, A. Characterization of the Mechanical Properties of FFF Structures and Materials: A Review on the Experimental, Computational and Theoretical Approaches. *Materials (Basel)*. **2019**, *12* (6), 895. <https://doi.org/10.3390/ma12060895>.
- (3) Šljivic, M.; Pavlovic, A.; Kraišnik, M.; Ilić, J. Comparing the Accuracy of 3D Slicer Software in Printed Enduse Parts. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *659* (1), 012082. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/659/1/012082>.
- (4) Gleadall, A. FullControl GCode Designer: Open-Source Software for Unconstrained Design in Additive Manufacturing. *Addit. Manuf.* **2021**, *46*, 102109. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102109>.

ANALÝZA PLASTOV/MIKROPLASTOV RAMANOVOU SPEKTROSKOPIOU

Stanislava Popelková, Olívia Dakošová, Miroslav Gál

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

stanislavapopelkova@centrum.sk

Úvod

V posledných rokoch bol zaznamenaný zvýšený výskyt mikroplastov v životnom prostredí ako napríklad v odpadových, povrchových, podzemných vodách, ale aj vo vzduchu a v pôde. Ich prítomnosť má už v nízkych koncentráciách negatívny účinok na živé organizmy. Potvrdilo sa, že organické znečisťujúce látky a takisto aj kovy sa dokážu akumulovať na povrchu mikroplastov a následne sa uvoľniť v rôznych častiach prostredia [1]. Je preto dôležité študovať rôzne metódy, vhodné na ich rýchlu detekciu a odstraňovanie. Cieľom tejto práce je prispieť k riešeniu tohto globálneho problému prostredníctvom rozšírenia znalostí v rámci identifikácie plastov a mikroplastov v životnom prostredí pomocou Ramanovej spektroskopie. Práca sa tiež zameriava na štúdium vplyvov rôznych aditív a spôsob spracovania vstupných materiálov na detekciu plastových výrobkov.

Experimentálna časť

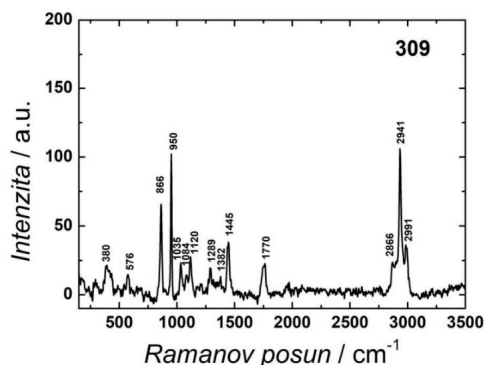
Merania realizované v tejto práci sa uskutočnili pomocou Ramanovho spektrometra LabRAM 300, Horiba Scientific, Francúzsko s laserom 633nm. Analyzované vzorky tvorili čisté polyméry, hydroxyapatit a rôzne zmesné polyméry týchto látok. Jednou z častí interpretácie Ramanových spektier je aj rozpoznávanie molekulárnych funkčných skupín a im prislúchajúcim posunom, ktoré sú pre jednotlivé látky špecifické. Pred samotným meraním vzoriek, sa ako prvé zmeralo spektrum kremíkovej podložky, ktorá bola podkladovou bázou pri všetkých nasledujúcich meraniach. Tento krok je dôležitý, najmä kvôli vylúčeniu nesprávnych interpretácii nasledovných analýz vzoriek. Následne sa vytvorila základná databáza čistých polymérov, ako kyselina polymliečna, polyetylén, polypropylén, polyakrylamid a mnoho ďalších. Ďalším krokom bolo meranie čistého apatitu, ktorý sa využíva v biomateriálovom inžinierstve a je možné ho zakomponovať do strún používaných v 3D tlači a vytvoriť požadované biokompatibilné kostné časti [2]. Experiment pokračoval meraním zmesných plastových materiálov, ktoré obsahovali aj ďalšie prímеси, ako rôzne farbivá, plnivá, retardéry horenia a podobne. U týchto zmesných vzoriek bola známa príprava aj očakávané zloženie. Snahou bolo pomocou vytvorenej databázy dokázať prítomnosť jednotlivých zložiek, a tiež posúdiť aký vplyv má na odozvu signálov rozdielne percentuálne zastúpenie komponentov v zmesiach.

Výsledky práce a diskusia

Spektrá čistých látok, ktoré sa v tejto práci analyzovali, sa porovnali s dostupnou databázou, na základe čoho sa potvrdila správnosť uskutočnených meraní.

Jeden zo zmesných materiálov, ktorý sa analyzoval bola vzorka s číslom 309 (Obrázok 1), ktorá obsahovala kyselinu polymliečnu (PLA) a hydroxyapatit v zastúpení 50:50. Píky pri 576 cm^{-1}

a 951 cm^{-1} sú v porovnaní so spektrami čistého hydroxyapatitu posunuté len o nepatrný rozdiel. Zvyšné píky sú takisto v dobrom súlade so spektrami čistej PLA a preto možno tvrdiť, že v danej vzorke sa nachádza iba hydroxyapatit a PLA.



Obrázok 1. Ramanove spektrum vzorky 309.

Pri ďalších meraniach sa pozoroval podobný trend. Z výsledkov sa dá konštatovať, že pomocou intenzity jednotlivých pásov je do istej miery možné vyhodnotiť, či ide o staršiu alebo novšie vyrobenú látku. Predpokladá sa, že pokles intenzity pík, ktoré sa pozorovali v prípade starších vzoriek, poukazuje na degradáciu príslušných polymérov.

Záver

V práci sa vytvorila databáza spektier pre základné druhy plastov, ktorá bola následne aplikovaná pri analýzach zmesných vzoriek. Početnými meraniami pomocou Ramanovej spektroskopie sa overila jej vhodnosť a použiteľnosť v danej problematike. Správnosť metódy sa overila aj porovnávaním spektier s doteraz už dostupnou databázou. Pri analýze spektier zmesných vzoriek sa v značnej miere podarilo dokázať prítomnosť jednotlivých zložiek a tým sa potvrdila využiteľnosť metódy. Pomocou intenzity odozvy sa tiež podarilo určiť, či ide o vzorku novopripravenú alebo staršiu. Získaná experimentálna databáza a vykonané analýzy sú dobrým podkladom pre nadchádzajúce výskumy.

PodĎakovanie

Rada by som poďakovala Ing. Marianovi Vojsovi, PhD. z Fakulty elektrotechniky a informatiky STU v Bratislave za možnosť využívania Ramanovho spektrometra na experimenty a za užitočné rady pri meraní. Táto práca vznikla s podporou Nórska cez Nórske granty: „Innovative carbonbased sorbents as an effective method of wastewater treatment“, s číslom grantu 3212100008.

Literatúra

- [1] L. Hildebrandt, F.L. Nack, T. Zimmermann, D. Pröfrock, Microplastics as a Trojan horse for trace metals, Journal of Hazardous Materials Letters, Volume 2, 2021, 100035, ISSN 2666-9110, <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2021.100035>.
- [2] K. Balík, T. Suchý, Biokompozitní náhrady kostní tkáně, 1. vyd. Praha: Středisko společných činností AV ČR, 2015. Ediční číslo 11795.

Shrinkage and mechanical properties of portland cement with added calcinated clay and limestone

Barbora Šmírová¹, Jana Čepčianska²

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

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

Barbora.smirova@vut.cz

In recent years more emphasis has been placed on the emission reduction and overall minimalization of pollution. In order to reduce the carbon footprint of the cement and concrete industry the alternative additives to Portland cement were tested. One of the promising additives is calcinated clay. Combination of calcined clay with limestone allows higher levels of substitution down to clinker contents of around 50 %. The mixtures are called calcined clay limestone cements (LC³). [1] [2]

In this study a high kaolinite content clay from Czech Republic – Poštorná was used. Calcinating temperature was 700 °C, because this temperature produces a clay with highest reactivity. 30 % of Portland cement was substituted with a mixture of calcinated clay and limestone to form the CEM 22/B-M. The ratios of calcinated clay to limestone were 1:1, 2:1 and 3:1. The influence of the clay addition on the mechanical properties of the cement was studied. 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, 28 and 90 days. The shrinkage was measured up to 28 days.

The initial shrinkage up to 7 days was negligible. After the initial phase the shrinkage steadily increased up to 28 days, however it only reached a 0,1 % at the final stage. These small changes in shrinkage behaviour were present due to small pucolan reaction.

Calcinated clay and limestone addition caused a decrease of initial compressive and flexural strength. However, after maturation, the cement blends reached long term strengths comparable to those of Portland cement. Additions of calcinated clay and limestone lead to lower amount of portlandite, increased amount of C-S-H and C-A-S-H and formation of carboaluminate hydrates. The synergistic effect of calcinated clay and limestone have also positive effect on Portland cement hydration. [3] Optimal calcinated clay to limestone ratio, with 30 % cement substitution, was found to be 3:1.

Acknowledgements

This work was created with the support of Slovak academy of sciences, Institute of Construction and Architecture. This outcome has been achieved with the financial support by the project of specific research FCH - S - 22 - 8012.

Literatúra

- [1] ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F. a SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. Online. In: *Cement and Concrete Research*. **2012**, s. 1579-1589. ISSN 00088846.

- [2] SCRIVENER, Karen; MARTIRENA, Fernando; BISHNOI, Shashank a MAITY, Soumen. Calcined clay limestone cements (LC3). Online. In: *Cement and Concrete Research*. **2018**, s. 49-56. ISSN 00088846.
- [3] DHANDAPANI, Yuvaraj; SAKTHIVEL, T.; SANTHANAM, Manu; GETTU, Ravindra a PILLAI, Radhakrishna G. Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3). Online. In: *Cement and Concrete Research*. **2018**, s. 136-151. ISSN 00088846.

The utilization of secondary materials as a matrix suitable for carbonation curing and CO₂ storage

Vladislav Cába¹

¹Faculty of Chemistry, Brno University of Technology

vladislav.caba@vut.cz

The beginnings of research into carbonation curing date back to the 1970s, primarily focusing on binder systems based on Portland cement. However, at that time, it wasn't economically viable. In recent years, this topic has gained renewed relevance as it addresses the possibilities for storing and, most importantly, reducing the amount of the most common greenhouse gas in the atmosphere. New directions in research don't just rely on cement systems; they aim to replace Portland cement with secondary raw materials, opening the way for the development of new binder systems.

This work summarizes the existing knowledge of the carbonation curing process and the conditions for effective carbonation. It primarily addresses the impacts of various factors, namely: sample moisture and moisture in the carbonation chamber, temperature, pressure, carbon dioxide concentration, curing time, and post-curing hydration. The influence of carbonation on the structure and physical-mechanical properties in comparison to non-carbonated material was discussed. This includes frost resistance, stability at elevated temperatures, corrosion resistance, and resistance to external factors. In general, the durability of these materials improved, as confirmed by numerous studies. Several methods for determining the efficiency of carbonation were described. Carbon dioxide reactions with individual crystalline phases were described based on available literature.

The fundamental reactions in carbonation curing for cement systems are well described. However, there is a lack of studies for non-cement (secondary) materials, or the description of carbonation processes is insufficient. Therefore, it would be appropriate to delve deeper into this research area, both in terms of reaction mechanisms and curing conditions, which can significantly differ. Optimizing these parameters could lead to the introduction of these materials to the market. Furthermore, it could partially replace traditional materials based on Portland cement, which would allow for further reduction in carbon dioxide production. There is also the possibility of utilizing emissions or blast furnace gases for carbonation curing, which also leads to a substantial reduction in emitted carbon dioxide.

The experimental section will focus on preparing various non-cementitious materials that will be cured through carbonation. The influence of carbonation conditions on the physical-mechanical properties of the prepared samples will be examined. The work will also address the kinetics and description of reaction mechanisms during curing, even in the long term. The goal will be to prepare and optimize a non-cementitious binder system that could replace non-structural elements currently primarily produced from Portland cement.

Acknowledgment

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

Preparation and study of optical properties of Er-, Yb- and Li-doped YAG microspheres

J. Michalík¹, A. Prnová², J. Valúchová², B. Pecušová², M. Parchoviansky³,
B. Hruška³, R. Klement³, D. Galusek^{2,3}

¹ Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37
Bratislava, Slovakia

² Joint glass center UACH SAV, TnUAD and FChPT STU, Študentská 2, 911 50 Trenčín,
Slovakia

³ Center for functionalized and surface-functionalized glasses, Alexander Dubček University in
Trenčín, Študentská 2, 911 50 Trenčín, Slovakia

e-mail: jakub.michalik @ stuba.sk

Introduction

Er³⁺ ions have the ability to emit green radiation at 525-725 nm, as well as red radiation at 625-725 nm when exposed to ultraviolet (UV), visible (VIS), or infrared (IR) radiation. They have a wide range of applications as emitters in electronics, displays, lasers, and sensors. Moreover, the luminescent properties of this ion can be improved by adding Yb³⁺ [1] or Li⁺ [2] ions. Yttrium-aluminum garnet (YAG) is a material that holds great promise in creating optically active components, thanks to its exceptional thermal and chemical resistance, refractive index, and low phonon energy. However, the preparation process for YAG is both technically and energetically demanding, requiring high temperatures and extended periods of time [3]. To solve this challenge, aluminate glasses (AG) can be used in place of YAG. AG boasts outstanding chemical and thermal resistance, superior permeability to infrared radiation, and the ability to absorb rare earth dopants as crystalline counterparts. In order to prepare AG glasses, it is necessary to subject them to high melting temperatures and high cooling rates. However, a more feasible alternative is to prepare AG glasses in the form of microspheres. This can be achieved by combining the Pechini sol-gel method with flame synthesis (FS). This approach is less demanding both technically and energetically, and the resulting products exhibit high homogeneity. [4]. This work is focused on the preparation and study of optical properties of AG with the YAG composition doped by different contents of Er³⁺, Yb³⁺ and Li⁺ ions. The studied systems were prepared in the form of microspheres by a combination of the Pechini sol-gel method and FS and characterized by SEM, XRD and DSC. Subsequently, optical properties were investigated using photoluminescence spectroscopy (PL), and the results are discussed.

Experimental part

Four glass compositions with the YAG composition (65.5 mol.% Al₂O₃) doped with 0.75 mol.% Er₂O₃ and different concentrations of Yb₂O₃ (0 and 10 mol.% Yb₂O₃) and Li₂O (0 and 8 mol.% Li₂O) were prepared into form of glass microspheres. Pechini's sol-gel method was used for the preparation of precursor powders for FS, and a description of this procedure in detail is in the work [4]. The phase composition of prepared microspheres was investigated by X-ray powder diffraction (Panalytical Empyrean DY1098 X-ray diffractometer) in 2theta range from 10 to 80°. The measured X-ray patterns were evaluated using HighScore Plus software and PDF4 and COD 2023 databases. The morphology of prepared glassy particles was studied by scanning electron microscopy (SEM JEOL JSM-7600 F/EDS/WDS/EBSD). An accelerating voltage of 15 kV was used for the measurements. The thermal properties of the microspheres were investigated in the temperature range 35-1300°C, with a heating rate of 10 °C/min in the N₂ atmosphere, using of Netzsch STA 449 F1 Jupiter analyzer. PL spectra were measured using Fluorologist 3: FL 3-21 (Horiba) device at excitation wavelength 378 nm.

Results and discussion

XRD patterns of prepared glasses showed predominantly amorphous character (presence of amorphous hump in 25-40 °2theta interval). However, the traces of the YAG phase were detected by XRD analysis, the highest intensity was observed in samples with Er^{3+} and Li^+ addition. SEM analysis proves the spherical, fully remelted, smooth particles with dimensions of 1-60 μm without any sign of crystallisation. In DSC curves of microspheres, one exothermic effect was presented, with maxima at temperature intervals 916-930 °C, depending on the composition. This effect could be attributed to the crystallization of YAG (COD – 96-200-3067). A similar result was described by Ma et al in their work [5]. These authors used a combination of DSC and HT XRD analysis for the study of glasses with YAG composition, and the exothermic effect with maxima at 930 °C was attributed (based on comparison with HT-XRD measurement) to YAG crystallization. Also, the shift of maxima of this effect to higher temperatures with Li^+ addition was observed, which might indicate higher thermal stability and glass-forming ability of this composition. The spectra typical for glassy materials were obtained by PL measurements, while typical emissions of the Er^{3+} ions were observed at ~550 nm (green region) and at ~650 nm (red region). These emissions correspond to typical electron transitions $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ in the green area and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ in the red area. In addition, no significant Stark splitting of the individual emission bands was observed, as is observed in the PL spectra of Er^{3+} -doped crystalline aluminates. This result testifies the possibility of using aluminate glasses as a suitable matrix for doping with Er^{3+} ions. An increase of green and a reduction of red emission intensity in the sample with the addition of Li^+ ion was observed, opening the possibility for using this material as an emitter of pure green light. This result could be attributed to the decreasing phonon energy of the matrix, which increases the $^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{S}_{3/2}$ states population at the expense of the population of the $^4\text{F}_{9/2}$ state. A decrease in the intensity of both green and red radiation in comparison with the Er^{3+} YAG sample was observed in the YAG sample doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ions. This may be due to the low concentration of Yb^{3+} ion in glasses, which does not allow sufficient transfer of absorbed energy to Er^{3+} .

Conclusion

Glass microspheres with YAG composition doped with Er^{3+} and varying amounts of Yb^{3+} and Li^+ were prepared. XRD analysis revealed that the prepared systems were predominantly amorphous with traces of the YAG phase. In the DSC curves, a single exothermic effect was observed at temperature intervals ranging from 916 to 930°C. The exothermic maxima temperature was highest in the Li^+ doped sample and could be attributed to the crystallization of the YAG phase. PL spectra showed characteristic emissions of Er^{3+} in the green and red regions of the spectrum. The significant role of the Li^+ ion in the preparation of phosphors that emit pure green light was confirmed.

Acknowledgement

The financial support of this work by the project APVV 19-0010 is gratefully acknowledged.

Literature

- [1] S. Hinojosa, O. Barbosa-García, M. A. Meneses-Nava, J. L. Maldonado, E. de la Rosa-Cruz, G. Ramos-Ortiz: *Optical Materials* 27 (2005) 1839-1844.
- [2] M. Yang, Y. Sui, S. Wang, X. Wang, Y. Sheng, Z. Zhang, T. Lü, W. Liu: *Chemical Physics Letters* 492 (2010) 40-43.
- [3] N. Dubníková, E. Garskaite, A. Beganskiene, A. Kareiva: *Optical Materials* 33 (2011) 1179-1184.
- [4] A. Prnová, K. Bodišová, R. Klement, M. Migát, P. Veteška, M. Škrátek, E. Bruneel, I. Van Driessche, D. Galusek: *Ceramic International* 40 (2014) 6179-6184.
- [5] X. Ma, X. Li, C. Genevois, B. Ma, A. Etienne, C. Wan, E. Véron, Z. Peng, M. Allix: *Nature Communications* 1175 (2018) 3467-3476.

Substitution reactions at the solid–liquid interface of a sub-micron/nanometer $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})$ complex

Yogeswara Rao Pateda,^{a,b} Olga Impert,^b Erik Rakovský,^a Anna Katafias,^b Rudi van Eldik^b

^a*Faculty of Natural Sciences, Comenius University, 84215 Bratislava, Slovakia*

^b*Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, Gagarina 7, 87-100 Toruń, Poland*

rao2@uniba.sk

The replicable method of synthesis of submicron/nanometer particles of the coordination compound of the formula $\text{K}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$ was developed. The preparation is based on an anti-solvent method combined with a sonication technique. SEM (Fig.1a) and DLS were used for size determination of the obtained particles. These particles were furthermore shown to exchange their water molecule at the solid-liquid interface, as it happens in homogenous systems, i.e., aqueous solutions. The products of the water ligand substitution with thiourea (TU) and SCN^- are also of submicron/nanometer size particles (Fig. 1b, c). The visible spectra of the resulting TU and NCS complexes particles dissolved in water, demonstrate an absorption band at 466 and 460 nm, respectively (Fig.2).

Following the processes as a function of stirring time and ligand concentration we have proved that ligand replacement reactions at the solid-liquid interface enable modification of the submicron/nanometer coordination compounds and ultimately tuning their properties.

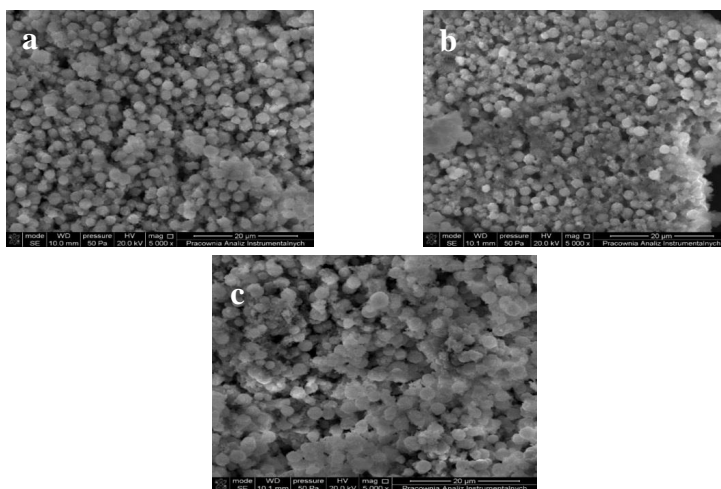


Fig.1. SEM images for (a) $\text{K}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$, (b) $\text{K}[\text{Ru}(\text{edta})(\text{TU})]$, (c) $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{edta})(\text{SCN})]$.

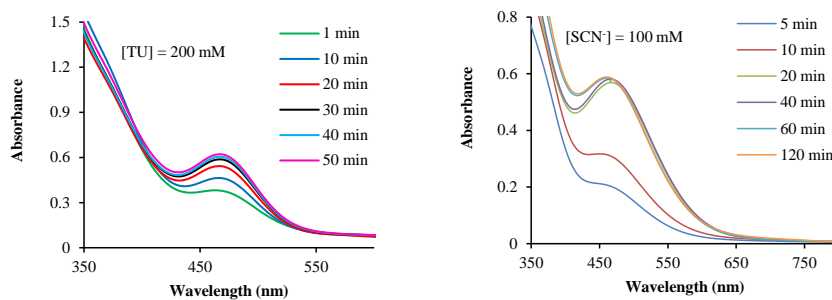


Fig.2. Spectral changes observed for the replacement of a water molecule in $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^{0-}$ by TU and SCN^- ; $[\text{Ru}(\text{III})] = 1.85 \text{ mM}$, $\text{pH} = 2.5$, room temperature, $l = 1 \text{ cm}$.

Acknowledgments: This work was financially supported by the National Science Center (Poland), research project no. 2020/37/B/ST4/01082.

Using Sodium, Potassium and Calcium Carbonates as Fly Ash Activators to Achieve Higher Leachability of Aluminum

Marko Michal*, Opravil Tomáš a Kříkál Jakub

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

xcmarkom@fch.vut.cz

At present, as the demand for recycling, evaluation, reuse, and application of by-products from various industries increases, and natural deposits of important production commodities continue to deplete or become impoverished, the utilization of CCPs as a potential source of raw materials is becoming increasingly important. Despite the gradual decline in the proportion of electricity production from traditional combustion processes, Central Europe still produces tens of millions of tons of coal combustion products (CCPs) annually. Among this mass, the Czech Republic contributes less than 10 million tons of CCPs, with approximately 6.5–7 million tons being fly ash (FA).

The chemical composition of FA is of particular interest, as it can contain up to 30% Al_2O_3 , around 5% Fe_2O_3 , and 2% TiO_2 . This makes it a relatively profitable source of these commodities. Previous research on the recovery of FA has shown that conventional hydrometallurgical procedures, such as one-step extraction in mineral acids (sulfuric, hydrochloric, nitric, phosphoric, or their mixtures), cannot be universally applied to all types of fly ash. The leachability of the monitored elements is significantly higher in the case of FA from fluidized coal combustion, especially in filter FA with a lower content of unreacted desulfurization agent compared to high-temperature fly ash (HTFA).

Based on extensive research, the key to finding a potentially universal method for all types of FA seems to lie in combining a thermal sintering reaction with a suitable activating agent, followed by leaching in a sulfuric acid solution, even at a low concentration of approximately 5 wt.%. The high-temperature activation reaction involves the chemical modification of fly ash composition, wherein the glass fraction or resistant minerals like mullite are converted into components that are more susceptible to degradation in an acidic environment. Experimental evidence has confirmed that alkaline ions, specifically sodium, potassium, and calcium, can serve as effective activating agents by inducing changes in the chemical composition and mineralogy of the samples.

In this study, sodium, potassium, and calcium carbonates were selected as sintering agents, with varying ash-to-reagent ratios of 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0 to FA. The temperature regime employed in the experiments was based on previous successful trials, involving gradual heating at a rate of 5–10 °C per min until reaching 1000 °C, followed by a 60 min hold at this temperature and subsequent cooling to 500 °C at a rate of 5 °C per min. Finally, rapid cooling to room temperature was achieved within minutes. It was observed that excessively rapid cooling below 500 °C led to the auto-disintegration of the materials into smaller fragments or fine particulate systems. Notably, samples activated with calcium carbonate exhibited a crumbly texture and could be easily ground by hand, whereas those sintered with sodium and potassium carbonates formed relatively solid balls that required grinding. Furthermore, the overall grindability of the material decreased with increasing amounts of activator added.

The sintered precursors were subsequently subjected to extraction in a sulfuric acid environment, utilizing various concentrations corresponding to the proportion of the theoretical total stoichiometric reaction as 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, and 1.2 equivalents in sulfuric acid. During this process, the leachability of aluminum, iron, and titanium was continuously monitored over a period of time. The

results demonstrated that when sodium and potassium activators were employed, the maximum leachability of aluminum, ranging from 70% to 80%, was achieved. Conversely, when the calcium reagent was utilized, an impressive leachability of up to 98% of the aluminum present was observed.

Acknowledgements

This outcome has been achieved with the financial support by the project of specific research FCH-S-23-8200.

Bibliography

- [1] FEČKO, Peter. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.
- [2] 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>
- [3] MARKO, M, T OPRAVIL, J MASILKO and J PORIZKA. Possibilities of fly ash activation in alumina recovery process. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering [online]. 2019, 583 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1088/1757-899X/583/1/012003. ISSN 1757-899X. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/583/1/012003>.
- [4] SHEMI, A., R.N. MPANA, S. NDLOVU, L.D. VAN DYK, V. SIBANDA and L. SEEPE. Alternative techniques for extracting alumina from coal fly ash. *Minerals Engineering* [online]. 2012, 34, 30-37 [cit. 2020-07-19]. DOI: 10.1016/j.mineng.2012.04.007. ISSN 08926875. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687512001574>.
- [5] SUN, Yinglong, Zhenkai LIANG and Fangyan SUN. Recovery of Alumina from Coal Fly Ash by CaCl₂ Calcination Followed by H₂SO₄ Leaching. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology* [online]. 2017, 7(427) [cit. 2020-06-30]. DOI: 10.4172/2161-0525.1000427. ISSN 2161-0525. Available at: <https://www.omicsonline.org/open-access/recovery-of-alumina-from-coal-fly-ash-by-cac12-calcination-followed-byh2so4-leaching-2161-0525-1000427.php?aid=84655>.
- [6] WANG, Ming Wei, Jing YANG, Hong Wen MA, Jie SHEN, Jin Hong LI and Feng GUO. Extraction of Aluminum Hydroxide from Coal Fly Ash by Pre-Desilication and Calcination Methods. *Advanced Materials Research* [online]. 2011, (396–398), 706–710 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.706. ISSN 1662-8985. Available at: <http://www.scientific.net/AMR.396-398.706>.
- [7] 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. 2020-03-29]. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60034-9. ISSN 1003-6326. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632610600349>.

Vplyv geotermálneho roztoku na viaczložkové cementové pasty

Kristína Compeľová, Eva Kuzielová

*FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
ÚSTARCH SAV, Dúbravská cesta 9, 845 03 Bratislava*

kristina.compelova@stuba.sk

Úvod

Na cementové materiály v geotermálnych vrtoch pôsobí degradujúco vysoká teplota, tlak aj geotermálna voda. Zloženie geotermálnej vody závisí od zloženia okolitých hornín. Vo všeobecnosti dominujú z korozívnych zložiek chloridy, sírany a hydrogenuhlíčitany [1].

Väčšina geotermálnych vôd je typu NaCl. V lokálnych zdrojoch, konkrétne z oblasti Ďurkova, je geotermálna voda rovnakého druhu. V najväčšom množstve zastúpený NaCl tvorí až cca 80 hm % zo všetkých rozpustených zložiek [2].

Práca porovnáva vplyv zloženia roztoku, ktorý simuluje geotermálnu vodu z tejto oblasti, s vplyvom roztoku, ktorý obsahuje iba NaCl, na cementové pasty rôzneho zloženia. Koncentrácia NaCl je v oboch roztokoch rovnaká.

Experimentálna časť

Cementové pasty, ktorých zloženie je uvedené v Tab. 1, boli uložené v roztokoch za laboratórnych podmienok po dobu 90 dní. Geotermálny roztok pozostával z NaCl (26,1 mol/l), NaHCO₃ (2,4 mol/l), H₃BO₃ (1,3 mol/l), KCl (1,0 mol/l) a H₂SO₄ (0,7 mol/l). Ako referencie slúžili cementové pasty, ktoré za rovnakých podmienok hydratovali vo vode.

Pre štúdium zmien fázového zloženia bola použitá termogravimetrická (TGA, 50 ± 0,1 mg práškovej vzorky, otvorený Pt téglík, do 1000 °C, syntetický vzduch s čistotou 5,0) a röntgenová prášková analýza (RTG; CuKα, λ = 0,1540598 nm, 40 kV, 30 mA, 2θ = 5 až 90).

Tab. 1 Zloženie pripravených vzoriek (v hm %).

Vzorka	WD	WMK	WSF	WBFS
D	100	–	–	–
D15SF15MK	70	15	15	–
D15SF15BFS	70	–	15	15

Použitie suroviny: vysoko síranovzdorný cement (D; Dyckerhoff GmbH), kremičitý úlet (SF; Oravské ferozliatinárske závody, a.s.), metakaolín L05 (MK; Mefisto, České lupkové závody a. s.), jemne granulovaná vysokopecná troska (BFS; Kotouč Štrambersk, spol. s r. o). Použitý vodný súčiniteľ – 0,44.

Výsledky a diskusia

Chloridové ióny obsiahnuté v roztokoch môžu interagovať s cementovými materiálmi za vzniku Cl-AFm fáz. Tvorja sa dvomi mechanizmami. V jednom z nich reagujú Cl⁻ ióny s Ca(OH)₂ a následne C₃A, prípadne C₄AF. Pri tejto reakcii sa mení aj pH, pretože vzniká NaOH. V druhom prípade Cl⁻ ióny nahrádzajú SO₄²⁻ alebo CO₃²⁻ prítomné v AFm. Okrem takto vytvorených

chemických väzieb, sa Cl^- ióny viažu aj fyzikálne. Adsorbujú sa na hydratačných produktoch cementových materiálov (kalciumaluminátsilikáthydrátov (C-A-S-H)) [3].

Dôležitú rolu pri pôsobení Cl^- iónov zohráva množstvo Al_2O_3 v surovinovej zmesi a následne vytvorené fázové zloženie. Zo všetkých skúmaných vzoriek obsahovali najviac Al_2O_3 vzorky, v ktorých bol MK. Týmto cementovým zmesiam prislúchajú aj najväčšie DTG píky v oblasti dehydroxylácie Cl-AFm fáz, teda v rozmedzí teplôt 100 – 150 °C a 230 – 410 °C [4]. Väčší podiel Cl-AFm v zmesových vzorkách s obsahom MK potvrdila aj RTG.

Pri tomto zložení bol tiež pozorovaný najväčší rozdiel medzi povrchovou a vnútornou časťou, pričom sa pravdepodobne prejavil vplyv vytvoreného fázového zloženia a väčšieho množstva Cl-AFm na povrchu. Zmesi s obsahom trosky obsahovali menej Cl-AFm a pravdepodobne aj následkom pórovitejšej štruktúry kvôli pomalšie reagujúcej troske ióny z roztokov prenikli hlbšie do vzoriek.

Tvorbu Cl-AFm z monosíranu potvrdzujú úbytky hmotností v oblasti jeho rozkladu, teda pri cca 170 °C. DTG pík v danej oblasti bol pozorovaný vo vzorkách s obsahom MK aj v referenčnej cementovej paste, ktoré boli uložené vo vode. Pri pôsobení roztokov TGA jeho prítomnosť nepreukázala.

Úbytky hmotnosti v teplotnom intervale 400 – 500 °C aj v referenčnej cementovej paste zase naznačujú, že Cl-AFm fázy vznikli aj reakciou Cl^- iónov s $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ktorý sa v danom rozmedzí teplôt rozkladá. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je v menšom množstve zastúpený vo vzorkách s vyšším obsahom Cl-AFm. V prípade referenčnej cementovej pasty sa zároveň prejavil najväčší rozdiel medzi pôsobením geotermálneho a NaCl roztoku, pričom viac Cl-AFm sa vytvorilo vplyvom NaCl roztoku.

Na rozdiel od cementových trámcov uložených v roztokoch, pre každú zo vzoriek vytvrdzovaných vo vode, bez ohľadu na zloženie, sa v oblasti rozkladu Cl-AFm nezaznamenali žiadne DTG píky, len pozvoľný pokles hmotnosti vzhľadom na rozklad ďalších hydratačných produktov.

Záver

Pôsobenie roztokov závisí od zloženia surovinovej zmesi a následne vytvoreného fázového zloženia a pórovej štruktúry. Významný vplyv na zakomponovanie Cl^- iónov do štruktúry cementových pást mal obsah Al_2O_3 . Vzorky zložené z MK, ktoré obsahovali najviac Al_2O_3 , mali aj najviac Cl-AFm. V týchto cementových pastách bol aj najvýraznejší rozdiel medzi povrchovou a vnútornou časťou. Odlišný vplyv geotermálneho a NaCl roztoku sa prejavil najmä v prípade referenčnej cementovej pasty.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol vďaka finančnej podpore grantu VEGA 2/0032/21.

Literatúra

- [1] Nogara, J.; Zarrouk, S. J. Corrosion in geothermal environment: Part 1: Fluids and their impact Renewable Sustainable Energy Rev. 2018, 82, 1333-1346.
- [2] Vranovská, A., Bondarenková, Z., Král, M. a Drozd, V., 1999a: Košická kotlina – štruktúra Ďurkov – hydrogeotermálne zhodnotenie. Správa. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra (ID 83 225), 90 s.
- [3] Babaahmadi, A.; Machner, A.; Kunther, W.; Figueira, J.; Hemstad, P.; De Weerd, K.; Chloride binding in Portland composite cements containing metakaolin and silica fume, Cem. Concr. Res., 2022, 161, 106924.
- [4] Chen, Z.; Ye, H. Understanding the impact of main seawater ions and leaching on the chloride transport in alkali-activated slag and Portland cement, Cement and Concrete Research, 2023, 164, 107063.

Biokompatibilné skafoldy na báze hydroxyapatitu pripravené 3D tlačou

M. Pischová¹, I. Vašková², P. Veteška¹, M. Orlovská¹, J. Feranc², Z. Hajdúchová¹, M. Janek¹

¹Department of Inorganic Materials, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovakia

² Department of Plastics, Rubber and Fibers, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovakia

martina.pischova@gmail.com

Úvod

V súvislosti so zvyšujúcim sa výskytom defektov kostného tkaniva v ľudskej populácii je v prípade aplikácií pre regeneráciu kostí študovaný pre jeho dobré biokompatibilné a biodegradovateľné vlastnosti hydroxyapatit (HAp) so stechiometrickým pomerom Ca/P = 1,67.[1] Kompozitné materiály obsahujúce hydroxyapatitové plnivo spolu s polymérnym spojivom vykazujú aplikačný potenciál pri ich výrobe metódou tavného nanášania filamentu. Aditívna výroba prináša možnosť výroby personalizovaných skafoldov s minimálnym plytvaním materiálu za pomoci údajov počítačovej tomografie.[2] Cieľom štúdie bolo charakterizovať chemické, fyzikálne a biologické vlastnosti spekaných skafoldov na báze hydroxyapatitu pripravovaných tavnou depozíciou keramiky (FDC).

Experimentálna časť

Pri tejto štúdii boli pomocou dvojzávitkovového extrúdera pripravené dva typy filamentov - filament A) pozostávajúci z 50 % hydroxyapatitu homogenizovaného s 50 % dvojzložkového termoplastického polymérneho spojiva a filament B) obsahujúci 45 % hydroxyapatitovej zložky, 5 % spekacej prísady SiO₂ a 50 % dvojzložkového termoplastického polymérneho spojiva. Ovalita a kvalita povrchu filamentov bola overovaná pomocou optického mikroskopu Zeiss Jena, pričom požadovaná hodnota priemeru bola ~ 1,75 mm, umožňujúca tlač filamentu na komerčnej 3D tlačiarňi. Filamenty boli ďalej podrobené testom mechanickej pevnosti v tlaku pre overenie tlačiteľnosti pomocou mechanického testera SZ-300 vybaveného 3 kN senzorom. Maximálna pevnosť v tlaku ($P_{max,c}$) a Youngov modul pružnosti (E) boli štatisticky vyhodnotené Gaussovou distribučnou funkciou. Tlačiteľnosť pripravených filamentov bola overená tlačou testovacích teliesok na komerčnej FFF tlačiarňi Prusa i3 MK3S+. Vytlačené zelené telieska boli ďalej charakterizované s cieľom získať údaje o rozmerovej presnosti 3D tlače a v ďalšom kroku boli zbavené spojiva v programovateľnej peci pri zvýšenej teplote. Následne boli testovacie telieska spekané pri teplotách 1300 °C v kantalovej peci a opakovane bola charakterizovaná ich rozmerová presnosť. Stanovenie rozmerovej reprodukovateľnosti skafoldov a ich zmrštenie bolo pomocou optického mikroskopu testované určením zmien veľkosti štvorcových otvorov reprezentujúcich póry a širok dráh pred a po spekaní. Namerané hodnoty sa vyhodnotili pomocou Gaussovej distribučnej funkcie a z ich

porovnania sa vypočítalo zmrštenie materiálu, ktoré je potrebné pri výpočte veľkosti budúcich skafoldov. V druhom kroku sa uskutočnili *in vitro* testy kontaktnej toxicity spekaných skafoldov pripravených z filamentov A) a B) pomocou agar-difúzneho testu a testu kontaktnej toxicity. V oboch testoch boli použité ľudské dermálne fibroblastické bunky vo fyziologickom roztoku.

Výsledky a diskusia

Bolo zistené, že priemery oboch filamentov sa nachádzali v rozmedzí ~ 1,75 mm s ovalitou lepšou ako 99,7 % čím sa potvrdila ich použiteľnosť pre tlač na komerčnej 3D tlačiarňi. Hodnoty $P_{max,c}$ filamentov A) a B) obsahujúcich dvojzložkové polymérne spojivo skladovaných za rovnakých podmienok boli v priemere 2,6-krát vyššie s E 2,3-krát väčším ako v prípade hodnôt v predošlej štúdii s použitím jednozložkového polymérneho spojiva. Obe stanovené premenné potvrdili Gaussovskú distribúciu hodnôt, preukázanú dobrými výsledkami Kolmogorovho-Smirnovovho testu. V prípade overovania reprodukovateľnosti tlačiteľnosti a zmrštenia materiálu dosiahli skafoldy pripravené technológiou FFF z filamentu A) v priemere 30 % zmrštenie šírky dráh a 34 % zmrštenie šírky štvorcových otvorov, zatiaľ čo v prípade skafoldov pripravených z filamentu B) dosiahlo zmrštenie šírky dráh v priemere 28 % a 41 % zmrštenie šírky štvorcových otvorov. Z týchto hodnôt zmrštenia vidno, že spekacia prísada SiO_2 ovplyvnila spekanie HAP a jeho konečné zmršťovanie pri spekaní. Zároveň boli pomocou snímok optického mikroskopu zistené hodnoty veľkosti pórov väčšie ako 150 μm , čím bola potvrdená schopnosť tejto technológie tvarovať póry s rozmermi vhodnými pre vaskularizáciu tlačенých skafoldov. V prípade zisťovania toxicity spekaných skafoldov bolo oboma testami potvrdené ich netoxické správanie pokiaľ boli vyrobené z filamentu A), prekvapivo však bola oboma testami potvrdená bunková toxicita v prípade skafoldov pripravených z filamentu B).

Záver

Výsledky dosiahnuté touto štúdiou potvrdili, že mechanické vlastnosti a tlačiteľnosť testovaných kompozitných filamentov s dvojzložkovým polymérnym spojivom boli lepšie ako v predchádzajúcej štúdii, v prípade ktorej bolo použité iba jednozložkové termoplastické polymérne spojivo. Pomery zmrštenia zelených teliesok a teliesok spekaných pre oba testované filamente vykazovali porovnateľné trendy, čo umožňuje zaručiť výrobu skafoldov s požadovanou veľkosťou pórov po štúdii zmrštenia filamentu so špecifickým zložením. Merania makropórov v spekaných skafoldoch potvrdili teoreticky vhodné veľkosti pórov pre kolonizáciu skafoldu bunkami a ich vaskularizáciu. Filament A) vykazoval netoxické správanie avšak v prípade filamentu B) bolo napriek údajom z literatúry o priaznivom účinku SiO_2 potvrdené toxické správanie spôsobujúce bunkovú smrť.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: grant VEGA 1/0342/21, VEGA 1/0070/22, APVV-21-0173, APVV-16-0341, PP-COVID-20-0025 a projektu ACCORD ITMS201+: 313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] Radulescu, D. E., Vasile, O. R., Andronescu, E., Ficaí, A. Int. J. Mol. Sci. 2023, 24(17), 13157.
- [2] Janek M., Žilinská V., Kovár V, Hajdúchová Z, Tomanová K., Peciar P., Veteška P., Gabošová T., Fialka R., Feranc J., Omaníková L., Plavec R., Bača Ľ. (2020) Mechanical testing of hydroxyapatite filaments for tissue scaffolds preparation by fused deposition of ceramics. J. Europ. Ceram. Soc. 40, 4932–4938. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.061.

SPEKANIE HYDROXYAPATITU SO SPEKACÍM PRÍDAVKOM V APLIKÁCIÁCH 3D TLAČE

Roman Fialka*, Marián Janek

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

*roman.fialka@stuba.sk

Úvod

Hydroxid tris-fosforečnan pentavápenatý – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, známy ako hydroxyapatit je hlavný organický komponent kostí a zubov. Jeho použitie v tkanivovom inžinierstve je dokumentované od päťdesiatych rokov minulého storočia a odvtedy bola syntéza hydroxyapatitu ako potenciálneho materiálu pre náhradu kostí dôkladne skúmaná. V nedávnej dobe bolo vykonaných množstvo štúdií, ktoré mali za cieľ kombinovať hydroxyapatit s rôznymi prídavkami s cieľom modifikovať jeho bioaktivitu. [1] Potenciálnou prísadou do keramických systémov na báze hydroxyapatitu môže byť prímes oxidu kremičito-horečnatého obsahujúceho anorganické biokompatibilné zložky. Zlúčeninou s podobným chemickým zložením je mastenec $[\text{Si}_4][\text{Mg}_3]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, obsahujúci horčík prítomný v oktaedrických sieťach tohto prírodného vrstevnatého minerálu. Mastenec sa okrem iného využíva vo viacerých priemyselných aplikáciách alebo ako aktívne plnivo v polymérnych kompozitoch na zlepšenie ich mechanických vlastností. Štúdie o biokompatibilite mastenca a jeho medicínskom použití sú v literatúre vzácné a boli publikované len relatívne nedávno. Keďže sa mastenec skladá z biokompatibilných prvkov, možno očakávať, že sa jedná o biokompatibilný minerál. [2]

Táto štúdia bola zameraná na prípravu a skúmanie kompozitov na báze hydroxyapatitu a vplyvu spekacích prísad na výsledné fyzikálne a chemické vlastnosti spekaného hydroxyapatitu. Prvá časť bola zameraná na charakterizáciu materiálu obsahujúceho prísady mastenca, zatiaľ čo druhá časť skúmala mechanické vlastnosti vzoriek pripravených 3D tlačou z materiálov obsahujúcich čistý hydroxyapatit v porovnaní s hydroxyapatitom s prísadou mastenca.

Experimentálna časť

Na charakterizáciu materiálu sa v prvom stupni pripravili vzorky z hydroxyapatitu farmaceutickej kvality zmiešané s práškovým mastencom nahrádzajúcim 1, 5 a 15 hm. % HA v zmesi. Zmiešané prášky sa lisovali do malých tabliet na uniaxiálnom lise pod tlakom 4,5 MPa a potom sa spekali pri 1300 °C v elevátorovej peci. Objemová hmotnosť tabliet zahŕňajúca aj porozitu vzoriek bola stanovená pred a po spekaní Archimedovou metódou, pričom ako pomocná kvapalina bola použitá ortuť. Morfológia povrchov pripravených vzoriek bola skúmaná skenovacím elektrónovým mikroskopom. Na elementárnu analýzu vzoriek sa použila energeticky disperzná röntgenová spektroskopia. Nakoniec sa použila röntgenová difrakčná analýza na stanovenie fázového zloženia spekaného materiálu.

V druhej časti štúdie bola vytlačená séria testovacích trámčekov pomocou procesu 3D tlače z filamentov obsahujúcich čistý hydroxyapatit a hydroxyapatit s 1 hm. % prídavku mastenca. Vytlačené telesá boli pripravené s použitím hustôt výplne 49 % a 100 % a následne spekané pri teplotách 1300 a 1400 °C. Optická mikroskopia sa použila na zistenie vizuálnych defektov vytlačených telies. Objemová hmotnosť vzoriek pred a po spekaní bola stanovená Archimedovou metódou, s použitím destilovanej vody ako pomocnej kvapaliny. Nakoniec bola stanovovaná pevnosť v ohybe pomocou trojbodového ohybu vzoriek definovanej normou STN EN ISO 6872.

Výsledky a diskusia

V prvej časti štúdie údaje z Archimedovej metódy ukázali, že došlo k výraznému poklesu objemovej hmotnosti vzoriek so zvyšujúcou sa koncentráciou spekacej prísady v dôsledku pozorovanej vyššej pórovitosti vzoriek. Výnimkou bola vzorka obsahujúca 15 hm. % mastenca. Skenovacia elektrónová mikroskopia ukázala, že na povrchu tejto vzorky boli pozorované pravdepodobne duté, šesťuholníkové, ihličkovité kryštály. Na povrchu vzoriek obsahujúcich nižšie koncentrácie aditíva bola pozorovateľná jemná kryštalická fáza a po ďalšej zvýšení koncentrácie mastenca vznikali aj výrazné pozorovateľné póry. EDX spektroskopia potvrdila, že ihličkovité kryštály sa skladajú predovšetkým z prvkov Si a Mg pôvodne prítomných v mastenci. Táto analýza tiež dokázala, že došlo k difúzii horčička z mastenca do okolitého hydroxyapatitu. XRD analýza ukázala transformáciu hydroxyapatitovej fázy na β -fosforečnan vápenatý (trikalciumfosfát, TCP) už pri koncentrácii mastenca 1 hm. %. Na porovnanie, prídavok 5 a 15 hm. % mastenca, viedol k transformácii HA na fázu podobnú merrilitu $\text{Ca}_{19}(\text{Mg})_2(\text{PO}_4)_{14}$, ktorá má izomorfnú kryštalovú štruktúru s β -fosforečnanom vápenatým.

V druhej časti štúdie sa porovnávali vlastnosti testovaných 3D teliesok vytlačených z materiálu s čistým hydroxyapatitom a hydroxyapatitu s prísadou mastenca. Pridanie mastenca priaznivo modifikovalo tvarovateľnosť kompozitu počas 3D tlače, čo malo za následok menej pozorovateľných defektov a trhlin pod optickým mikroskopom v porovnaní s vláknami tlačenými z filamentu na báze čistého hydroxyapatitu. Analýza objemovej hmotnosti testovacích teliesok tlačených so 49 %-ntnou výplňou ukázala, že vzorky obsahujúce pridaný mastenec ako prísadu na spekanie mali o niečo nižšiu objemovú hmotnosť ako vzorky vyrobené z čistého hydroxyapatitu. Rovnaké zistenie bolo aj pre telesá spekané pri 1400 °C a telesá so 100 % hustotou výplne. Okrem toho skúšky v trojbodovom ohybe odhalili o niečo vyššie hodnoty pevnosti v ohybe po pridaní mastenca vrátane priaznivého efektu spekania pri zvýšenej teplote.

Záver

Výsledky štúdie ukázali, že mastenec použitý ako spekacia prísada pri obsahoch okolo 1 hm. % ovplyvňuje proces rozkladu hydroxyapatitu a tvorbu β -TCP pri zvýšených teplotách. Vyššie obsahy mastenca, nad 5 hm. %, transformujú HA na novú fázu podobnú merrilitu. Difúzia horčička z mastencových prísad do hydroxyapatitovej fázy počas procesu spekania bola dokázaná EDX mapovaním. Testy mechanických vlastností ukázali, že vyššia teplota spekania a vyššia hustota výplne, ako aj pridanie mastenca majú pozitívny vplyv na pevnosť v ohybe 3D tlačených vzoriek.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: grant VEGA 1/0342/21, VEGA 1/0070/22, APVV-21-0173, APVV-16-0341, PP-COVID-20-0025 a projektu ACCORD ITMS201+ 313021X329, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] Tavaafoghi, M., Kinsella, J. M., Gamys, C. G., Gosselin, M., & Zhao, Y. F. (2018). Silicon-doped hydroxyapatite prepared by a thermal technique for hard tissue engineering applications. *Ceramics International*, 44(15), 17612–17622.
- [2] Nunes Nicomedes, D. N., Mota, L. M., Vasconcellos, R., Medrado, N. V., de Oliveira, M., Costa de Alvarenga, É., Manhobosco, T. M. (2021). Comparison between hydroxyapatite/soapstone and hydroxyapatite/reduced graphene oxide composite coatings: Synthesis and property improvement. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 121, 104618.

Aplikovaná organická chemia

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SMALL-RING ANALOGUES OF ROMANDOLIDE

Michaela Tóthová^a, Artëm Nikipelov,^a Vladimír Dacho,^a Philip Kraft,^b and Peter Szolcsányi^a

^a *Department of Organic Chemistry, Slovak University of Technology, Radlinského 9, SK-812 37, Bratislava, Slovakia*

^b *Symrise AG, S&C Global Innovation Fragrances, New Molecules Synthesis, Building D 209, Mühlenfeldstr. 1, DE-37603 Holzminden, Germany*

E-mail address: xtothovam2@stuba.sk

In the 20th century, a molecule which was given name *Muscone* **1** (Fig. 1) was isolated from a gland of the male musk deer (*Moschus spp.*). This substance emanated a sweet, warm, animalic and powdery scent.^[1] Because of its unique fragrant character, the urge to commercialize such-like molecules emerged. Thus, development of *synthetic* musks began, providing us with five categories so far – nitromusks, polycyclic musks (PCMs), macrocyclic musks, linear (alicyclic) musks and most recently discovered, dienone musks.^[2]

However, health issues and poor biodegradability connected to the use of nitromusks and/or PCMs led to their restrictions in use.^[2] Thus, development and research in the linear musks industry has followed.^[3]

Romandolide **2** (Fig. 1), prominent member of linear musks family was discovered by replacing the *gem*-dimethyl moiety of *Helvetolide* **3** (Fig. 1) with a carbonyl group. Possessing fruity, musky character with a camphor nuance, with its threshold of 0.4 ng/L air, *Romandolide* **2** found its place in perfumes like '*Absolu*' (Rochas, 2002) or '*Murmure*' (Van Cleef & Arpels, 2002).^[2]

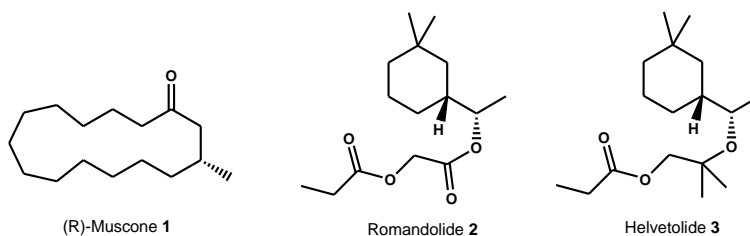
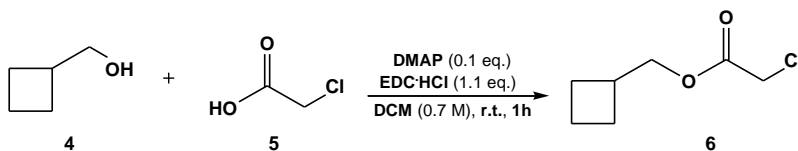


Fig. 1: Musks.

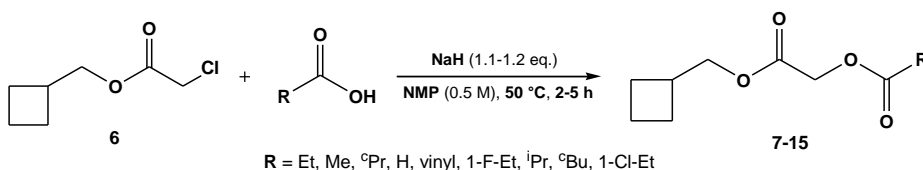
Despite the vast effort on the SAR studies in this area, only one report deals with the effect of contraction and/or expansion of cyclohexane ring of *Romandolide* **2**. In order to scrutinize the effect of ring size on the olfactory properties of such homologues, 5-, 7- and 8-membered ring analogues have been prepared. The result of this study^[3] showed, however, that **none** of the newly prepared molecules emanated any musky scent, which could lead to the assumption that (substituted) 6-membered ring is crucial for muskiness. However, analogous 3- and/or 4-membered rings have not been prepared. Therefore, we decided to scrutinise the effect of cyclobutane analogues of **2** and evaluate their fragrance.

Synthesis of designed targets started with Steglich esterification of commercially available cyclobutylmethanol **4** with chloroacetic acid **5** in the presence of water-soluble carbodiimide (EDC·HCl) and DMAP as a catalyst. The pure chloroester **6** was obtained after vacuum distillation (Scheme 1).



Scheme 1: Preparation of cyclobutylmethyl 2-chloroacetate **6**.

Subsequently, common intermediate **6** underwent a series of parallel S_N reactions with various *in situ* made carboxylates. The pure diesters **7-15** were obtained after FLC (Scheme 2).



Scheme 2: Preparation of diesters **7-15**.

The sensory evaluation by panel of trained perfumers (Symrise Ltd.) showed that **none** of our molecules emanated musky scent. However, they all possessed pleasant character, mostly with **fruity**, **chocolate** and **banana** notes (Table 1).

Compound (R)	Odor description	Yield
6	fruity in direction of kiwifruit, banana , reminiscent of prenyl and isoamyl acetate, with technical aspects of ethyl acetate	78%
7 (Et)	ivy, green note, with fatty chocolate character	70%
8 (Me)	animalic chocolate note recalling cocoa beans, with herbal facets and an oily, olive oil character	53%
9 (°Pr)	fruity , banana note with fatty and chocolate -type aspects	69%
10 (H)	fruity , banana note with herbal aspects and a chocolate , cocoa-bean side	38%
11 (vinyl)	green, champignon, mushroom character with slight chocolate facets	15%
12 (1-F-Et)	very weak, solvent, slightly chocolate and banana	23%
13 (°Pr)	weak, reminiscent of chocolate with fruity , banana -type side notes	65%
14 (°Bu)	sweet, round, candy-like, with solvent pleasant undertones, reminiscent of flowers*	18%
15 (1-Cl-Et)	very weak, peach, candy-like, with sulfur undertones*	15%

* Evaluated by authors.

Table 1: Sensory evaluation and yields of prepared molecules.

Acknowledgements:

This research was funded by the Grant Agency of the Slovak Republic (VEGA 1/0162/20).

Literature:

- [1] Kraft P.: *Aroma Chemicals IV: Musk*s. In *Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances*, Rowe D.J. (Ed.), **2004**, 143-168.
- [2] Matysiak J., Gorzel M., Skrzypek A.: *Arch. Physiother. Glob. Res.*, **2021**, 25, 43-51.
- [3] Eh M.: *Chem. Biodivers.*, **2004**, 1, 1975-1984.

Dizajn a syntéza nových inhibítorov α -L-fukozidáz

Bc. Radoslav Kováčik

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

kovacik.rado99@gmail.com

α -L-Fukozidázy sú enzýmy zo skupiny hydroláz, ktoré katalyzujú hydrolýzu α -L-fukózových zvyškov oligosacharidov na povrchu buniek. Ľudské fukozidázy sú súčasťou mnohých patologických procesov v ľudskom organizme.[1] Ich zvýšená aktivita zohráva dôležitú úlohu v šírení metastáz. Na druhej strane nízka hladina α -L-fukozidáz vedie k vzniku dedičného ochorenia fukozidózy. Ovplynvenie aktivity α -L-fukozidáz môže mať veľký význam v diagnostike a liečbe spomenutých ochorení.

Medzi významné inhibítory patria iminocukry, ktoré svojou štruktúrou napodobňujú sacharidový zvyšok. Doposiaľ bolo izolovaných, pripravených a biologicky testovaných viacero účinných iminocukrov napr. piperidínového alebo pyrrolidínového typu. My sme sa zamerali na polyhydroxylované pyrrolidínové alkaloidy s modifikovanou metylovou skupinou v C-5 polohe a s (2*S*,3*S*,4*R*,5*S*)-absolútnou konfiguráciou. Významní predstavitelia tejto skupiny sú 4-*epi*-(+)-kodonopsinín (1) a jeho *N*-nemetylovaný analóg (2) s veľmi sľubnými hodnotami IC₅₀ a K_i (Schéma 1).[2]

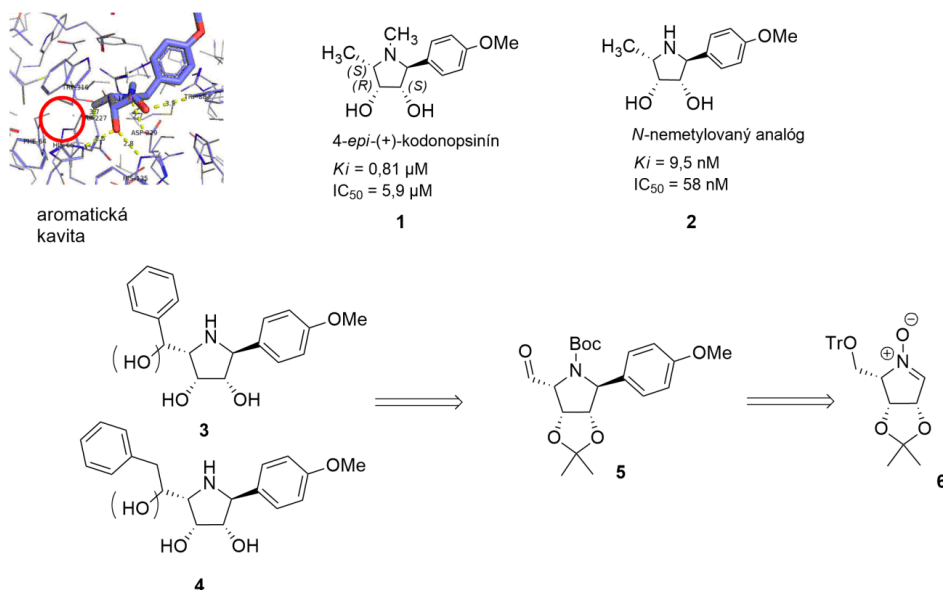


Schéma 1: Retrosyntetická analýza nových analógov 4-*epi*-(+)-kodonopsinínu.

Analýzou publikovaných 3D dát komplexu FUCA-1 s 4-*epi*-(+)-kodonopsinínom[3] sa zistilo, že za afinitu zlúčeniny k enzýmu sú zodpovedné vodíkové interakcie s Trp-88, His-66 a His-135

a elektrostatická interakcia s Asp-229. Aromatický substituent umiestnený v polohe C-5 namiesto metylovej skupiny by mohol interagovať s aromatickou kavitou enzýmu tvorenou Trp-316, Trp-227 a Phe-64, čo by mohlo viesť k vylepšeniu inhibičnej aktivity. Na základe týchto zistení boli navrhnuté nové analógy 4-*epi*-(+)-kodonopsinínu s benzylovým (**3**) a fenetylovým (**4**) substituentom v tejto polohe (Schéma 1).

Hlavným medziproduktom celej syntézy je pyrolidín-karbaldehyd **5** (Schéma 1), ktorý sme pripravili z literárne známeho nitrónu **6**. Kľúčovým krokom jeho prípravy bola vnútromolekulová S_N2 cyklizácia oxímu **7** (Schéma 2), ktorý bol pripravený silyláciou hydroxyskupiny oxímu **8** a následnou mezyláciou voľnej sekundárnej hydroxyskupiny. Oxím **8** bol pripravený z D-ribózy po ochránení príslušných hydroxyskupín izopropylidénovým a tritylovým substituentom..

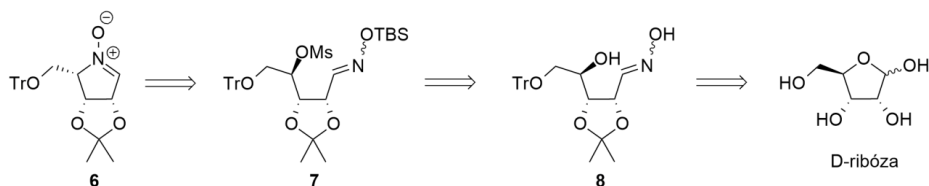


Schéma 2: Retrosyntetická analýza prípravy nitrónu **6** z D-ribózy (21 % po siedmych krokoch).

V literatúre nepopísaný pyrolidín-karbaldehyd **5** sme pripravili sledom reakcií zahŕňajúcich vysoko *trans*-stereoselektívnu adíciu 4-metoxyfenylmagnéziumbromidu na nitrón **6** pri nízkej teplote, hydrogenolyzu N-O väzby zinkom v zmesi kyselina octová/voda, odstránenie tritylovej ochrannej skupiny kyselinou mravčou v dietyléri, ochránenie atómu dusíka Boc-skupinou a na záver oxidáciu primárneho alkoholu Dessovým-Martinovým oxidačným činidlom (Schéma 3).

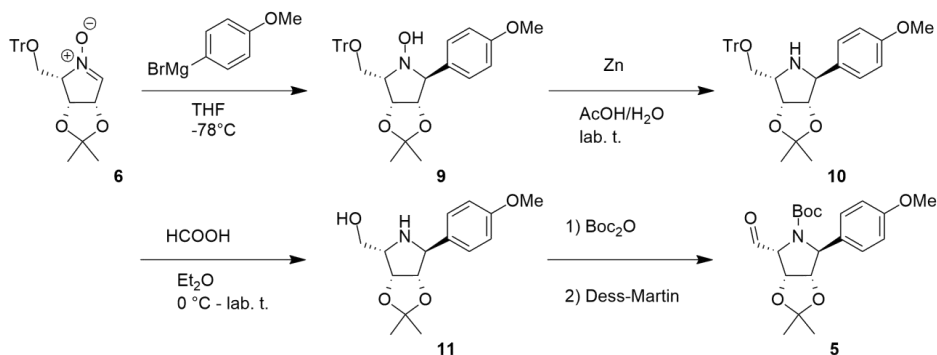


Schéma 3: Priebeh syntézy pyrolidín-karbaldehydu **5** z nitrónu **6**.

Pod'akovanie

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

Literatúra

- [1] Endreffy, I.; Björklund, G.; Szerafin, L.; Chirumbolo, S.; Urbina, M. A.; Endreffy, E. *Immunol Res.* **2017**, *65*, 1025-1030.
- [2] Kotland, A.; Accadbled, F.; Robeyns, K.; Behr, J.-B. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4094-4098.
- [3] Moreno-Clavijo, E.; Carmona, A. T.; Moreno-Vargas, A. J.; Molina, L.; Wright, D. W.; Davies, G. J.; Robina, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7328-7336.

Potenciálne využitie derivátov fluórovaných chinolónov ako anti-alzheimerík

Dana Hajduová, Viktor Milata

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

danahajduova@gmail.com

Chinolóny sú skupinou zlúčenín s veľkou variabilitou použitia, vyplývajúcou z ich fyzikálno-chemických a biologických vlastností. [1] Bolo vyvinutých množstvo chinolónových derivátov a ich analógov s viacerými potenciálnymi biologickými aplikáciami ako antibakteriálne [2] alebo protirakovinové činidlá. [3]

Kyselina kynurénová, ktorá je štruktúrnym izomérom chinolónov, nachádzajúca sa v ľudskom tele ako produkt metabolizmu esenciálnej aminokyseliny tryptofánu (Schéma 1), je cieľom nášho záujmu z dôvodu jej potenciálu ako neuroprotektívnej látky. V prípade neurodegeneratívnych ochorení, vrátane Alzheimerovej choroby, je metabolizmus tryptofánu posunutý smerom k tvorbe neurotoxických produktov, ako napríklad chinolínová kyselina, ktorá je aktivátorom N-metyl-D-aspartátového receptora (NMDAR) a môže spôsobovať excitotoxicitu nadmerným excitovaním neurónov. Zároveň dochádza k redukcii množstva neuroprotektívnych produktov, teda kynurénovej kyseliny ako antagonistu tohto receptora. [4, 5]

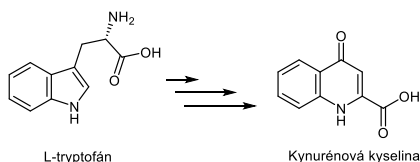


Schéma 1 Premena L-tryptofánu na Kynurénovú kyselinu

Problémom priameho užívania kynurénovej kyseliny je jej nízka permeabilita cez hematoencefalitickú bariéru (BBB), [6] čo je našim cieľom zlepšiť pomocou derivatizácie, konkrétne zavedením amidickej skupiny a atómu fluóru do štruktúry kyseliny kynurénovej.

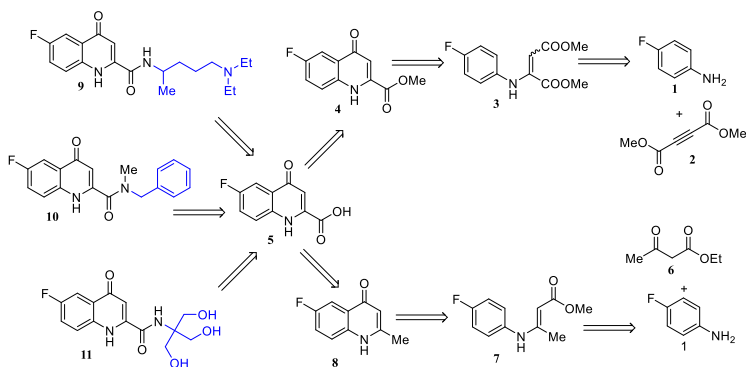


Schéma 2 Retrosyntetická príprava derivátov kynurénovej kyseliny

Syntézu prekursoru - fluórderivátu kynurénovej kyseliny (5) v prvom kroku predstavuje aza-Michaelova adícia, kde 4-fluóranilín (1) vystupuje ako Michaelov donor a dimetyléster kyseliny but-2-indiovej (2), ako Michaelov akceptor, aktivovaný dvomi metoxykarbonylovými skupinami. Nasledovala termická cyklizácia surového aduktu (3). Posledným krokom prípravy kynurénovej kyseliny bola zásaditá hydrolýza jej esteru (4).

Ďalším spôsobom prípravy fluórsubstituovanej kynurénovej kyseliny je Conradova-Limpachova syntéza a následná oxidácia pomocou KMnO_4 . Pri Conradovej-Limpachovej syntéze vycházame z komerčne dostupných a lacných reagentov 4-fluóranilínu (1) a acetooctanu etylového/metylového (6). Ich vzájomnou reakciou vzniknutý medziprodukt (7) sa termicky alebo katalyticky cyklizuje na odpovedajúci Conradovsko-Limpachovský 6-fluór-2-metylchinol-4-ón (8), ktorý oxidáciou poskytne očakávaný prekursor 6-fluórchinol-4-ón-2-karboxylovú kyselinu (5).

Kľúčovým krokom syntézy bolo vytvorenie amidu z kyseliny, kde sme využívali dicyklohexylkarbodiimid (DCC) aktivátor kyseliny hydroxybenzotriazol (HOBt). Ako amíny sme zvolili hydrofilný amín TRIS - tris(hydroxymetyl)metylamín, ako aromatický amín metylbenzylamín a ako nepolárny 2-amino-5-dietylamínopentán.

Literatúra

- [1] Andriole, V. T. Clin. Infect. Dis. **2005**, 41 (Supplement_2), S113–S119.
- [2] Mitscher, L. A. Chem. Rev. **2005**, 105(2), 559–592.
- [3] Hadjeri, M., Peiller, E. L., Beney, C., Deka, N., Lawson, M. A., Dumontet, C., & Boumendjel, A. J. Med. Chem. **2004**, 47(20), 4964–4970.
- [4] Vécsei, L.; Szalárdy, L.; Fülöp, F.; Toldi, J. Nat. Rev. Drug Discovery **2012**, 12 (1), 64–82.
- [5] Stone, T. W. Trends Pharmacol. Sci. **2000**, 21(4), 149–154.
- [6] Majerová, P.; Olešová, D.; Golisova, G.; Buralova, M.; Michalicová, A.; Vegh, J.; Piešťanský, J.; Bhide, M.; Hanes, J.; Kováč, A. Biomed. Pharmacother. **2022**, 152, 113257.

SYNTEZA A SYNTETICKÉ VYUŽITIE NOVÝCH HETEROCYKlickÝCH AZO ZLÚČENÍN. KOŠŤÁLOVÁ, Nina

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR; xkostalovan@stuba.sk*

Syntéza a syntetické využitie nových heterocyklických azo zlúčenín

KOŠŤÁLOVÁ, Nina

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

xkostalovan@stuba.sk

V tejto štúdií sa pripravovali nové heterocyklické azo zlúčeniny pre štúdium a výskum v koncepte fotorezponzibility a špecifickej biologickej aktivity pre problematiku molekulových spínačov a ich využití.

Azo zlúčeniny sú dôležitou skupinou organických zlúčenín, o ktoré je kontinuálne záujem v oblastiach chemických a materiálových vied. V posledných rokoch sa zvýšil záujem o deriváty funkčných azo farbív, vďaka ich stabilite switchingu tzv. prepínania stereoizomérov v závislosti od použitia vlnovej dĺžky a intenzity použitého svetelného žiarenia. Na základe fotochromických reakcií môžu určité azo zlúčeniny meniť ich geometrickú štruktúru, za výsledku rotačného priamočiareho pohybu.¹⁻³

V experimentálnej časti práce sa syntetizovali nové π -konjugované heterocyklické azo zlúčeniny pre ich potenciálne vykazujúce vlastnosti fotorezponzibility a špecifickej biologickej aktivity a pre štúdium ich štruktúry, reaktivity, biologickej aktivity a praktického využitia v priemysle.⁴ Na prípravu sa použili dve metódy syntézy. Prvú nami navrhnutou novou stratégiou prípravy tzv. jododusíkovú metódu a druhú reakciami otvárania pyrazolového kruhu.

V prípade prvej metódy sa pripravilo 5 rôznych nových azo derivátov, využila sa aminoskupina substituovaná na pyrazolovom jadre pre prípravu symetrických zlúčenín. Počas testovania sa zistilo, že tieto zlúčeniny vykazovali rýchli reverzibilný switch za relatívne krátku dobu polčasu izomerizácie.

V prípade druhej metódy sa pripravilo 8 nových azo derivátov, využívala sa nedávno publikovaná metóda nesymetricky substituovaných azo zlúčenín od Chatterjee A., *et al.* z roku 2022⁵, kde sa otestovalo, že aj polyfluórnylsubstituované pyrazoly sú vhodnými východiskovými derivátmi pre prípravu týchto molekúl a otvárajú novú perspektívu výroby nesymetricky substituovaných azo zlúčenín využiteľných hlavne v materiálovej chémii.

Kompletne 13 finálnych azo derivátov bolo študovaných na optické a fotorezponzivné testy u kooperujúceho pracoviska Univerzity v Groningene v Holandsku a pomocou dostupných metód a prístrojového vybavenia na našom pracovisku Fakulty chemickej a potravinárskej technológie sa vykonali merania na zistenie štruktúr a fyzikálno-chemických vlastností týchto molekúl.

Pod'akovanie: Predložená práca vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: „Strategický výskum v oblasti SMART monitorovania, liečby a preventívnej ochrany pred koronavírusom (SARS-CoV-2)“, Projekt č. 313011ASS8, spolufinancovaný Európskym regionálnym rozvojom a Fondom Agentúry pre vedecko-technickú pomoc na základe zmluvy č. APVV-17-0513 a APVV-20-0213

SYNTEZA A SYNTETICKÉ VYUŽITIE NOVÝCH HETEROCYKlickÝCH AZO ZLÚČENÍN. KOŠTÁLOVÁ, Nina

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR; xkostalovan@stuba.sk*

Literatúra

- (1) Hassen, H. S. Review on Azo-Compounds and Their Applications. **2021**.
<https://doi.org/10.37591/JoCC>.
- (2) Khanum, R.; Shoukat Ali, R. A.; Rangaswamy, H. R.; Santhosh Kumar, S. R.; Prashantha, A. G.; Jagadisha, A. S. Recent Review on Synthesis, Spectral Studies, Versatile Applications of Azo Dyes and Its Metal Complexes. *Results Chem* **2023**, 5, 100890.
<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100890>.
- (3) Browne WR; BL Feringa eds. *Molecular Switches*; Wiley-VCH: Weinheim, 2011; Vol. 2.
- (4) Volarić, J.; Buter, J.; Schulte, A. M.; Van Den Berg, K. O.; Santamaria-Aranda, E.; Szymanski, W.; Feringa, B. L. Design and Synthesis of Visible-Light-Responsive Azobenzene Building Blocks for Chemical Biology. *Journal of Organic Chemistry* **2022**, 87 (21), 14319–14333. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c01777>.
- (5) Chatterjee, A.; Radhakrishnan, D.; Bandyopadhyay, D.; Kanchithalaivan, S.; Peruncheralathan, S. Metal-Free Ring Opening of 5-Amino-1,4-Diaryl-1H-Pyrazoles: A Facile Access to 2-Aryl-3-Arylazoacrylonitriles. *J Heterocycl Chem* **2022**, 59 (6), 1016–1024. <https://doi.org/10.1002/jhet.4439>.

Príprava štruktúrnych analógov spirooxepínizoxazolínovej časti 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 alkaloidy, ktoré boli prvýkrát objavené v morskej hube *Psammaplysila purpurea* (rad *Verongiida*).¹ Základná štruktúra týchto látok a ich derivátov pozostáva z dvoch hlavných častí, spirooxepínizoxazolínovej a aminoskej, navzájom spojených amidovou väzbou (Schéma 1).² Tieto látky sa vyznačujú širokou škálou biologických vlastností – cytotoxickými, antibakteriálnymi, antivírusovými, antimalarickými a antioxidačnými.^{3,4}

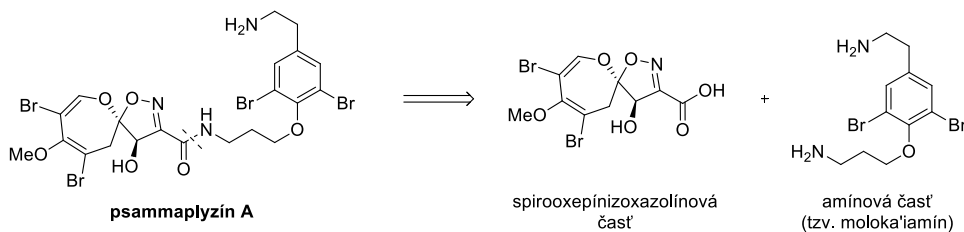


Schéma 1: Štruktúra psammaplyzínu A

Kvôli zložitej štruktúre spirooxepínizoxazolínovej časti bola prvá totálna organická syntéza psammaplyzínu A uskutočnená až v roku 2022.⁵ Syntézy podobných a štruktúrne jednoduchších spiroizoxazolidínov však boli známe už skôr, kedy Hamme a kol. pripravili analógy spirooxepínizoxazolínovej časti molekuly psammaplyzínov s halogénovým substituentom v polohe C-4 izoxazolínového kruhu (Schéma 2). Halogén-substituované zlúčeniny preukázali sľubné antiproliferačné vlastnosti na rozličných liniách ľudských nádorových buniek (MDA-MB-231, MCF-7, PC-3, DU-145, GBM6).^{6,7}

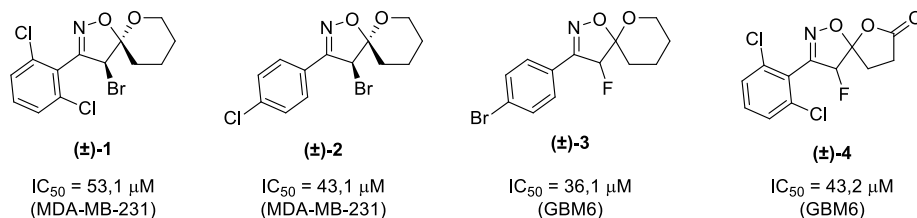


Schéma 2: Vybrané halogénsubstituované spiroizoxazolidíny a ich hodnoty IC₅₀ voči liniám ľudských nádorových buniek

Cieľom prezentovanej práce je príprava 4-hydroxy-substituovaných spiroizoxazolidínov **13a,b** a **14a,b**, ktoré sú štruktúrnymi analógmi spirooxepínizoxazolínovej časti psammaplyzínov.

Syntéza 4-hydroxyspiroizoxazolidínov **13a,b** a **14a,b** sa začala adíciou ochráneného hexinolu **5** na *p*-metoxybenzaldehyd **6**. Substitúciou hydroxyskupiny vzniknutého propargylového alkoholu s *N*-Boc-hydroxylaminom a následnou cyklizáciou vzniknutého produktu bol pripravený 2,3-dihydroizoxazol **7**. Triol **8** bol pripravený stereoselektívnou epoxidáciou 2,3-dihydroizoxazolu **7** pomocou *in situ* generovaného DMDO, kyslou hydrolyzou vzniknutého epoxidu a odstránením silylovej ochrannej skupiny. Intramolekulovou cyklizáciou triolu **8** v kyslom prostredí boli pripravené dva diastereoizoméry spiroizoxazolidínu 4,5-*cis*-**9a** a 4,5-*trans*-**9b** v pomere 1:1.

Oxidáciou *p*-metoxyfenylovej skupiny spiroizoxazolidínov **9a,b** vznikli karboxylové kyseliny **10a,b**, z ktorých bolo následne možné pripraviť estery resp. amidy príslušných spiroizoxazolidínov **11a,b** resp. **12a,b**. Poslednými krokmi syntézy cieľových esterov **13a,b** resp. amidov **14a,b** 4-hydroxyspiroizoxazolidínov bolo odstránenie *N*-Boc-ochrannej skupiny a následná oxidácia CH-NH jednoduchéj väzby na C=N dvojtitú väzbu pomocou CuCl₂.

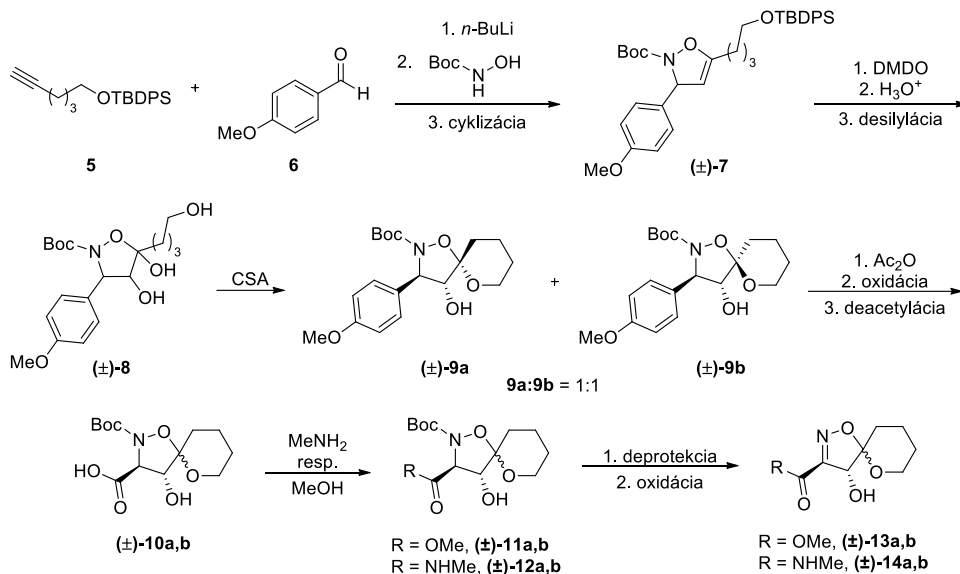


Schéma 3: Syntéza 4-hydroxyspiroizoxazolidínových analógov psammaplyzínov

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

Literatúra

- [1] Rotem, M.; Carmely, S.; Kashman, Y.; Loya, Y. *Tetrahedron* **1983**, 39, 667-676.
- [2] Roll, D. M.; Chang, C. W. J.; Scheurer, P. J.; Gray, G. A.; Shoolery, J. N.; Matsumoto, G. K.; Van Duyne, G. D.; Clardy, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2916-2920.
- [3] Youssef, D. T. A.; Asfour, H. Z.; Shaala, L. A. *Mar. Drugs* **2021**, 19, 433-441.
- [4] 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.
- [5] Paciorek, J.; Höfler, D.; Sokol, K. R.; Wurst, K.; Magauer T. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 19704-19708.
- [6] Das, P.; Boone, S.; Mitra, D.; Turner, L.; Tandon, R.; Raucher, D.; Hamme, II, A. T. *RSC Advances* **2020**, 10, 30223-30237.
- [7] Das, P.; Omollo, A. O.; Sitole, L. J.; McClendon, E.; Valente, E. J.; Raucher, D.; Walker, L. R.; Hamme, II, A. T. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 1794-1797.

Biochémia, mikrobiológia a potraviny

Effect of chronic Azithromycin intake on neutrophil response to infection

Karolína Gubišová, Emil Bečka, Jakub Janko, Letícia Hudecová, Michal Pastorek

*Institute of Molecular Biomedicine, Faculty of Medicine,
Comenius University, Bratislava, Slovakia*

karolinagubisova8100@gmail.sk

Introduction

Antibiotics undeniably reduced mortality from bacterial infections and prolonged human life expectancy worldwide. Nevertheless, their application is not without side effects. It is known that their misuse and overprescription lead to the emergence of antibiotic resistance in bacteria, but another less-known phenomenon is the negative effect they have on our own mitochondria [1,2]. Neutrophils, the most abundant innate immune cells respond to infection by various mechanisms, including the formation of neutrophil extracellular traps (NETs) that halt bacterial dissemination [3]. As the formation of NETs is a very energy-demanding process, we hypothesized that antibiotic treatment would attenuate their formation by decreasing mitochondrial viability.

Aim

The aim of this study was to analyze the effect of Azithromycin, a broad-spectrum macrolide antibiotic, on the quality of mitochondria and subsequently the activation of defense mechanisms in neutrophils.

Methods

14 C57BL/6/J male mice received either pure or Azithromycin-supplemented drinking water for 14 days. At the end of the experiment, mice were exsanguinated and circulating neutrophils were analysed *ex vivo* for mitochondrial membrane potential, ROS production and NETs formation in response to *E. coli*. Blood plasma was analyzed for the presence of oxidized guanine, a marker of DNA damage by ELISA.

Results

Our studies revealed that the administration of Azithromycin caused a significant decrease in mitochondrial potential and mitochondrial viability. Surprisingly, we observed increased production of both ROS and NETs in response to *E.coli*. Due to the increased production of ROS, we subsequently analyzed the rate of oxidative damage, which was shown to be increased in mice treated with Azithromycin.

Conclusion

In contrast to our initial assumption, Azithromycin treatment resulted in a decreased ability to maintain mitochondrial potential, but interestingly, an increased propensity to form NETs in response to infection. We hypothesize that by affecting mitochondrial respiration, Azithromycin potentiates the formation of ROS and subsequently, NETs. Whether this is the mechanism that disrupts immune homeostasis after long-term antibiotic use remains to be explored.

Literature

- [1] Suárez-Rivero, J.M.; Pastor-Maldonado, C.J.; Povea-Cabello, S.; Álvarez-Córdoba, M.; Villalón-García, I.; Talaverón-Rey, M.; Suárez-Carrillo, A.; Munuera-Cabeza, M.; Sánchez-Alcázar, J.A. Mitochondria and Antibiotics: For Good or for Evil? *Biomolecules* **2021**, *11*, 1050. <https://doi.org/10.3390/biom11071050>.
- [2] Rochika Singh, Lakshmi Sripada, Rajesh Singh, Side effects of antibiotics during bacterial infection: Mitochondria, the main target in host cell, *Mitochondrion*, Volume 16, **2014**, Pages 50-54, ISSN 1567-7249, <https://doi.org/10.1016/j.mito.2013.10.005>.
- [3] Brinkmann V, Reichard U, Goosmann C, Fauler B, Uhlemann Y, Weiss DS, Weinrauch Y, Zychlinsky A. Neutrophil extracellular traps kill bacteria. *Science*. **2004** Mar 5;303(5663):1532-5. doi: 10.1126/science.1092385.

UMELO-VYTVORENÝ DNA SYSTÉM SO ZABUDOVANÝMI NEKANONICKÝMI ŠTRUKTÚRNymi MOTÍVMi

Adriana Varha¹

¹*Katedra biochémie, Ústav chemických vied, PF UPJŠ, Moyzesova 11, 040 04 Košice*

adrianaavarga666@gmail.com

DNA je významnou biomolekulou vyskytujúcou sa v živých organizmoch. Nanotechnológie na báze DNA majú potenciál ich využitia ako biosenzory pre diagnostické a terapeutické účely *in vivo*. K zostavovaniu nových nanoštruktúr na báze DNA sa používa mnoho rôznych metodických prístupov. Pri tvorbe takýchto častíc sa často využíva aj skutočnosť, že štruktúry DNA môžu mať rôzne topologické formy závislé od rôznych faktorov ako je koncentrácia soli alebo pH. Takýmito nekanonickými štruktúrami sú napríklad G-kvadruplexy alebo i-motívy, ktorých výskyt úzko súvisí s mnohými významnými procesmi [1,2]. Hlavným cieľom našej práce je využitie systému pre cieleňú tvorbu štruktúr na báze DNA molekúl, ktoré vznikajú vzájomným spojením stavebných prvkov navrhnutých v našom laboratóriu. Stavebným prvkom takejto štruktúry sú úplne alebo čiastočne hybridizované vlákna molekuly DNA s voliteľným počtom báзовých párov, pričom prečnievajúce kohézne konce je možné vzájomne spojiť. Spojením vznikajú komplexné kruhové systémy s rôznymi veľkosťami. V stavebnom bloku je možné na základe vhodne zvolených oligonukleotidových sekvencií zabezpečiť v tzv. variabilnom úseku tvorbu B-DNA, i-motívu, G-kvadruplexu alebo aj iného motívu. Variabilný úsek je krátka stredová časť stavebného prvku, v ktorej môžu byť vlákna vzájomne komplementárne alebo aj nekomplementárne. Aby dĺžka variabilného úseku negatívne neovplyvnila vzájomnú hybridizáciu ostatných báзовých párov, ktoré tvoria stavebný blok, musí byť jej dĺžka už pri navrhovaní celkovej štruktúry vhodne zvolená. V našej práci sme skúmali 3 typy štruktúr. Pre tvorbu G-kvadruplexu sme využili vo variabilnom úseku repetíciu odvodenú od ľudskej teloméry (GGGTTA)₃GGG s nekomplementárnym T₂₀ vláknom v opačnom smere. Pre tvorbu i-motívu sme využili sekvenciu (CCCTAA)₃CCC s nekomplementárnym A₂₀ vláknom. Spojením (GGGTTA)₃GGG s komplementárnou sekvenciou (CCCTAA)₃CCC v opačnom smere sme pripravili štruktúry so vzájomne komplementárnym dvojvláknovým variabilným úsekom. Pre potvrdenie schopnosti vytvárať spomínané štruktúry boli v práci použité spektrálne metódy (kruhový dichroizmus a UV/Vis spektroskopia) a polyakrylamidová gélová elektroforéza (PAGE). Tieto štruktúry sú zaujímavé pre štúdium vzájomnej dynamiky nekanonických štruktúr v rámci väčších kruhových systémov. Tvorba nekanonických štruktúr závislých od faktorov ako pH alebo koncentrácia soli je ako súčasť väčšieho systému vhodná aj pre ďalší výskum a aplikáciu v nanotechnológii.

Literatúra:

1. J.-L. Mergny, D. Sen: Chemical Reviews, 2019, 119 (10), 6290-6325.
2. H. Tateishi-Karimata, N. Sugimoto: Chem. Commun., 2020, 56 (16), 2379-2390.

Štúdium protirakovinovej účinnosti novosyntetizovaných 4,7-disubstituovaných kumarínových derivátov

Adrián Gucký¹, Slávka Hamul'áková², Martin Majerník³, Rastislav Jendželovský³, Peter Fedoročko³, Mária Kožurková¹

¹Katedra biochémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika

²Katedra organickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika

³Katedra bunkovej biológie, Ústav biologických a ekologických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika

adrian.gucky@student.upjs.sk

Úvod

Vďaka svojim pozoruhodným fyzikálno-chemickým vlastnostiam a relatívne jednoduchej a ľahko dostupnej syntéze predstavujú kumarínové deriváty privilegované heterocyklické skelety v oblasti medicínskej chémie. Od prvej izolácie kumarínu v roku 1820 bolo izolovaných alebo syntetizovaných mnoho rôzne substituovaných kumarínových derivátov, ktoré vykazujú širokú paletu biologickej účinnosti zahŕňajúcu protirakovinové, antibakteriálne, antivirálne, antifungálne, antioxidačné, protizápalové, neuroprotektívne, hepatoprotektívne a mnohé ďalšie účinky [1]. Kumarínové deriváty patria medzi nízkomolekulové látky, ktorým sa dostáva stále viac pozornosti v rámci modernej chemoterapie. Štúdium interakcie nízkomolekulových ligandov s cieľovými biomakromolekulami (nukleové kyseliny, enzýmy, iné proteíny) napomáha k objasneniu ich mechanizmu účinku a profilu biologickej aktivity. Bolo preukázané, že kumarín a najmä jeho 7-hydroxyderiváty disponujú cytotoxickou aktivitou voči viacerým ľudským nádorovým bunkovým líniam. Pozorovaná protirakovinová účinnosť kumarínových derivátov veľmi často vyplýva práve z ich interakcie s DNA a topoizomerázami (Topo) [2,3].

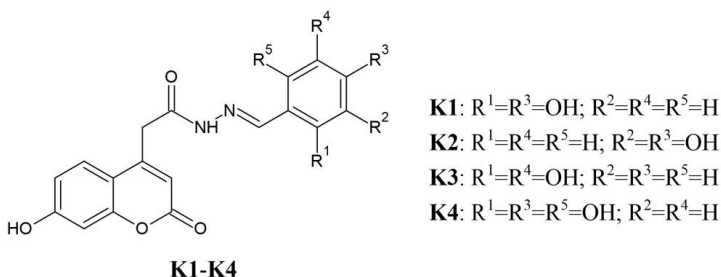
Experimentálna časť

Pri syntéze nových 4,7-disubstituovaných kumarínových derivátov **K1-K4** boli využité bežné syntetické postupy organickej chémie a komerčne dostupné východiskové látky a syntóny. Na potvrdenie štruktúry pripravených látok boli využité metódy 1D a 2D NMR spektroskopie. Deriváty **K1-K4** boli následne podrobené štúdiu ich interakcie s DNA z teľacieho týmusu (ctDNA) s využitím UV-Vis spektroskopie, fluorescenčnej spektroskopie, teplotných denaturačných štúdií a spektroskopie cirkulárneho dichroizmu (CD). Pomocou agarózovej gélovej elektroforézy bola ďalej skúmaná inhibičná aktivita látok **K1-K4** voči ľudskej Topo I a mechanizmus tejto inhibície. Napokon bol v rámci MTT testov sledovaný vplyv derivátov **K1-K4** na metabolickú aktivitu bunkovej línie pľúcneho karcinómu A549 a nenádorovej fibroblastovej bunkovej línie CCD-18Co.

Výsledky a diskusia

V rámci tejto práce boli úspešne syntetizované 4,7-disubstituované kumarínové deriváty **K1-K4** (Obrázok 1) v celkovej výťažnosti 59-81 % a prostredníctvom metód 1D a 2D NMR (¹H, ¹³C,

COSY, HSQC a HMBC) bola charakterizovaná ich štruktúra. Pomocou UV-Vis spektroskopie bol potvrdený vznik komplexov študovaných látok s ctDNA, čo bolo potvrdené aj ďalšími spektrálnymi analýzami (fluorescenčná spektroskopia, CD spektroskopia a teplotné denaturačné štúdie). Podľa výsledkov spektroskopických meraní sa ako najpravdepodobnejší väzbový mechanizmus derivátov **K1-K4** s ctDNA javí väzba do malého žliabku. Výpočty termodynamických parametrov (ΔH a ΔS) naznačili, že hlavnými väzbovými silami zapojenými v tejto interakcii sú vodíkové väzby a van der Waalove sily a zároveň bola preukázaná spontánnosť danej väzby vyplývajúca zo zápornej hodnoty ΔG . Relaxačný test Topo I odhalil inhibičnú aktivitu voči Topo I u derivátov **K1**, **K3** a **K4**, pričom deriváty **K1** a **K4** čiastočne inhibovali aktivitu Topo I už v koncentrácii $5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ a v koncentrácii $1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ vykazovali inhibičnú aktivitu porovnateľnú s referenčnou látkou kamptotecinom. Na základe výsledkov odvíjacieho testu Topo I je mechanizmus inhibície pravdepodobne sprostredkovaný priamou väzbou študovaných látok s enzýmom. Podľa výsledkov MTT testov látky **K2** a **K4** inhibujú metabolickú aktivitu nádorových buniek A549 vo významnejšej miere v porovnaní s nenádorovými bunkami CCD-18Co, zatiaľ čo ostatné deriváty vykazovali inhibičný vplyv na metabolickú aktivitu oboch línii.



Obrázok 1 Štruktúra syntetizovaných a študovaných kumarínových derivátov **K1-K4**.

Záver

U všetkých štyroch kumarínových derivátov **K1-K4** bola preukázaná schopnosť interakcie s DNA preferenčne prostredníctvom väzby do malého žliabku. Zároveň takmer všetky deriváty vykazovali inhibičnú aktivitu voči Topo I, pričom najúčinnnejšími inhibítormi boli zlúčeniny **K1** a **K4**. Všetky látky zo skúmanej série inhibovali metabolickú aktivitu študovaných bunkových línii, avšak deriváty **K2** a **K4** boli účinnnejšie voči nádorovej línii A549 než voči nenádorovým bunkám CCD-18Co, a preto sú vhodné na ďalšie testovanie v rámci štúdií biologickej aktivity.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou VEGA MŠVVaŠ SR a SAV pre projekty č. 1/0016/18 a 1/0037/22, a EFRR, OPII pre projekt Otvorená vedecká komunita pre moderný interdisciplinárny výskum v medicíne (OPENMED, ITMS 2014+: 313011V455).

Literatúra

- [1] Stefanachi, A.; Leonetti, F.; Pisani, L.; Catto, M.; Carotti, A. *Molecules*. **2018**, 23(2), 250.
- [2] De Almeida, S. M. V.; Ribeiro, A. G.; De Lima Silva, G. C.; Alves, J. E. F.; Beltrão, E. I. C.; De Oliveira, J. F.; De Carvalho Junior, L. B.; De Lima, M. D. C. A. *Biomed. Pharmacother.* **2017**, 96, 1538-1556.
- [3] Emami, S.; Dadashpour, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 102, 611-630.

PRÍRODNÝ ALKALOID – KRYPTOPLEURÍN AKO POTENCIÁLNE LIEČIVO V BOJI S MYELOIDNOU LEUKÉMIOU

Ľubomíra Takáčová, Lucia Šofranková a Jana Špaldová

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

xtakacova@stuba.sk

Úvod

Leukémia je malígne ochorenie, postihujúce dospelých, ale aj deti, ku ktorému dochádza po strate kontroly regulačných procesov v krvotvorných bunkách. Táto chyba následne spôsobuje nekontrolovateľnú proliferáciu nesprávne diferencovaných leukocytov. Pokroky v biológii kmeňových buniek a komplexných genómových analýz nám pomohli pochopiť mechanizmy, ktorými sa vyvíja akútna myeloidná leukémia (AML). Hoci stále nevieme úplne vysvetliť rozvoj AML, predpokladá sa, že pochádza z onkogénnej transformácie hematopoetických kmeňových buniek alebo progenitorov, ktoré znovu získali vlastnosti podobné kmeňovým bunkám. Prebiehajúce výskumy a klinické štúdie sa aktívne snažia personalizovať terapiu pacientom s AML identifikáciou molekulárnych cieľov, objavovaním špecifických rizikových faktorov ochorenia a identifikáciou účinných kombinácií modalít. Zároveň sa výskumné tímy zameriavajú aj na hľadanie a vývoj nových potencionálnych chemoterapeutík [1]. Kryptopleurín je zlúčenina, vykazujúca potencionálne terapeutické účinky u neoplastických buniek, vrátane buniek s rozvinutou viacliekovou rezistenciou (MDR). Presný mechanizmus účinku kryptopleurínu však nie je doteraz úplne pochopený. Predpokladajú sa rôzne mechanizmy jeho účinku vrátane inhibície syntézy proteínov a ribozomálnych podjednotiek, či inhibície HIF-1, tymidylátsyntázy a dihydrofolát reduktázy. Taktiež bolo v súvislosti s kryptopleurínom popísané potlačenie signálnych dráh, ako napr. NF- κ B, ako aj regulačných proteínov bunkového cyklu, ako sú cyklíny a cyklín-dependentné kinázy [2][3].

Experimentálna časť

Práca bola vykonaná na ľudských bunkových líniiach SKM-1 a MOLM-13, ktoré sú modelmi akútnej myeloidnej leukémie a ich dcérskymi sublíniami SKM/VCR a MOLM/VCR, ktoré sú rezistentné na chemoterapeutikum vinkristín. Inkubácia buniek prebiehala v prítomnosti kryptopleurínu s koncentráciou 0,25 - 2,5 ng/ μ l po dobu 24 a 48 hodín. Následne sa pomocou prietokového cytometra stanovovala bunková smrť za použitia fluorescenčných sond anexinu V fluos a propidium jodidu. Na overenie typu bunkovej smrti sa izolovala DNA, pričom sa skúmala jej fragmentácia a stanovovala sa tiež aktivita kaspáz prostredníctvom kaspázového kitu. Prostredníctvom fluorescenčnej sondy Calcein AM sa sledovala aktivita P-glykoproteínu a zmeny v pomere jednotlivých fáz bunkového cyklu za použitia značenia buniek propidium jodidu.

Výsledky a diskusia

Pri stanovovaní bunkovej smrti pomocou prietokového cytometra sa ukázalo, že prevažná časť populácie buniek podliehala neskorej apoptóze alebo nekróze. So zvyšujúcim sa časom inkubácie, ale aj s rastúcou koncentráciou kryptopleurínu sa zistil významný pokles viability buniek.

Jedným zo sledovateľných biochemických znakov apoptózy je fragmentácia DNA. Preto sa vykonala izolácia DNA zo vzoriek inkubovaných s kryptopleurínom a následná elektroforetická analýza. Na gély sa po elektroforéze tvoril tzv. rebrík z fragmentov DNA typický pre apoptózu. Rebrík bol viditeľný u všetkých skúmaných línii pričom najvýraznejší bol pri koncentráciách kryptopleurínu 1 a 2,5 ng/μl. Menej výrazný, ale stále viditeľný bol pri koncentrácii 0,5 ng/μl.

Pomocou kaspázového kitu sa nám podarilo zistiť, že u buniek ovplyvnených kryptopleurínom dochádzalo po 24 hodinovej inkubácii k nárastu aktivity kaspázy 3/7 a kaspázy 8 a to koncentračne závislým spôsobom. Najvýraznejší nárast bol pozorovaný u rezistentných sublinií SKM/VCR a MOLM/VCR. Tieto výsledky naznačujú skôr aktiváciu vonkajšej dráhy apoptózy.

Sledovaním bunkového cyklu sa pozoroval percentuálny nárast buniek v sub-G1 fáze so zvyšujúcou sa koncentráciou kryptopleurínu. To naznačuje, že kryptopleurín ovplyvňuje proliferáciu, pričom dochádza k zastaveniu buniek v jednotlivých fázach bunkového cyklu. Pri 24 hodinovej inkubácii buniek s kryptopleurínom sa najvyššie percentuálne zastúpenie buniek nachádzalo v G0 a G1 fáze bunkového cyklu. Po 48 hodinách inkubácie sa prevažovali bunky nachádzajúce sa v M a G2 fáze bunkového cyklu.

Meranie aktivity P-glykoproteínu pomocou calceínu AM sa taktiež vykonalo po inkubácii buniek po 24 a 48 hodinách. Avšak ani pri jednom meraní nebola zistená inhibícia aktivity P-glykoproteínu.

Záver

Výsledky práce poukazujú na to, že kryptopleurín spúšťa v bunkových modeloch akútnej myeloidnej leukémie a ich rezistentných subliniách apoptotickú dráhu bunkovej smrti. Avšak, nepodarilo sa nám preukázať, že by bol kryptopleurín schopný inhibovať aktivitu P-glykoproteínu, ktorý vysoko koreluje s MDR.

PodĎakovanie

Práca bola podporená z projektov: APVV-19-0093; APVV-19-0094 a VEGA 2/0030/23

Literatúra

- [1] Short, N. J.; Rytting M. E.; Cortes, J. E. Acute myeloid leukaemia. *Lancet*, **2018**, 392(10147), 593–606.
- [2] Yang, X.; Shi, Q.; Lai, Ch. et. al. Antitumor Agents 295. E-Ring Hydroxylated Antofine and Cryptopleurine Analogues as Antiproliferative Agents: Design, Synthesis, and Mechanistic Studies. *J. Med. Chem.*, **2012**, 55; 6751–6761.
- [3] Kim, E.; Min, H.; Chung, H. et. al. Anti-proliferative activity and suppression of P-glycoprotein by (–)-antofine, a natural phenanthroindolizidine alkaloid, in paclitaxel-resistant human lung cancer cells. *Food Chem. Toxicol.*, **2012**, 50, 1060-1065.

FOTODYNAMICKÁ INAKTIVÁCIA INFEKČIE *RICKETTSIA CONORI* POUŽITÍM UHLÍKOVÝCH KVANTOVÝCH BODIEK AKO FOTOLENIZÁCIA

Yevheniy-Yuliy Yevhenovych Peresh^{1,3}, Mária Kováčová², Zdenko Špitalský²,
Eudovít Škultéty¹, Eva Špitalská¹.

¹Virologický ústav Slovenskej akadémie vied, v. v. i., Biomedicínske centrum, Dúbravská cesta 9,
845 05 Bratislava, Slovenská republika

²Ústav polymérov Slovenskej akadémie vied, v. v. i., Dúbravská cesta 9, 845 06 Bratislava,
Slovenská republika

³Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mikrobiológie
a virológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika;
peresh2@uniba.sk

Úvod

Rickettsiae (Alphaproteobacteria; Rickettsiales, Rickettsiaceae) sú gramnegatívne obligátne intracelulárne baktérie s rozmermi 0,3 až 0,5 × 0,8 až 2,0 µm, ktoré infikujú bunky retikulo-endotelového systému, najmä monocyty a bunky endotelu, a rastú hlavne v cytoplazme eukaryotických hostiteľských buniek [1]. Ich vektormi sú krv cicajúce článkonožce (kliešte, blchy, vši a roztoče). Vyvolávajú mierne až závažné ochorenia – rickettsiázy, zoonózy patriace k najstarším známym chorobám prenášanými vektormi [2].

Na Slovensku boli zistené kliešťami prenášané rickettsie zo skupiny škvrnitých horúčok [3]. Kliešte sú ich vektormi, ale i rezervoármi a môžu infikovať hostiteľov, vrátane človeka [1]. Druhy *Ixodes ricinus*, *Dermacentor reticulatus* a *Dermacentor marginatus* sú epidemiologicky významné vektory prenášajúce rôzne druhy rickettsií, vrátane *R. helvetica*, *R. conori*, *R. raoultii* a *R. slovaca* v celej Európe [1], [3].

Rastúca prevalencia mikrobiálnych infekcií a rýchla lieková rezistencia na antibiotiká predstavujú zdravotnú hrozbu na celom svete. Uhlíkové kvantové bodky (CQD) sú novým typom fluorescenčných nanomateriálov a reprezentujú bezpečné a účinné riešenie tohto problému. Fotodynamická terapia (PDT) má v prítomnosti CQD vysokoúčinnú baktericídnu aktivitu voči rôznym druhom baktérií. Inhibičný účinok CQD na mikrobiálne organizmy prebieha prostredníctvom tohto mechanizmu: (1) deštrukcia bakteriálnych membrán; (2) produkcia reaktívnych foriem kyslíka (ROS) na ničenie baktérií; (3) väzba s jadrovým materiálom (DNA/RNA) na inhibíciu bakteriálnej proliferácie [4]. Po absorpcii svetla CQD generujú superoxidový anión, čo vedie k účinnému a selektívnemu zabíjaniu baktérií, zatiaľ čo bunky cicavcov zostávajú nedotknuté. CQD sú bio- a hemokompatibilné, majú vynikajúcu terapeutickú a profylaktickú účinnosť pri liečbe bakteriálnych infekcií. CQD sú veľmi účinné nielen pri liečbe, ale aj pri profylaxii bakteriálnych infekcií ako doplnková alternatíva konvenčných antibiotík [5].

Experimentálna časť

Rickettsia conori kmeň Caspia pochádzajúca zo zbierky Oddelenia rickettsiologie, Virologický ústav BMC SAV sme pomnožili vo Vero bunkovej kultúre (fibroblasty obličiek afrických zelených opíc *Cercopithecus aethiops*) v DMEM médiu obsahujúcom 3% FBS. Monovrstvu Vero buniek v 12-jamkových platničkách sme infikovali s 10⁵ rickettsiami. 24 hodín po inokulácii (p.i.) sme uskutočnili fotodynamickú inaktiváciu (PDI) rickettsiálnej infekcie použitím

CA-CQD (0,08 mg/ml) ako fotosenzibilizátor a svetla vlnovej dĺžky 470 nm počas 30 minút. Jednu skupinu predstavovali bunky s tzv. predúpravou, t.j. monovrstvu Vero bunkovej kultúry sme ešte pred infekciou rickettsiami ožiarili 5 minút svetlom vlnovej dĺžky 470 nm. Po PDI sme z vybraných platničiek odobrali vzorky na analýzu, uchovali na -80°C a vo zvyšných platničkách sme vymenili čerstvé DMEM s 3% FBS. Postup sme opakovali nasledujúcich 10 dní v 24 hodinových intervaloch. Z uskladnených vzoriek sme extrahovali totálnu DNA a RNA pomocou komerčného kitu AllPrep DNA/RNA Mini Kit, Qiagen. Reverznou transkripciou sme izolovanú RNA prepísali do cDNA použitím First Strand cDNA Synthesis Kit (Thermo Scientific) a následne cDNA a DNA použili na kvantifikáciu pomocou kvantitatívnej RT-PCR (polymerázová reťazová reakcia s reverznou transkripciou). Na základe získaných dát sme vyhodnotili účinnosti fotodynamickej inaktívácie. Efektívnosť PDI sme počítali ako percento redukcie baktérií.

Výsledky a diskusia

Pri PDI sme využili netoxický fotosenzibilizátor CA-CQD a neškodné viditeľné svetlo s vlnovou dĺžkou 470 nm. CA-CQD v prítomnosti svetla v excitovanom stave interagujú s molekulami kyslíka za vzniku reaktívnych foriem kyslíka (ROS), napr. superoxidových aniónov ($O_2^{\bullet-}$), ktoré majú antimikrobiálny účinok.

Na vyhodnotenie účinnosti PDI na infekciu *R. conorii*, sme baktérie kultivovali na VERO-stabilizovanej bunkovej línii. Keďže existuje len jedna kópia génu *R. conorii* v chromozóme, z vypočítaného počtu kópií možno odvodiť počet bakteriálnych buniek. Účinnosť sme hodnotili každých 24 hodín, od 24 do 240 hpo infekcii.

Použitím inokula 10^5 kópií *gltA* génu baktérií/ μ l efektívnosť PDI infekcie *R. conorii* od 24 po 240 h dosiahla maximálnu hodnotu – 95,23% a pri použití predúpravy od 24 po 240 h najväčšia inhibičná účinnosť bola 97,69%. Vplyv PDI na rickettsiálnu infekciu (10^5 kópií baktérií/ μ l) bol štatisticky signifikantný ($p = 0,0051$).

Záver

Potvrdili sme účinnosť CA-CQD a modrého svetla na rickettsiálnu infekciu v rôznych časových intervaloch pomocou molekulárnej analýzy PCR a štatistických údajov v intervale 57,92 % – 97,69%. Potvrdili sme, že bakteriálna infekcia je eliminovaná a pozorovali sme regeneráciu hostiteľských buniek.

PodĎakovanie

Táto práca bola finančne podporená projektom VEGA č. 2/0021/21.

Literatúra

- [1] Kim, H. K. Inf. and immun. **2022**, 90, 1–17.
- [2] Špitalská, E.; Špitalský, Z.; Markovic, Z.; Štefanidesová, K.; Škultéty, L. Photodiagn. Photodyn. Ther. **2018**, 24, 150– 152.
- [3] Minichová, L.; Hamšíková, Z.; Mahříková, L.; Slovák, M.; Kocianová, E.; Kazimírová, M.; Škultéty, L.; Štefanidesová, K.; Špitalská, E. Par. and Vec. **2017**, 10, 158.
- [4] Rajendiran, K.; Zhao, Z.; Pei, D. S.; Fu, A. Poly. **2019**, 11, 1110-1670.
- [5] Lee, I.; Moon, J.; Lee, H.; Koh, S.; Kim, G. M.; Gauthé, L.; Stellacci, F.; Huh, Y. S.; Kim, P.; Lee, D. C. Biomat. Sci. **2022**, 24, 7149–7161.

SYNERGICKÁ STRATÉGIA V BOJI PROTI PATOGENÝM A TOXINOGENÝM HUBÁM

Samuel Miček, Petra Olejníková, Ján Víглаš

Ústav Biochémie a Mikrobiológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave – Fakulta
chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

micek.samo@gmail.com/xmiceks@stuba.sk

Úvod

Infekcie vyvolané patogénnymi a toxínogénnymi druhmi húb sú závažným problémom, ktorý ohrozuje zdravie ľudí na celom svete. V súčasnosti sa preto kladie dôraz na objavovanie nových zlúčenín a substancií, ktoré by spolu s tými súčasnými, už známymi antifungálnymi zlúčeninami mohli slúžiť na liečbu a potlačenie ochorení vyvolaných patogénnymi hubami. Objavovanie nových, no predovšetkým však hľadanie vzájomných kombinácií doteraz známych antifungálnych zlúčenín sa javí ako jedna z alternatív využiteľných v boji voči fungálnym infekciám a intoxikáciám. Okrem vzájomného kombinovania antifungálnych látok je jednou z možností ako zvýšiť antifungálnu aktivitu antimykotika použitie bioaktívnych molekúl so známym mechanizmom účinku. Jednými z týchto zlúčenín sú aj 1,4-dihydropyridíny, kde zaradíme aj novosyntetizovaný derivát H v našej práci.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti našej práce sme stanovili citlivosť *A. fumigatus* makrodilučnou metódou na ravukonazol a intermediáty jeho syntézy a otestovali taktiež ich synergickú aktivitu. Ďalej sme sledovali dopad delécie génu efluxnej pumpy CDR4 na citlivosť *N. crassa* na vorikonazol, ravukonazol a kaspofungín. V ďalšej časti práce sme sa pokúsili ovplyvniť citlivosť *N. crassa* (rodič A a *Δcdr4*) na kaspofungín prídavkom externého CaCl_2 s koncentráciou 2,5 mM a 5 mM (navodenie paradoxného efektu). Otestovali sme inhibičný účinok novosyntetizovaného 1,4-dihydropyridínu (derivát H) na rodičovský kmeň *N. crassa* a *N. crassa Δcdr4*. V závere práce sme overili synergický účinok derivátu H a azolových zlúčenín (vorikonazol, ravukonazol), resp. kaspofungínu na *N. crassa* (rodič A a *Δcdr4*).

Výsledky a diskusia

Pri stanovení citlivosti *A. fumigatus* na ravukonazol a intermediáty jeho syntézy sme zaznamenali nasledujúce výsledky. Intermediáty vykazujú pri koncentráciách 50 µg/ml a 25 µg/ml porovnateľný inhibičný účinok (20-40%), zatiaľ čo hodnoty koncentrácií ravukonazolu vykazujúce podobnú mieru inhibície sú 100-násobne nižšie. Dané rozdielnosti v hodnotách MIC vznikajú ako dôsledok absencie určitých funkčných skupín u intermediátov, ktoré sa postupne adujú na základný skelet molekuly v procese syntézy azolových zlúčenín. V porovnaní s azolmi, resp. ravukonazolom tak vykazujú zníženú antifungálnu aktivitu. Pre *A. fumigatus* sa nepodarilo potvrdiť synergický účinok medzi intermediátmi a ravukonazolom. Pri sledovaní dopadu delécie efluxnej pumpy CDR4 sme zaznamenali, že deličný kmeň *Δcdr4* vykazuje v porovnaní s rodičovským 10-násobne zvýšenú citlivosť na azolové zlúčeniny vorikonazol a ravukonazol, pričom citlivosti na kaspofungín rodičovského kmeňa a *Δcdr4* boli porovnateľné. Približne rovnaký inhibičný účinok kaspofungínu (cca 70%) sme zaznamenali v prípade oboch kmeňov od koncentrácie 0,5 µg/ml. Predpokladáme, že

vyššia citlivosť *N. crassa* Δ *cdr4* na azoly vzniká ako dôsledok delécie génu *cdr4* nevyhnutného pre tvorbu efluxnej pumpy. Výsledkom delécie efluxnej pumpy CDR4 je zvýšená akumulácia antimykotika vo vnútri fungálnej bunky. Jedným z dôvodov zvýšenej citlivosti Δ *cdr4* môže byť aj samotná fyziologická funkcia niektorých efluxných púmp rodiny G. Môžu totiž slúžiť ako transportéry lipidov v cytoplazmatickej membráne, vďaka čomu sú schopné ovplyvňovať jej fluiditu, resp. priepustnosť. Deléciou efluxných púmp tak môže dochádzať k zmenám zloženia lipidov v cytoplazmatickej membráne, výsledkom čoho sa môže zmeniť priepustnosť aj pre samotné azoly. Samotný prídavok vápnika do živného média nemal výraznejší vplyv na citlivosť *N. crassa*, resp. najvýraznejšie rozdiely v % rastu nastali v prítomnosti kaspofungínu s koncentráciou 0,005 µg/ml (rast 78% bez Ca, 100% s Ca). Meraniami sme ďalej potvrdili antifungálnu aktivitu derivátu H na oba kmene *N. crassa*. Synergické pôsobenie antimykotík a derivátu H sme vyhodnotili na základe frakčného indexu inhibičnej koncentrácie FICI pre hodnoty MIC₅₀. Kombinácia vorikonazolu (0,01 µg/ml) s derivátom H zabezpečila synergickú aktivitu v určitom rozmedzí koncentrácií. Prídavok derivátu H (25 µg/ml) zvýšil inhibičný účinok z 10% na 49% v prípade rodičovského kmeňa, zatiaľ čo prídavok derivátu H (5 µg/ml) znížil rast Δ *cdr4* zo 75% na 50%. Synergickú aktivitu sme tiež potvrdili pri vzájomnej kombinácii kaspofungínu s derivátom H. Na základe výsledkov možno povedať, že prídavok derivátu H spôsobil približne 1,5-násobné navýšenie inhibičného účinku kaspofungínu v prípade oboch kmeňov *N. crassa*.

Záver

A. fumigatus vykazoval vyššiu citlivosť na ravukonazol v porovnaní s intermediátmi II.a III. Synergia ravukonazolu a intermediátov nebola pozorovaná. *N. crassa* Δ *cdr4* vykazoval na vorikonazol a ravukonazol v porovnaní s rodičovským kmeňom 10-násobne vyššiu citlivosť. Prídavok externého CaCl₂ s koncentráciou 2,5 mM a 5 mM nemal výraznejší vplyv na antifungálnu aktivitu kaspofungínu (rodičovský kmeň), resp. najvýraznejšie rozdiely v percentách rastu bolo možné pozorovať pri delečnom kmeni (5 mM CaCl₂). Synergická aktivita derivátu H na rodičovský a delečný kmeň *N. crassa* bola potvrdená nielen v kombinácii s vorikonazolom, ale aj kaspofungínom.

PodĎakovanie

Získané výsledky sú výstupom grantových projektov VEGA 1/0388/22 and APVV-19-0094

Literatúra

- BRAUER, V. S. et al. 2019. Antifungal agents in agriculture: Friends and foes of public health. *Biomolecules*, 2019. 9. 10: 521.
- FUENTEFRÍA, A. M., et al. 2018. Antifungals discovery: an insight into new strategies to combat antifungal resistance. *Letters in applied microbiology*, 2018. 66.1: 2-13.
- MUSIOL, R. - MROZEK-WILCZKIEWICZ, A. - POLANSKI, J. 2014. Synergy against fungal pathogens: working together is better than working alone. *Current medicinal chemistry*, 2014. 21.7: 870-893.

Sledování obsahu akrylamidu v zeleninových lupíncích na českém trhu

Bc. Lucie Stará, Ing. Beverly Hradecká, Ph.D.

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

lucie.stara@vscht.cz

Úvod

Během posledních několika let jsou konzumentům nabízeny alternativy k tradičně konzumovaným svačinám, jež jsou vyráběny novými technologickými postupy za využití pseudoobilovin, luštěnin a různé kořenové zeleniny. Tyto alternativní svačiny lákají spotřebitele řadou zdravotních benefitů, avšak je zapotřebí kriticky zhodnotit dopad nových receptur na obsah procesních kontaminantů^[1]. V roce 2017 se na trhu objevily smažené zeleninové lupínky, jakožto zdravější alternativní výrobek k bramborovým lupínkům. Bylo však zjištěno, že zeleninové lupínky obsahují více než 3krát více akrylamidu v porovnání s tradičními bramborovými lupínky^[2, 3]. Obavy z akrylamidu jsou především z důvodu jeho toxicity, který je klasifikovaný jako pravděpodobný lidský karcinogen skupiny 2A.^[4] Vzniká při teplotách nad 120 °C v rámci Maillardovy reakce, kde jeho hlavními prekurzory jsou redukující cukry a aminokyselina asparagin^[1].

Evropská komise, jako reakci na vědecké stanovisko Evropského úřadu pro bezpečnost potravin (EFSA), vydala v roce 2017 Nařízení 2017/2158, kterým se stanovuje zmírňující opatření a porovnávací hodnoty ke snížení obsahu akrylamidu v potravinách (nevyjímaje bramborové lupínky). V roce 2019 pak vydala Doporučení 2019/1888/EU, které se zaměřuje na monitorování přítomnosti akrylamidu v některých potravinách (včetně zeleninových lupínků^[3]). V současné době Generální ředitelství pro zdraví a bezpečnost potravin (DG SANTE) intenzivně pracuje na zavedení nových porovnávacích hodnot pro zeleninové a bramborové lupínky (700 µg/kg) a zároveň na stanovení maximálních limitů pro bramborové lupínky (1 000 µg/kg), které by měly vést k ještě významnějšímu snížení přítomnosti akrylamidu^[5].

V tuto chvíli, se jako nejlepší nástroj pro hodnocení rizika spojeného s dietární expozicí akrylamidem, jeví takzvaná hraniční expozice. Pro akrylamid, jakožto látku s genotoxickým a karcinogenním účinkem, by měla hodnota hraniční expozice být větší jak 10 000. Pokud tomu tak je, tak hrozí konzumentovi při dlouhodobém působením menší riziko rozvoje tumorů nebo neurologických změn^[1].

Cílem práce bylo prozkoumat obsah akrylamidu v zeleninových lupíncích dostupných na českém trhu a zhodnotit jejich bezpečnost s ohledem na věkové kategorie konzumentů.

Experimentální část

Akrylamid byl stanoven akreditovanou metodou zavedenou Ústavem analýzy potravin a výživy VŠCHT Praha. K separaci a detekci byla použita ultra účinná kapalinová chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC–MS/MS) (Waters, USA). K analýze bylo podrobeno celkem 17 balení primárně směsí zeleninových lupínků (7 vakuově smažených a 10 konvenčně smažených) a 14 balení konvenčně smažených bramborových lupínků. K získání podrobnější informace o obsahu akrylamidu v jednotlivých zeleninách, byla provedena manuální separace dle druhové specifikace.

Výsledky a diskuze

Po následné manuální separaci byly podrobeny jednotlivé zeleniny analýze akrylamidu. Mezi nejvíce zastoupené zeleniny byla mrkev, batáty, červená řepa, pastinák a celer. Z výsledků bylo zjištěno, že nově navrženou porovnávací hodnotou pro zeleninové lupínky (700 µg/kg) by překročilo 19 % vzorků. Z toho nejvyšší obsah akrylamidu byl zjištěn u konvenčně smažených zelenin, batáty obsahovaly $2\,554 \pm 306$ µg/kg a celer $2\,541 \pm 305$ µg/kg. S ohledem na celé balení, se obsah akrylamidu pohyboval v rozmezí 270–2 550 µg/kg. Obecně lze však zhodnotit, že nejnižší obsah akrylamidu byl stanoven ve vakuově smažených lupíncích, u kterých byl nejvyšší obsah akrylamidu zjištěn v petrželi (233 ± 35 µg/kg) a mrkvi (169 ± 34 µg/kg). V ostatních vakuově smažených zeleninách byl obsah akrylamidu roven nebo menší než limit kvantifikace (LOQ, 30 µg/kg). Ze zjištěných dat se vakuové smažení jeví jako účinná alternativní technologie, díky které se ukazuje, že lze obsah akrylamidu ve smažených lupíncích významně snížit^[6]. V případě tradičních bramborových lupínků se obsah akrylamidu pohyboval v rozmezí 180–912 µg/kg. K překročení nově navržené porovnávací hodnoty (700 µg/kg) tak došlo pouze v případě jednoho vzorku z celkem čtrnácti analyzovaných. Z výsledků bylo zřejmé, že konvenčně smažené zeleninové lupínky obsahovaly podstatně více akrylamidu v porovnání s bramborovými lupínky. Tento rozdíl je daný tím, že v roce 2017 bylo evropskou komisí vydané Nařízení, kde byly stanoveny tzv. porovnávací hodnoty pro potraviny přispívající nejvíce k dietární expozici akrylamidu včetně bramborových lupínků, zatímco porovnávací hodnoty pro zeleninové lupínky zatím nejsou.

Průměrná dietární expozice při průměrné konzumaci balení zeleninových lupínků napříč všemi uvažovanými skupinami obyvatel byla 0,06 µg/kg tělesné hmotnosti/den v porovnání s bramborovými lupínky, kde hodnota vyšla 0,04 µg/kg tělesné hmotnosti/den. Z hodnocení hraniční expozice vyplynulo, že minimální obavy o lidské zdraví jsou spojovány s průměrnou konzumací vakuově smažených zeleninových lupínků. Naopak větší obavy jsou v případě konvenčně smažené zeleniny, kde se mezi nejvíce ohrožené skupiny obyvatel s negativními účinky akrylamidu ukázaly být děti ve věku 3–9 let a obecně lidé s nadměrnou konzumací. Dále vyplývá, že průměrná konzumace bramborových lupínků dospívajícími a dospělými přináší malé riziko, ostatním nikoliv.

Závěr

Z výsledků je jasná evidentní nezbytnost monitoringu obsahu akrylamidu, jak v zeleninových, tak i bramborových lupíncích. Současně je zapotřebí prozkoumávat příjem zeleninových lupínků obyvateli České republiky, aby bylo možné exaktně definovat zdravotní rizika spojená s jejich pravidelnou konzumací. Ukazuje se, že i použitá technologie má významný vliv na obsah akrylamidu. Lupínky, u kterých bylo výrobcem deklarováno vakuové smažení, se ze zjištěných výsledků jeví jako bezpečnější volba pro konzumenty.

Poděkování

Práce vznikla za podpory výzkumné infrastruktury METROFOOD-CZ, projekt MŠMT č. 2023064.

Literatura

- [1] Mesias, M.; Delgado-Andrade, C.; Morales, F. J. J. *Food Compos. Anal.* **2019**, 79, 114–121.
- [2] Breitling-Utzmann, C.; Wendler, S. *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.* **2019**, 115, 265.
- [3] Oellig, C.; Gottstein, E.; Granvogl, M. *Eur. Food Res. Technol.* **2022**, 248 (4), 937–946.
- [4] IARC. Some Industrial Chemicals. *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum.* **1994**, 60, 435.
- [5] Odbor bezpečnosti potravin MZe, Aktuální diskutovaná témata v oblasti kontaminantů v potravinách – září 2023 [online], **2023** Dostupné z: <https://bezpecnostpotravin.cz/aktualni-diskutovana-temata-v-oblasti-kontaminantu-v-potravinach-zari-2023/> (accessed 24.10.2023).
- [6] Belkova, B.; Hradecky, J.; Hurkova, K.; Forstova, V.; Vaclavik, L.; Hajslova, J. *Food Chem.* **2018**, 241, 51–59.

Dopad zmeny zloženia cytoplazmatickej membrány na citlivosť buniek húb na antifungálne zlúčeniny

Katarína Jurčeková, Ján Víglaš, Petra Olejníková

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

xjurcekova@stuba.sk

Úvod

Nárast rezistencie húb voči antifungálnym zlúčeninám je v posledných dekádach nesporný. Z toho dôvodu je snahou viacerých výskumných skupín hľadať spôsoby ako zvýšiť účinnosť antifungálnych zlúčenín.

Teoretická časť

Najviac používanými antifungálnymi zlúčeninami v praxi sú azoly. Ich mechanizmom účinku je inhibícia syntézy hlavného fungálneho sterolu – ergosterolu. Jednou z dôležitých funkcií ergosterolu je zabezpečenie optimálnej fluidity a rigidity cytoplazmatickej membrány. Deplécia ergosterolu pôsobením azolov sa odzrkadľuje na zmene zloženia a funkcie cytoplazmatickej membrány. S cieľom zvýšiť inhibičnú aktivitu azolov sme sa pokúsili zvýšiť podiel nenasýtených mastných kyselín v cytoplazmatickej membráne modelovej vláknitej huby *Neurospora crassa*, čo by mohlo prispieť k destabilizácii cytoplazmatickej membrány. Naším hlavným cieľom je zistiť, či dochádza k zmene zloženia cytoplazmatickej membrány pridaním nenasýtených mastných kyselín do živného média a či táto zmena vedie k modulácii účinku viacerých štruktúrne odlišných azolov.

Experimentálna časť

Účinok antifungálnych zlúčenín ako aj príspevok nenasýtených mastných kyselín sa overil makrodilučnou metódou. Testovanými zlúčeninami boli azoly, a to konkrétne vorikonazol, flukonazol, ravukonazol a itrakonazol. Kombináciu účinku zlúčenín sme overili v subinhibičných resp. parciálne inhibičných koncentráciách (IC_{50}) azolových štruktúr s prídavkom nenasýtených mastných kyselín s koncentráciou, ktoré nemali na rast húb inhibičný účinok. Zdrojom nenasýtených mastných kyselín v tomto experimente boli snečnicový dezodorizovaný olej, FAME (C16 - C22) získaný z odpadového kuchynského oleja, FAME:H₂O, ktorý sa odlišuje od FAME pridaním kroku - prepieraním vodou, punikový olej, kyselina puniková. Príspevok účinku nenasýtených mastných kyselín k azolovým štruktúram sme vyhodnotili porovnaním inhibičných koncentrácií.

Výsledky a diskusia

Na základe výsledkov antifungálnej aktivity sa nám podarilo vybrať koncentrácie rôznych azolových štruktúr, ktoré zabezpečili parciálnu inhibíciu rastu, cca 50% ako aj koncentrácie, kde bol rast inhibovaný len minimálne (cca 20%). Prídavok mastných kyselín do živného média vo forme frakcií FAME (C16 – C22), FAME:H₂O nevedol k zmenám v citlivosti vláknitej huby na testované azoly. Zvýšenú mieru inhibície rastu sme však zaznamenali po pridaní frakcie po dezodorizácii slnečnicového oleja, punikového oleja, ako aj samotnej kyseliny punikovej. Zvýšenú inhibičnú aktivitu sme zaznamenali najmä v prítomnosti vorikonazolu a flukonazolu s koncentráciou, ktorá zabezpečila inhibíciu rastu 50%. Prídavok mastných kyselín do živného média zabezpečil prehĺbenie inhibičného účinku na cca 80%. V prípade itraconazolu a ravukonazolu sme výrazné prehĺbenie účinku nezaznamenali. Pozorovaný rozdiel možno pripísať odlišným chemickým štruktúram azolových zlúčenín. Všetky azoly majú spoločnú charakteristickú črtu, a to triazolový kruh. Rozdiel spočíva v dĺžke postranného reťazca a funkčných skupín, ktoré sú naň naviazané. Itraconazol sa štruktúrne odlišuje prítomnosťou substituovanej benzylovej skupiny a dlhého postranného reťazca. Rozdiely v chemickej štruktúre sa odzrkadľujú v afinitě azolov k aktívnemu centru cieľového enzýmu *CYP51*, čoho výsledkom je odlišná miera inhibície, ako aj dopad na fyziológiu modelovej vláknitej huby. Presné odhalenie mechanizmu zvyšovania inhibičnej aktivity si vyžaduje ďalšie experimenty na úrovni pozorovania zmien zloženia lipidov v cytoplazmatickej membráne.

Záver

Na základe experimentálnych výsledkov môžeme poukázať na potenciál zmesi nenasýtených mastných kyselín pri možnosti zvýšenia inhibičnej aktivity vorikonazolu a flukonazolu.

Podakovanie

Získané výsledky sú výstupom grantových projektov VEGA 1/0388/22 and APVV-19-0094.

Bioaktívne zložky fermentovaných pohánkových kaší

Michaela Balcová, Anna Mikulajová

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

xbalcova@stuba.sk

Úvod

Pohánka (*Fagopyrum esculentum* Moench L.) je dvojkličnolistá pseudoobilnina z čeľade *Polygonaceae*. Na základe obsahu bioaktívnych látok sa považuje za funkčnú potravinu hlavne s antioxidačnými, protirakovinovými a protizápalovými vlastnosťami. Priaznivé účinky na ľudské zdravie sa pripisujú obsahu flavonoidov a fenolovým zlúčeninám¹. Fermentácia môže prispieť k zvýšeniu zastúpenia bioaktívnych zložiek a nutričnej kvality pohánky.

Na základe týchto informácií bola práca zameraná na sledovanie zmien fenolových zlúčenín a antioxidačnej aktivity v procese prípravy fermentovaných pohánkových kaší. Kaše boli pripravené na báze vody a mlieka, s prídavkom lyofilizovaných čučoriedok, s cieľom obohatiť produkty o ďalšie biologicky aktívne zložky. Testované bolo pôsobenie mikrobiálnych kmeňov *Lactobacillus plantarum* HM1, *Lactobacillus rhamnosus* GG spoločne so zmesnou kultúrou Fresco DVS 1010 zloženou z *Lactococcus lactis* spp. *lactis*, *L. lactis* spp. *cremoris* a *Streptococcus thermophilus*.

Experimentálna časť

Experimentálna časť pozostávala z prípravy vodných a mliečnych pohánkových kaší s 2,5% prídavkom lyofilizovaných čučoriedok. Na fermentáciu bolo použité Fresco DVS 1010 (8 h, 30°C, v prostredí 5% CO₂), následne boli pridané kmene *L. plantarum* HM1, resp. *L. rhamnosus* GG (14 dní, 6°C). Vzorky pohánkových kaší boli odoberané v časových úsekoch: po sterilizácii (0 h, nefermentované), 8 hodinách, 24 hodinách, 4 dňoch, 7 dňoch a 14 dňoch fermentácie a skladovania. Odobrané vzorky boli lyofilizované a extrahované 96% etanolom v dvoch stupňoch. V prvom stupni prebiehala extrakcia pri 40°C, 60 minút, v pomere 1:10 (g/ml, vzorka/etanol) a následne 24 h na trepačke pri 130 otáčkach/min pri izbovej teplote v tme. Po filtrácii nasledoval druhý stupeň extrakcie 60 minút, v tme, na trepačke pri 130 otáčkach/min, v rovnakom pomere. Spojené filtráty boli zahustené pomocou vákuovej rotačnej odparky pri teplote max. 40°C, zvyšok bol rozpustený v etanole (96%). Takto pripravené extrakty boli uchovávané v mrazničke pri teplote -24°C.

V pripravených extraktoch bola sledovaná antioxidačná aktivita, celkový obsah fenolových zlúčenín a zastúpenie jednotlivých fenolových zlúčenín.

Antioxidačná aktivita bola stanovovaná FRAP metódou podľa Pohanka et al. (2009)². Výsledok bol vyjadrený v mg Troloxu/g. Celkové fenolové zlúčeniny boli stanovované reakciou s Folin-Ciocalteu činidlom podľa Mikulajová et al. (2007)³. Výsledok bol vyjadrený v mg GAE/g. Profil fenolových zlúčenín bol meraný pomocou kvapalinovej chromatografie (HPLC/DAD, Agilent 1200 Series, Agilent Technologies, USA). Mobilná fáza pozostávala zo systému voda/kyselina octová (pH 2.8, A) a acetonitrilu (B) s gradientovou elúciou. Identifikácia a kvantifikácia fenolových zlúčenín bola vykonaná na základe porovnania so štandardmi a im odpovedajúcim analytickým čiarom.

Výsledky a diskusia

Výsledky zo stanovenia antioxidačnej aktivity ukazujú rozdiel medzi vodnými a mliečnymi kašami. V mliečnych pohánkových kašiach antioxidačná aktivita postupne stúpala od hodnoty 1,12 mg Troloxu/g, v nefermentovanej vzorke, až k hodnote 1,68 mg Troloxu/g, ktorú vykazovala vzorka po 14 dňovej fermentácii a skladovaní s kultúrou Fresco + *L. plantarum*. To predstavuje nárast o 50%, pričom kaša s kultúrou Fresco + *L. rhamnosus* vykazovala nárast o 46,4%.

Pri vodných kašiach sa rast antioxidačnej aktivity líšil výraznejšie na základe použitej kultúry. Vzorky s kultúrou Fresco + *L. rhamnosus* vykazovali vyšší rast antioxidačnej aktivity a to až do 2,47 mg Troloxu/g po 14 dňoch pričom kaše s kultúrou Fresco + *L. plantarum* dosiahli najvyššiu hodnotu po 14 dňoch 1,75 mg Troloxu/g. Percentuálne antioxidačná aktivita narástla o 59% pre kultúru Fresco + *L. rhamnosus*, pričom len o 13% pre kultúru Fresco + *L. plantarum*.

Výsledky stanovenia celkového obsahu fenolových zlúčenín ukázali ekvivalentný trend ako pri FRAP metóde. V mliečnych kašiach obsah fenolov narástol od 0,82 mg GAE/g v nefermentovanej vzorke až po 1,15 mg GAE/g po 14 dňoch so štatisticky nevýznamným rozdielom medzi pridanými kultúrami, to predstavuje percentuálny nárast o 40%.

Pri vodných vzorkách opäť najnižší obsah fenolových látok vykazovala nefermentovaná vzorka s hodnotou 1,11 mg GAE/g. Obsah fenolových látok narastal s časom fermentácie a skladovania až po hodnotu 1,78 mg GAE/g po 14 dňoch s kultúrou Fresco + *L. rhamnosus*, čo predstavuje nárast o 60,4% a pre kultúru s *L. plantarum* iba o 23,4%.

V pripravených fermentovaných pohánkových kašiach boli detegované fenolové kyseliny - galová, kávová, protokatechová, syringová, kumárová, ferulová a flavonoidy – rutín, kvercetín. V najväčšom zastúpení bol v kašiach prítomný rutín, ďalej kyselina galová a kyselina kávová. Najvyšší nárast bol pozorovaný pri kyseline galovej vo vodnej vzorke s kultúrou Fresco + *L. rhamnosus*, resp. *L. plantarum*, a to až o 300%, resp. 286%. Rast bol pozorovaný aj pri rutíne v priemere o 17,6% vo vodnej a o 13,6% v mliečnej vzorke, pri kvercetíne o 91,5% a 16,7%, pri kyseline galovej o 293% a o 78,6% a pri kyseline kávovej o 228% a o 16,7%.

Záver

Fermentácia pozitívne ovplyvňovala sledované parametre, viedla k obohateniu pripravených kaší o fenolové látky a zlepšeniu antioxidačných vlastností. Na základe výsledkov možno skonštatovať, že *L. rhamnosus* zvyšuje antioxidačnú aktivitu a obsah fenolových zlúčenín výraznejšie ako *L. plantarum*. Fermentované vodné kaše dosahovali lepšie ukazovatele ako mliečne kaše. Vzhľadom k tomu, že je pohánka prirodzene bezlepková, môžu pripravené výrobky predstavovať vhodnú alternatívu vo výžive ľudí trpiacich celiakiou a v prípade produktu na vodnej báze aj pre ľudí s laktózovou intoleranciou.

PodĎakovanie

Práca bola realizovaná vďaka podpore projektov Vega 1/0515/21 a Vega 1/0583/20. Naše poďakovanie patrí aj Ing. Matejčkovej, PhD. za prípravu vzoriek.

Literatúra

- (1) Huda, M.; Lu, S.; Jahan, T.; Ding, M.; Jha, R.; Zhang, K.; Zhang, W.; Georgiev, M.; Park, S.; Zhou, M. Food Chem., 2021, 335, 127653
- (2) Pohanka, M.; Bandouchova, H.; Sobotka, J.; Sedlackova, J.; Soukupova, I.; Pikula, J. Sensors, 2009, 9, 9094–9103
- (3) Mikulajová, A.; Takácsová, M.; Rapta, P.; Brindzová, L.; Zalibera, M.; Németh, K. 2007b, Journal of Food and Nutrition Research, 46, 150–157.

Izolácia a charakteristika glukozinolátov z rastlín čeľade kapustovité

Daniela Cmarková, Martin Šimkovič, Zoltán Polozsányi

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

daniela.cmarkova@gmail.com

Glukozinoláty (GLSs) sú sekundárne metabolity, ktoré produkujú najmä rastliny čeľade *Brassicaceae*. Ich chemická štruktúra pozostáva z glukopyranozylového zvyšku naviazaného cez atóm síry na ester N-hydroximiniosulfátu a variabilného bočného reťazca, vďaka ktorému sú GLSs štruktúrne rozmanité. Rastliny GLSs využívajú na svoju ochranu pred škodcami alebo patogénmi. Pri poškodení pletív sa totiž aktivuje tzv. glukozinolát-myrozinázový systém, ktorým dochádza k hydrolýze GLSs za vzniku rôznych toxických produktov, vrátane izotiokyanátov (ITCs), nitrilov, epitonitrilov a tiokyanátov [1]. Tvorbou týchto produktov dokáže rastlina odraziť škodcov, a tak zabrániť vzniku ďalšieho poškodenia.

V posledných desaťročiach však stúpol záujem o GLSs a produkty ich hydrolýzy kvôli potenciálne širokému spektru využitia týchto látok aj pre ľudí. V poľnohospodárstve možno rastliny obsahujúce GLSs zapracovať do ornej pôdy v procese biofumigácie, ktorý predstavuje ekologickejšiu alternatívu k pesticídom [2]. Ukázalo sa tiež, že strava bohatá na zeleninu s obsahom GLSs, napríklad brokolice, spôsobuje pokles hladiny LDL cholesterolu čím prispieva k zníženiu rizika vzniku kardiovaskulárných chorôb [3]. Rovnako sú skúmané protirakovinové účinky ITCs, nakoľko ich pôsobením na nádorové bunky dochádza k inhibícii rastu, zástave bunkového cyklu a indukcii apoptózy buniek [4]. Okrem toho ITCs vykazujú aj antimikrobiálne vlastnosti a potenciálne by mohli byť využité ako alternatíva konzervantov v potravinárstve [5], či v medicíne ako doplnok ku v súčasnosti používaným antibiotikám [6].

Syntéza GLSs v laboratórnych podmienkach je síce možná, avšak kvôli stereoselektivitě niektorých reakcií je aj pomerne zložitá. GLSs sa preto častejšie izolujú z rastlinnej biomasy extrakciou vhodným polárnym rozpúšťadlom a následným využitím chromatografických techník. V našich experimentoch sme použili rôzne rastlinné druhy s obsahom GLSs, ktoré sme po zbere usušili, pomleli a GLSs extrahovali pomocou 80 % metanolu. Nepotrebné rastlinné pigmenty sme z extraktu odstránili väzbou na aktívne uhlie. Následnou inovýmennou chromatografiou s využitím kladne nabitých dextránovej matrice sme GLSs z extraktu vychytali väzbou cez sulfátovú skupinu a nakoniec ich vytesnili síranom draselným. Ďalším krokom bola gélová filtrácia, ktorej cieľom bolo úplné alebo čiastočné oddelenie majoritných GLSs od seba navzájom a získanie produktu s dostatočnou čistotou potrebnou pre identifikáciu aj kvantifikáciu prítomných GLSs. Na identifikáciu GLSs sme využili NMR spektroskopiu pričom GLSs sme kvantifikovali pomocou HILIC. Nakoniec sme vybraný GLS – glukorafanín získaný z vesnovky obyčajnej podrobili hydrolýze a otestovali sme vplyv vzniknutých produktov na rast dvoch kvasinkových a dvoch bakteriálnych druhov.

Na základe vykonaných experimentov sa nám podarilo optimalizovať proces izolácie a separácie jednotlivých druhov GLSs z vesnovky obyčajnej, pričom tento postup sme sa snažili aplikovať aj v prípade spracovania ďalších rastlín – chrenu dedinského, kapsičky pastierskej, roripovníka východného a šedivky sivej. Ukázalo sa, že ionovýmenná chromatografia je použiteľná bez ohľadu na rastlinný druh a obsiahnuté GLSs, nakoľko rozhodujúca je prítomnosť sulfátovej skupiny v molekule GLSs. V niektorých prípadoch sa nám už počas nej podarilo čiastočne

separovať GLSs prítomné v extrakte (napr. extrakt z chrenu). Rozhodujúcim krokom je však nasledujúca separácia individuálnych GLSs. V prípade GLSs z vesnovky obyčajnej sa nám podarilo pomocou gélovej filtrácie, využívajúcej dextránovú matricu Sephadex LH-20, od seba oddeliť prítomný glukorafanín od sinalbínu, pričom ich štruktúra sa potvrdila pomocou NMR spektroskopie. Pri separácii GLSs z ďalších rastlinných druhov sa ukázalo, že je potrebné využiť aj iné chromatografické techniky založené na odlišných princípoch separácie, ktoré sú predmetom záujmu aktuálneho výskumu. Ďalej sme dokázali, že hydrolýzou glukorafanínu izolovaného z vesnovky obyčajnej vznikajú toxické produkty, vrátane ITC sulforafanu, ktoré inhibujú rast testovaných bakteriálnych aj kvasinkových patogénov. V prípade bakteriálnych druhov boli použité ľudské patogény tráviaceho traktu – *Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus* a v prípade kvasinkových druhov patogény spôsobujúce kožné infekcie – *Cryptococcus neoformans* a *Candida parapsilosis*. Zároveň sme tiež potvrdili, že izolované GLSs sú v intaktnej forme a na ich aktiváciu je potrebná myrozináza.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov APVV-16-0439, APVV-22-0383 a ITMS 26230120006.

Literatúra

- [1] U. Wittstock, D. Kliebenstein, V. Lambrix, M. Reichelt a J. Gershenzon, „Glucosinolate hydrolysis and its impact on generalist and specialist insect herbivores. In Integrative Phytochemistry: from Ethnobotany to Molecular Ecology, ed. JT Romeo, pp. 1.“ 2003.
- [2] A. Agrawal, M. Johnson, R. Wallsgrove a J. Conner, „Ecological genetics of an induced plant defense against herbivores: additive genetic variance and costs of phenotypic plasticity. Evolution 56:2206–13.“ 2002.
- [3] C. Armah, C. Derdemezis, M. Traka, J. Dainty, J. Doleman, S. S, W. Leung, J. Potter, J. Lovegrove a R. Mithen, „Diet rich in high glucoraphanin broccoli reduces plasma LDL cholesterol: Evidence from randomised controlled trials. Mol Nutr Food Res 59: 918-926.“ 2015.
- [4] A. Arumugam a A. Razis, „Apoptosis as a Mechanism of the Cancer Chemopreventive Activity of Glucosinolates: a Review.“ 2018.
- [5] S. Andini, „Antimicrobial isothiocyanates from Brassicaceae glucosinolates,“ 2020.
- [6] A. Aires, V. Mota, M. Saavedra, E. Rosa a R. Bennett, „The antimicrobial effects of glucosinolates and their respective enzymatic hydrolysis products on bacteria isolated from the human intestinal tract.“ 2009.

Biokatalýza

Štúdium metabolizmu termofilnej baktérie *Caldimonas thermodepolymerans*

Vladimíra Krempaská, Viktorie Chvátalová, Xenie Kouřilová, Iva Buchtíková,
Stanislav Obruča

Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno-Medlánky

Vladimira.Krempaska@vut.cz

Pri využívaní plastových materiálov sa nám môže mnohokrát javiť, že vykazujú množstvo pozitívnych aplikácií a výhod hlavne zo spotrebiteľského hľadiska. Medzi tieto pozitíva sa radí napríklad nízka hmotnosť týchto materiálov, ich odolnosť voči koróziám, jednoduché spracovanie a v konečnom dôsledku aj nízke produkčné náklady [1]. Avšak z environmentálneho pohľadu je už známe, že plastové materiály sú výrazným prispievateľom škôd na životnom prostredí a taktiež je dokázané, že zvyšujú emisie uhlíka v atmosfére [2]. V súčasnosti je vo vedeckej obci veľmi vysoká snaha o nájdenie vhodného kandidáta, ktorý by dokázal plnohodnotne nahradiť petrochemické plasty. Do hry postupne prichádzajú bioplasty, ktoré sú tvorené z rozložiteľných matric (ako sú napríklad cukry alebo škrob) a tak predstavujú šetrnejšiu alternatívu k prírode, pretože môžu byť ľahko rozložiteľné prírodnými procesmi [3; 4]. Vzhľadom na zvyšujúce sa povedomie o tejto problematike, biotechnologický výskum bol nasmerovaný k potenciálnemu zástupcovi konvenčných plastov a tými sú práve biopolyméry – konkrétne skupina polyhydroxyalkanoátov (PHA) [4]. Tieto biopolyméry majú porovnateľné fyzikálno-chemické vlastnosti, no ich hlavná výhoda spočíva primárne v ich odbúrateľnosti, biokompatibilite a taktiež poskytujú široký potenciál využitia v biomedicíne, poľnohospodárstve a priemysle [5]. PHA patria do skupiny polyesterov, ktoré sú syntetizované rôznymi mikroorganizmami v podobe nerozpustných intracelulárnych inklúzií, nachádzajúcich sa v cytoplazme bunky [6]. V prírode vieme nájsť obrovské množstvo mikroorganizmov, ktoré sú schopné syntetizovať PHA. V našej práci sme sa však zamerali na konkrétny bakteriálny druh *Caldimonas thermodepolymerans*, ktorý patrí medzi termofilné baktérie. Ide o gram-negatívnu baktériu, ktorej optimálny rast sa pohybuje okolo 50 °C a vykazuje vysokú schopnosť produkcie PHA zo sacharidov [7].

Experimentálne bol sledovaný rast baktérie *Caldimonas thermodepolymerans* na rozličných uhlíkových substrátoch. Boli vybraté tri rôzne substráty (glukóza, xylóza, celobióza), ktorých utilizácia bola sledovaná v súvislosti na rastových fázach mikroorganizmu. Pri všetkých sledovaných vzorkách bola stanovovaná rastová krivka, celkový priebeh utilizácie sacharidov a nakoniec bolo stanovené aj množstvo vyprodukovaného PHA.

Cieľom tejto práce bolo zdokumentovanie metabolizmu termofilnej baktérie *Caldimonas thermodepolymerans* a jej schopnosť utilizácie rôznych sacharidových substrátov. Bolo experimentálne dokázané, že *Caldimonas thermodepolymerans* dokáže veľmi dobre spracovávať xylózu a celobiózu, no prekvapivo horšie metabolizuje glukózu. Práve tento paradoxný jav bol aj predmetom záujmu o skúmanie metabolizmu tejto baktérie.

Z doterajších zdrojov sa *Caldimonas thermodepolymerans* javí ako vhodný kandidát na priemyselnú produkciu PHA. Tento dôvod spočíva hlavne v tom, že jej optimálne podmienky na prežitie sú pre bežné mezofilné mikroorganizmy nehostinné. A práve tento aspekt ich životaschopnosti pri vysokých teplotách, vie znížiť riziko možnej v procese výroby. Nakoľko je však biotechnologická produkcia PHA stále veľmi nákladná a časovo náročná, domnievame sa, že práve použitie tejto termofilnej baktérie dokáže značne znížiť procesné náklady (hlavne energetické

hľadisko, ale aj vyriešenie problému s kontamináciami) [8]. V neposlednom rade jej veľkou výhodou je schopnosť využitia xylózy a celobiózy, čo znamená, že pri výrobe PHA by bolo možné využiť nízko nákladové a hlavne prírodné materiály (napríklad lignocelulóza) [7].

PodĎakovanie

Tato práca vznikla za podpory Grantovej agentúry Českej republiky (GAČR) v rámci projektu GA22-10545S.

Literatúra

- [1] Shrivastava, A. Elsevier sci. **2018**, 49-110.
- [2] Chowdhury, R.; Sadri, A.; Hoque, M. Green Biocompos. Biomed. Eng. **2021**, 391-408.
- [3] Rhodes, C. Sci. Prog. **2018**, 101 (3), 207-260.
- [4] Khatami, K.; Perez-Zabaleta, M.; Owusu-Agyeman, I.; Cetecioglu, Z. Waste Manage. **2021**, 119, 374-388.
- [5] Mozejko-Ciesielska, J.; Kiewisz, R. Microbiol. Res. **2016**, 192, 271-282.
- [6] Sudesh, K.; Abe, H.; Doi, Y. Prog. Polym. Sci. **2000**, 25 (10), 1503-1555.
- [7] Rehakova, V.; Pernicova, I.; Kourilova, X.; Sedlacek, P.; Musilova, J.; Sedlar, K.; Koller, M.; Kalina, M.; Obruca, S. Int. J. Biol. Macromol. **2023**, 225, 1588-1598.
- [8] Obruca, S.; Dvořák, P.; Sedláček, P.; Koller, M.; Sedlář, K.; Pernicová, I.; Šafránek, D. Biotechnol. Adv. **2022**, 58.

Establishment of luxAB-based bioluminescence HTP assay for screening of monooxygenases

Berenika Stloukalová¹, Andrea Nigl^{1,2}, Jelena Spasic¹, Robert Kourist¹

¹Graz University of Technology, Institute of Molecular Biotechnology
Petersgasse 14, 8010 Graz, Austria

²acibGmbH - Austrian Centre of Industrial Biotechnology
Petersgasse 14, 8010 Graz, Austria

xstloukalova@stuba.sk

Well established high-throughput screening (HTS) assays are a cornerstone for the enzyme characterisation, directed evolution and protein engineering. This project aims to develop such an assay for the screening of alkane monooxygenases. The focus of this study is an alkane monooxygenase system from *Pseudomonas putida* GPo1 (AlkBGT). Among many chemically interesting reactions, this system catalyses the ω -oxygenation of medium-chain alkanes. Its regio- and stereoselectivity, together with its broad substrate spectrum, makes it attractive for the synthesis of fine chemicals and building block compounds for the polymer production from renewable feedstock [1,2,3]. For the efficient screening of the engineered AlkB variants, the AlkBGT system was coupled to the bioluminescence luxAB-based sensor system from *Photorhabdus luminescens* by the alcohol dehydrogenase AlkJ (*P. putida* GPo1), for the *in vivo* detection of aldehydes [4] (Figure 1).

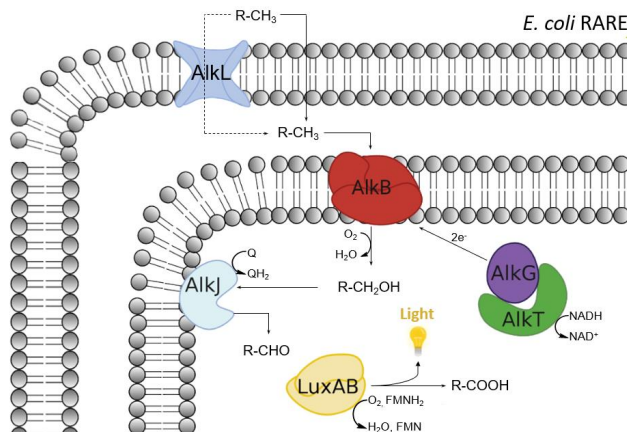


Figure 1 Artificial enzyme cascade designed for the screening of monooxygenases, using n -alkanes as substrates: alkane hydroxylase system AlkBGT coupled via AlkJ alcohol dehydrogenase to the luxAB sensor system emitting detectable light. The substrate uptake takes place either through the outer membrane, or through the AlkL transporter [1,4]

The AlkBGT system, AlkJ and luxAB were successfully expressed in *E. coli* RARE, together with the transporter protein AlkL (*P. putida* GPo1). The co-expression of AlkBGT, AlkL, AlkJ and luxAB was successful in small-scale (50 ml) expression tests. To increase the assay throughput the expression was optimised and downscaled to deep-well plates. The assay could then be performed

directly in the cultivation medium, greatly simplifying the screening process. Herin, the artificial enzyme cascade was tested on alkanes (*n*-octane, *n*-dodecane and *n*-tetradecane). To increase the uptake of longer substrates, the effect of using cell-permeabilising agents was shown. In addition to this, a positive effect of the AlkL transporter co-expression on substrate uptake was reported. Several technical aspects of the assay were fine-tuned. The assay was finally applied on the characterisation of the selected AlkB variants and homologs. Differences between the wildtype and mutant strains could be observed in the screening.

In the current state, our luxAB-based bioluminescence HTS assay is suitable for the identification of new AlkB homologs. It can also be employed to uncover alkane monooxygenases' substrate scope or the influence of different transporters on substrate uptake in whole-cell systems. To apply the screening assay to distinguish improved monooxygenase variants, the method requires further optimisation to increase its sensitivity. Finally, the substrate independent HTS assay can open the doors for further engineering and industrial applications of these enzymes.

Acknowledgement

This study was funded by FFG – COMET Austria.

- [1] van Nuland, Y. M.; de Vogel, F. A.; Eggink, G.; Weusthuis, R. A. *Microb. Biotechnol.* **2017**, *10* (3), 594–603.
- [2] Alonso, H.; Kleifeld, O.; Yeheskel, A.; Ong, P. C.; Liu, Y. C.; Stok, J. E.; De Voss, J. J.; Roujeinikova, A. *Biochem. J.* **2014**, *460* (2), 283–293.
- [3] van Beilen, J. B.; Wubbolts, M. G.; Witholt, B. *Biodegradation* **1994**, *5* (3–4), 161–174.
- [4] Bayer, T.; Becker, A.; Terholsen, H.; Kim, I. J.; Menyes, I.; Buchwald, S.; Balke, K.; Santala, S.; Almo, S. C.; Bornscheuer, U. T. *Catalysts* **2021**, *11* (8), 953.

Maltooligosacharid-tvoriace amylázy: nástroj na prípravu maltooligosacharidov s definovaným stupňom polymerizácie

Patrícia Basandová, Mária Bláhová, Helena Hronská

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

xbasandova@stuba.sk

Oligosacharidy sú krátke sacharidové reťazce so stupňom polymerizácie (DP) 2-10, teda svojou veľkosťou sa nachádzajú medzi jednoduchými cukrami a polysacharidmi. V poslednej dobe vzrastá záujem najmä o funkčné oligosacharidy, vďaka širokému spektru zdravotných výhod, predovšetkým pre tráviaci trakt, a vďaka pozitívnym vlastnostiam pre potravinársky priemysel [1]. Maltooligosacharidy (MOS) sú funkčné oligosacharidy zložené z glukózových jednotiek viazaných α -1,4 glykozidovými väzbami. Ide o oligosacharidy odvodené od škrobu všeobecne uznávané ako bezpečné (GRAS). Majú jemne sladkú chuť, nízky obsah kalórií a nízky osmotický tlak. Navyše sú nekariogénne, vysoko rozpustné vo vode, tepelne stabilné a hydrolyzujú len vo veľmi kyslom prostredí. Vďaka týmto vlastnostiam nachádzajú mnoho využití pri spracovávaní potravín a nápojov [2].

MOS sú prirodzenou súčasťou škrobnatých potravín a hydrolyzátoov škrobu, kde vznikajú nešpecificky aktivitou α -amylázy. Začiatkom 70. rokov minulého storočia boli v mikroorganizmoch objavené enzýmy schopné zo škrobnatých substrátov produkovať MOS špecificky a boli súhrnne nazvané maltooligosacharid-tvoriace amylázy (MFA). Ide o enzýmy patriace do rodiny glykozyl hydroláz 13 a vzhľadom na zdroj mikroorganizmu vykazujú odlišné vlastnosti a selektivitu. Niektoré z MFA produkujú iba jeden z MOS ako majoritný produkt, kým iné typy produkujú zmes rôznych MOS. Vynikajúcu špecifickosť pre jeden produkt vykazujú exoamylázy, ktoré štiepia polymér od neredukujúceho konca. Práve tieto enzýmy sú kľúčové pre prípravu MOS so špecifickým DP [3].

Lineárne MOS s rôznym stupňom polymerizácie majú veľmi podobné fyzikálno-chemické vlastnosti. To však limituje ich veľkokapacitnú výrobu v dôsledku náročnejšieho down-stream processingu, čo odzrkadľuje aj ich vysoká cena [4]. V porovnaní s konvenčnou prípravou MOS prináša aplikácia MFAáz množstvo výhod, predovšetkým však elimináciu komplikácií pri separácii a purifikácii MOS so špecifickým stupňom polymerizácie zo zmesi hydrolyzátoov.

V tejto práci sme sa konkrétne zaoberali prípravou maltotetraózy (DP4). Okrem vyššie uvedených pozitívnych vlastností v potravinárskom priemysle je záujem aj o jej deriváty, v prípade ktorých je maltotetraóza s vysokým stupňom čistoty kľúčovým východiskovým substrátom. Maltotetraóza má tiež vysoký potenciál v pekárskom priemysle, pretože má výbornú schopnosť zadržiavať vlhkosť a brániť tak retrogradácii škrobu v pečive a jeho starnutiu a navyše je odolná voči Maillardovým reakciám. Čistá maltotetraóza (> 95 %) je drahá a využíva sa ako štandard v analytických metódach [4,5]. Na trhu sú tiež maltotetraózové sirupy, no tie obsahujú zmes všetkých MOS, napríklad maltotetraózový sirup Fuji-oligo® G4 #450 obsahuje 50,5 % maltotetraózy a Fuji-oligo® G4 #470 obsahuje 72,0 % maltotetraózy [6].

Cieľom tejto práce bola príprava maltotetraózy pomocou špecifickej rekombinantnej α -amylázy tvoriacej maltotetraózu (G4-amyláza). Ako substrát bol použitý maltodextrín (DE1, 0,5 %) a enzýmová reakcia prebiehala pri teplote 40 °C a pH 8,0. Vzorky boli analyzované pomocou HPLC. Po skončení enzýmovej reakcie nasledovala optimalizácia purifikácie maltotetraózy, pričom sa doposiaľ podarilo získať výsledný roztok maltotetraózy s čistotou 85 %, čo je postačujúce pre potravinárske účely [4].

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV-20-0208.

Literatúra

- [1] Bláhová, M.; Štefuca, V.; Hronská, H.; Rosenberg, M. Maltooligosaccharides: Properties, Production and Applications. *Molecules*. **2023**, 28, 1-25.
- [2] Ibrahim, U. O. Functional Oligosaccharides: Chemicals Structure, Manufacturing, Health Benefits, Applications and Regulations. *J. Food Chem. Nanotechnol.* **2018**, 4, 65-76.
- [3] Pan, S.; Ding, N.; Ren, J.; Gu, Z.; Li, C.; Hong, Y.; Cheng, L. Holler, T.P.; Li, Z. Maltooligosaccharide-forming amylase: Characteristics, preparation, and application. *Biotechnol. Adv.* **2017**, 35, 619-632.
- [4] Li, J.; Ban, X.; Gu, Z.; Li, C.; Hong, Y.; Cheng, L. Li, Z. Preparation and antibacterial activity of a novel maltotetraose product. *Process Biochem.* **2021**, 108, 8-17.
- [5] Maalej, H.; Ayed, H. B.; Ghorlbel-Bellaaj, O.; Nasri, M. Hmidet, N. Production and Biochemical Characterization of a High Maltotetraose (G4) Producing Amylase from *Pseudomonas stutzeri* AS22. *BioMed Res. Int.* **2014**, 2014, Article ID 156438, 11 p.
- [6] Nakakuki, T. Present status and future of functional oligosaccharide development in Japan. *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 1245-1251.

REKOMBINANTNÁ PRÍPRAVA RNA ZÁVISLÝCH POLYMERÁZ

Emma Kintlerová, Klaudia Žigová, Martin Rebroš

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

emma.kintlerova@gmail.com, klaudia.zigova@stuba.sk, martin.rebros@stuba.sk

Úvod

Rýchlo sa šíriace koronavírusové ochorenie COVID-19 spôsobené SARS-CoV-2 vyvolalo globálnu pandémiu [1]. Replikácia SARS-CoV-2 je sprostredkovaná pomocou RNA dependentnej RNA polymerázy (RdRp), ktorá katalyzuje tvorbu fosfodiesterových väzieb [2]. RdRp sa stala atraktívnym cieľom vývoja širokospektrálnych antivirov nie len voči SARS-CoV-2 [3]. Naším cieľom bolo zefektívniť produkciu za zisku enzýmu s čo najvyššou aktivitou na aplikáciu pri testovaní látok s potenciálnym antivirotickým účinkom.

Na rekombinantnú produkciu bol použitý hostiteľský kmeň *E. coli* BL21(DE3) v kombinácii s komerčným expresným systémom pRSFDuet-1. V rámci experimentálnej časti bola popísaná produkcia His-tagom značenej RdRp v LB kultivačnom médiu s prídavkom vybraných solí. Zároveň bolo optimalizované zloženie uskladňovacieho roztoku enzýmu a testovaná stabilita enzýmu uskladneného pri -20°C po dobu jedného mesiaca.

Experimentálna časť

Rekombinantná RdRp bola produkovaná v mikroorganizme *E. coli* BL21(DE3) s vloženým modifikovaným plazmidom pRSFDuet-1, do ktorého boli vklonované gény nsp7, nsp8 a nsp12 z vírusu SARS CoV-2 (Addgene plazmid #165451), ktorý bol darom od Marca Delaruea [4]. Počas kultivácie bol sledovaný vplyv vybraných solí v kultivačnom médiu na meranú optickú hustotu suspenzie buniek. Po kultivácii bola biomasa dizrupovaná na kontinuálnom dizruptore. Enzým záujmu bol izolovaný pomocou afinitnej chromatografie FPLC. Cieľom experimentu bolo zistiť vplyv vybraných minerálov v kultivačnom médiu na výťažok a aktivitu cieľového rekombinantného enzýmu RdRp. Súčasťou práce bola optimalizácia zloženia uskladňovacieho roztoku pre zlepšenie stability enzýmu. Enzým v tlmivom roztoku s najvyšším výťažkom bol uskladnený v mrazničke pri -20°C a sledovala sa jeho stabilita po dobu 26 dní. Aktivita enzýmu RdRp bola testovaná pomocou „end-point“ metódy, pri ktorej bolo analyzované množstvo vytvoreného produktu až po skončení reakcie.

Výsledky a diskusia

V práci bol porovnávaný vplyv prídavku solí do produkčného média na rýchlosť rastu mikroorganizmu, na výťažok a aktivitu získanej RdRp. Výťažky všetkých šarží RdRp s prídavkom soli do produkčného média boli zvýšené oproti šarži produkovanej bez prídavku solí. Na aktivitu enzýmu však prídavok solí do produkčného média nemal skoro žiaden vplyv. Počas optimalizácie uskladňovacieho roztoku boli získané najlepšie výsledky použitím roztoku na báze Tris tlmivého roztoku, avšak aj v takto upravenom uskladňovacom roztoku došlo k poklesu aktivity uskladneného enzýmu o 79,2 %.

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-22-0383.

Literatúra

- [1] Ke, R.; Sanche, S.; Romero-Severson, E.; Hengartner, N. Fast Spread of COVID-19 in Europe and the US Suggests the Necessity of Early, Strong and Comprehensive Interventions. *medRxiv* **2020**. <https://doi.org/10.1101/2020.04.04.20050427>.
- [2] Venkataraman, S.; Prasad, B. V. L. S.; Selvarajan, R. RNA Dependent RNA Polymerases: Insights from Structure, Function and Evolution. *Viruses* **2018**, *10* (2). <https://doi.org/10.3390/V10020076>.
- [3] Picarazzi, F.; Vicenti, I.; Saladini, F.; Zazzi, M.; Mori, M. Targeting the RdRp of Emerging RNA Viruses: The Structure-Based Drug Design Challenge. *Molecules* **2020**, *Vol. 25*, Page 5695 **2020**, *25* (23), 5695. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25235695>.
- [4] Madru, C.; Tekpinar, A. D.; Rosario, S.; Czernecki, D.; Brûlé, S.; Sauguet, L.; Delarue, M. Fast and Efficient Purification of SARS-CoV-2 RNA Dependent RNA Polymerase Complex Expressed in Escherichia Coli. *PLoS One* **2021**, *16* (4), e0250610. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0250610>.

Biotransformácia limonén-1,2-epoxidu

Dominika Grančáková, Katarína Kaniaková, Helena Hronská

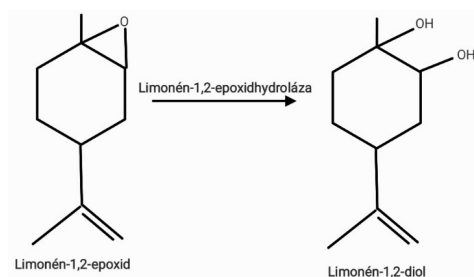
Ústav biotechnológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812
37 Bratislava

xgrancakova@stuba.sk

Úvod:

Enantiomérne čisté epoxidy a dioly sú cenné chirálne syntetické medziprodukty, najmä v chemickom a farmaceutickom priemysle [1]. Ich príprava chemickými spôsobmi si vyžaduje použitie drahých a toxických katalyzátorov ťažkých kovov s nízkou katalytickou účinnosťou a selektivitou. Epoxidové hydrolázy (EH) sú enzýmy, ktoré hydrolyzujú epoxidy na dioly. Ponúkajú ekologickejší, udržateľnejší a ekonomickejší prístup k týmto chirálnym látkam, ktoré poskytujú vysokú enantio- a regioselektivitu. Ide o vysoko špecifické reakcie, pri ktorých EH spravidla hydrolyzujú len jeden enantiomér epoxidu na diol pričom druhý enantiomér zostáva v reakčnej zmesi bez zmeny. Takýmto spôsobom je možné veľmi jednoduchým a šetrným spôsobom oddeliť dva enantioméry epoxidu. V závislosti od mikrobiálneho zdroja epoxidhydroláz môže po vyčerpaní prvého enantioméru enzým pokračovať hydrolýzou aj druhého enantioméru. Veľkou výhodou EH je, že sú nezávislé na kofaktoroch a sú veľmi stabilné. Vďaka svojim vlastnostiam sú tieto enzýmy veľmi zaujímavé pre biopriemyselné aplikácie [2].

Limonén epoxidhydrolázy (LEH) sú menšou rodinou epoxidhydroláz, ktoré sa líšia od bežnejšej rodiny α/β EH, pretože majú unikátne aktívne miesto, odlišný katalytický mechanizmus a malú sekvenčnú podobnosť [2]. LEH katalyzujú premenu limonén-1,2-epoxidu na limonén-1,2-diol tak ako je uvedené na obr.1.



Obr. 1. Hydrolýza limonén-1,2-epoxidu na limonén-1,2-diol

Limonén-1,2-epoxidhydroláza je cytoplazmatický enzým, ktorý bol ako prvý objavený v grampozitívnej baktérii *Rhodococcus erythropolis*. Jej prirodzeným substrátom je limonén-1,2-epoxid. Okrem toho dokáže hydrolyzovať aj iné látky, napr. cyklohexénoxid, indénoxid, 1-metylcyklohexénoxid a iné [3].

Táto práca je zameraná na štúdium biotransformácie limonén-1,2-epoxidu pomocou vysoko špecifickej LEH nájdennej u bakteriálneho kmeňa rodu *Rhodococcus*, ktorý je súčasťou zbierky mikroorganizmov na Ústave biotechnológie FCHPT STU.

Experimentálna časť:

V experimentálnej časti sme sa venovali kultivácii baktérií *Rhodococcus* sp. Po kultivácii bola biomasa dezintegrovaná a zo získaného hrubého enzýmového preparátu bol pripravený čiastočne purifikovaný preparát LEH. Ten bol používaný v biotransformáciách limonén-1,2-epoxidu na limonén-1,2-diol.

Výsledky a diskusia:

Biotransformácie prebehali v dvojfázovom systéme, ktorý je pri tejto reakcii výhodnejší, nakoľko sa epoxid kumuluje v organickej fáze a vznikajúci diol prechádza do vodnej fázy. To umožňuje jednoduchšiu izoláciu produktov biotransformácie. Zároveň, v dvojfázovom systéme nedochádza k chemickej hydrolýze epoxidu, ktorá je pozorovateľná vo vodnom prostredí. Zistili sme, že izolovaná LEH je selektívna k cis-forme limonén-1,2-epoxidu, ktorý je transformovaný na diol. trans-Limonén-1,2-epoxid zostáva v reakčnej zmesi.

V práci bola ďalej uskutočnená čiastočná optimalizácia reakčných podmienok (vplyv organických rozpúšťadiel na enzýmovú aktivitu LEH) ako aj testovanie rôznych anorganických solí, ktoré by boli vhodné pre purifikáciu samotného enzýmu.

Podakovanie:

Táto práca bola podporovaná VEGA MŠ SR a SAV, projekt č. 2/0130/20.

Literatúra:

1. Bučko, M.; Kaniaková, K.; Hronská, H.; Gemeiner, P.; Rosenberg, M. Epoxide Hydrolases: Multipotential Biocatalysts. In *Int. J. of Mol. Sci.*, **2023**, 24(8), 1-27
2. Stojanovski, G.; Doobrijevic, D.; Halies, H.C.; Ward J.M. Identification and catalytic properties of new epoxide hydrolases from the genomic data of soil bacteria. In *Enzyme Microb. Technol.*, **2020**, 139, 109592
3. van der Werf, M.J.; Overkamp, K.M.; Bont, J.A.M. Limonene-1,2-epoxide hydrolase from *Rhodococcus erythropolis* DCLI4 belongs to a novel class of epoxide hydrolases. In *J. Bacteriol.*, **1998**, 180(19), 5052–5057

BIONANOČASTICE PRIPRAVENÉ Z RASTLINNÝCH ODPADOV AKO EFEKTÍVNY NÁSTROJ NA DECHLORÁCIU ORGANICKÝCH KONTAMINANTOV

Jana Gavurová¹, Katarína Dercová¹, Marcela Tlčíková², Hana Horváthová^{2,3}

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

²*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochemie,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava*

³*Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50 Bratislava*

xgavurova@stuba.sk

Úvod

Polychlóvané bifenylly (PCB), ktoré patria medzi perzistentné organické zlúčeniny, predstavujú hrozbu pre životné prostredie a ľudské zdravie. Ich odstránenie je nákladné a náročné. Na Slovensku sa PCB vyrábali 25 rokov (1959-1984) v Chemku Strážske, dnes je táto oblasť potvrdenou environmentálnou záťažou. Využitím potravinového alebo rastlinného odpadu na zelenú syntézu nanočastíc a následnou aplikáciou je možné tieto škodlivé látky eliminovať. Bionanočastice pripravené tzv. zelenou syntézou vznikajú redukciou soli železa bioaktívnymi látkami prítomnými v rastlinnom extrakte. Najrozšírenejšie z nich sú fenoly, ktoré zabezpečujú oxidačno-redukčnými reakciami tvorbu bionanočastíc [1].

Cieľom našej práce bolo pripraviť bionanočastice železa z rastlinného odpadu – kávovej usadeniny zelenou syntézou a následne ich využiť na degradáciu PCB (Delor 103 - komerčne vyrábaný produkt v závode Chemko Strážske). Degradácie experimenty sa realizovali dvoma spôsobmi – aplikáciou samotných bionanočastíc železa a sekvenčnou aplikáciou bionanočastíc železa a baktérií adaptovaných na PCB, izolovaných z riečnych sedimentov Strážskeho kanála. Takýto hybridný, resp. kombinovaný prístup sa nazýva nanobiodegradácia a technológia, ktorá ho využíva nanobioremediácia.

Experimentálna časť

Syntéza bionanočastíc železa. Na prípravu bionanočastíc železa sa použila kávová usadenina a káva ako matrica na porovnanie. Oba vstupné zdroje sa extrahovali vodou bez prístupu svetla za účelom uvoľnenia polyfenolov a následne sa do nich pridala železnatá soľ. Syntéza bionanočastíc prebiehala 48 h na rotačnej trepačke pri 20 °C. časť bionanočastíc sa syntetizovala vo vzdušnej atmosfére a časť v atmosfére inertného plynu – argónu. Pripravené bionanočastice sa sцентриfugovali a následne sa použili na degradácie experimenty.

Degradácie experimenty. Degradácia PCB prebiehala dvomi typmi experimentov – aplikáciou samotných bionanočastíc a sekvenčnou aplikáciou bionanočastíc a baktérií adaptovaných na PCB, *Stenotrophomonas maltophilia* a *Ochrobactrum anthropi*. Prvý typ experimentu sa realizoval nasledovne: do reagenčných fliaš sa pridalo minimálne minerálne médium, PCB (Delor 103) a pripravené bionanočastice. Následne prebiehala inkubácia na rotačnej trepačke pri 25 °C po dobu 7 a 14 dní. Druhý typ experimentu prebiehal spočiatku rovnako, avšak inkubácia prebiehala iba 7 dní. Po inkubácii sa obsah reagenčných fliaš prelial do Erlenmayerových baničiek, uzatvorených vatovou zátkou, pridala sa biomasa *S. maltophilia* alebo *O. anthropi*. Inkubácia pokračovala ďalej po dobu

14 dní. Nedegradované PCB sa z vodného prostredia vyextrahovali do n-hexánu a následným meraním všetkých vzoriek na plynovom chromatografe s ECD sa analyzovalo sedem kongenénov PCB.

Výsledky a diskusia

Po pridaní prekursora Fe do vodného extraktu bolo možné pozorovať okamžitú zmenu farby z tmavo-hnedej na čiernu u kávy a na tmavo-zelenú u kávovej usadeniny. Zároveň sa vytvoril precipitát, ktorý postupne sedimentoval na dno nádoby. Na základe tohto optického zistenia vieme povedať, že nastala syntéza bionanočastíc železa, čo potvrdzuje aj literatúra [1].

Počas 7-dňovej inkubácie bionanočastice pripravené v inertnej atmosfére efektívnejšie degradovali takmer všetky kongenéry PCB než bionanočastice pripravené vo vzdušnej atmosfére. Tento jav mohol byť zapríčinený tým, že bionanočastice pripravené v inertnej atmosfére zoxidovali počas degradácie rýchlejšie ako tie, ktoré boli pripravené vo vzdušnej atmosfére a tým pádom klesla ich účinnosť degradácie a začali tvoriť agregáty. Z výsledkov sa tiež javí, že dlhšia doba inkubácie bionanočastíc pôsobí priaznivejšie na degradáciu kongenénov PCB, pričom nezávisí na spôsobe ich prípravy. Káva ako bohatší zdroj bioaktívnych látok je schopná tvoriť väčšie množstvo bionanočastíc železa. Kávový odpad (usadenina) je však rovnako využiteľný na úspešnú prípravu bionanočastíc, ktoré sú následne schopné efektívne degradovať PCB.

Degradácia PCB sekvenčnou aplikáciou bionanočastíc a baktérií sa javí oveľa účinnejšia v porovnaní s prídavkom samotných bionanočastíc.. Podľa informácií z literatúry [1] predpokladáme, že prvotná degradácia samotnými bionanočasticami spôsobila dechloráciu viac chlórovaných kongenénov na kongenéry s nižším počtom chlórov a tak boli tieto kongenéry prístupnejšie pre následnú degradáciu pridanými baktériami. Najvyššiu degradačnú schopnosť vykazujú bionanočastice železa z kávy pripravené v inertnej atmosfére spolu s *O. anthopi*. Degradačná účinnosť baktérií bola podobná ako v experimente s bionanočasticami pripravenými v inertnej atmosfére; s bionanočasticami pripravenými vo vzdušnej atmosfére boli pozorované značné rozdiely.

Biodegradácia PCB individuálnymi kmeňmi, ktorá sa realizovala v našom laboratóriu v predchádzajúcej práci [2], dosiahla cca 60%-ný úbytok sumy stanovovaných kongenénov PCB. Nami realizovaná sekvenčná aplikácia bionanočastíc železa spolu s týmito jednotlivými baktériami vykazovala oveľa vyššie úbytky PCB (cca 90 %). Z toho vyplýva, že na degradáciu PCB sa javí sekvenčná aplikácia ako najefektívnejšia.

Záver

Syntéza zelených bionanočastíc z rastlinného odpadu, kávovej usadeniny, prebehla úspešne. Zistili sme, že bionanočastice železa pripravené v inertnej atmosfére sú efektívnejším nástrojom na degradáciu PCB v porovnaní s ich prípravou vo vzdušnej atmosfére, týka sa to inkubácie počas 7 dní. Sekvenčná aplikácia bionanočastíc (pripravených vo vzdušnej atmosfére) aplikovaných spolu s baktériami adaptovanými na PCB je najvhodnejšia z nami testovaných metód na degradáciu PCB. Kávová usadenina je využiteľný rastlinný odpad na zelenú syntézu nanočastíc a následne na degradáciu chlórovaných kontaminantov, čím sa zabezpečí správny chod cirkulárnej ekonomiky.

Literatúra

- [1] Horváthová H., Dercová K., Tlčíková M. Chem. Listy **2022**, 116(7), p. 405
- [2] Tlčíková, M. Diplomová práca, FCHPT STU Bratislava **2022**

OPTIMALIZÁCIA PURIFIKAČNÝCH PROCESOV POČAS PRODUKCIE REKOMBINANTNÝCH POLYMERÁZ

Monika Mikušková, Tatiana Petrovičová, Martin Rebroš

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

xmikuskovam@stuba.sk

Úvod

Nositeľom genetickej informácie sú nukleové kyseliny DNA a RNA, ktoré sú v organizme replikované enzýmami – polymerázami. Polymerázy patria do kategórie transferáz a sú zodpovedné za prenos fosforylovej skupiny a predlžovanie reťazca templátu [1]. Medzi polymerázy patrí reverzná transkriptáza, ktorá vie pracovať s RNA templátom. Polymerázy sú vo veľkom využívané v diagnostike na detekciu prítomnosti cudzej genetickej informácie v genóme, či už vírusovej alebo bakteriálnej pomocou PCR [2], [3] a LAMP metód [4]. Pre masívne použitie enzýmu v diagnostike je však nevyhnutná jeho dostupnosť na trhu vo veľkej kvantite a kvalite a prístupnej cene.

Experimentálna časť

Táto práca bola zameraná na optimalizáciu „downstream spracovania“, konkrétne na uskladnenie lyzátu a purifikáciu reverznej transkriptázy (RT) naprodukovanej rekombinantne pomocou *Escherichia coli* BL21(DE3), ktorá je využívaná pri RT-qPCR stanovení prítomnosti vírusovej genetickej informácie. Sledované boli zmeny koncentrácie nukleových kyselín po precipitácii lyzátu polyetylénimínom (PEI) pomocou fluorimetrických analýz, agarózovej gélovej elektroforézy a prítomnosť žiadaného proteínu pomocou SDS-PAGE elektroforézy.

Ďalším aspektom v „downstream spracovaní“ bola teplota uchovania lyzátu po dezintegrácii buniek producenta. RT je intracelulárny enzým a na jej izoláciu je potrebné uvoľniť ju z buniek a purifikovať z bunkového extraktu – lyzátu. Proces dezintegrácie a purifikácie je však časovo náročný, preto bola testovaná teplota uchovania lyzátu po bunkovej dezintegrácii a jej vplyv na aktivitu RT purifikovanej afinitnou chromatografiou.

Výsledky a diskusia

Aplikácia polymeráz v diagnostike vyžaduje ich dostatočnú kvalitu, ktorá je zabezpečená vhodnou izolačnou a purifikačnou technikou. Na zníženie viskozity lyzátu bol lyzát pred purifikáciou precipitovaný PEI s NaCl, pričom bola testovaná rôzna koncentrácia týchto zložiek na optimálnu precipitáciu. Miera úspešnosti precipitácie nukleových kyselín bola stanovená fluorimetrickou analýzou s PicoGreen farbičkou. Najvhodnejšími testovanými koncentraciami, ktorými bolo následne opracované väčšie množstvo lyzátu, boli 0,05 % (v/v) PEI a 0,4 M NaCl, pri ktorých bola pozorovaná najnižšia koncentrácia znečisťujúcej dsDNA. Vo vzorke opracovanej PEI po purifikácii nebola stanovená prítomnosť nukleových kyselín, zatiaľ čo vo vzorke neopracovanej PEI bolo možné pozorovať ich prítomnosť. Nevýhodou prítomnosti PEI bola interferencia so spektrofotometrickým stanovením koncentrácie proteínu, ktorá vykazovala značné odchýlky medzi paralelnými stanoveniami a tiež nižší výťažok enzýmu oproti purifikácie bez predošlého opracovania PEI. Ukázala sa však aj potreba chromatografického purifikačného kroku, keďže samotná precipitácia PEI nebola postačujúca na účinnú purifikáciu RT.

Z hľadiska časovej náročnosti procesu a zvýšeniu efektívnosti práce by bolo vhodné, aby bolo možné uschovať bunkový extrakt aj niekoľko dní bez straty aktivity enzýmu. V tejto práci boli preto testované podmienky uchovávania lyzátu rôzny počet dní pri rôznej teplote a stanovená špecifická aktivita reverznej transkriptázy po purifikácii afinitnou chromatografiou. Špecifická aktivita bola stanovená pomocou RT-qPCR. Aktivita enzýmu oproti enzýmu purifikovanému ihneď po dezintegrácii buniek neklesla ani po uchovaní lyzátu pri 4 °C počas 3 dní. Na zabezpečenie stability enzýmov je možné pridávať k lyzátu inhibitory pôsobenia nežiadúcich enzýmov, napríklad proteáz, čo by mohlo predstavovať menej náročný spôsob úschovy lyzátu pred jeho purifikáciou.

Záver

Polymerázy predstavujú enzýmy so širokým využitím najmä na detekciu cudzorodej genetickej informácie pri virálnych alebo bakteriálnych ochoreniach. Na zabezpečenie dostatočného množstva enzýmu je preferovaná jeho rekombinantná produkcia, pričom kvôli cenovej dostupnosti je potrebné optimalizovať práve izolačné a purifikačné. Precipitácia pomocou PEI na zníženie viskozity predstavovala účinnú metódu z hľadiska odstránenia nukleových kyselín, ktorá však niesla svoje nevýhody, preto je nutné pred jej použitím vo väčšej miere ďalej optimalizovať podmienky práce. Pozitívom testovania vplyvu teploty na aktivitu reverznej transkriptázy bolo zachovanie si približnej rovnakej aktivity aj pri uskladnení lyzátu pri 4 °C počas 3 dní. Pred konečným zhodnotením stability enzýmu pri 4 °C však musí byť otestovaná maximálna doba možného skladovania, aby sa predišlo nežiadúcej strate aktivity.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt ITMS: 313011ATA2, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a taktiež vďaka podpore Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. PP-COVID-20-0056.

Literatúra

- [1] D. L. Nelson, M. M. Cox, a A. L. Lehninger, *Lehninger principles of biochemistry*, 6. ed., [International ed.]. New York, NY: Freeman, 2013.
- [2] K. Lin, H.-C. Zhang, Y.-H. Zhao, J. Xia, J.-W. Ai, a W.-H. Zhang, "The direct application of plasma droplet digital PCR in the ultra-early pathogen detection and warning during sepsis: Case reports", *J. Infect. Public Health*, roč. 15, č. 4, s. 450–454, apr. 2022, doi: 10.1016/j.jiph.2022.03.008.
- [3] S. Ota, S. Sugawa, E. Suematsu, M. Shinoda, M. Izumizaki, a M. Shinkai, "Possibility of underestimation of COVID-19 prevalence by PCR and serological tests", *J. Microbiol. Immunol. Infect.*, sep. 2021, doi: 10.1016/j.jmii.2021.09.005.
- [4] T. Notomi *et al.*, "Loop-mediated isothermal amplification of DNA", *Nucleic Acids Res.*, roč. 28, č. 12, s. e63, jún. 2000, doi: 10.1093/nar/28.12.e63.

Heterologická produkcia a prečistenie MMLV reverznej transkriptázy

Ihar Karatkevich¹, Ľubica Kormanová¹, Alexandra Křížová¹,
Zdenko Levarski^{1,2}, Eva Struhárňanská^{1,2}, Stanislav Stuchlík^{1,2}

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra molekulárnej
biológie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika;

²Univerzita Komenského v Bratislave, Vedecký park, Ilkovičova 8,
841 04 Bratislava, Slovenská republika

Ihar.Karatkevich@uniba.sk

Úvod

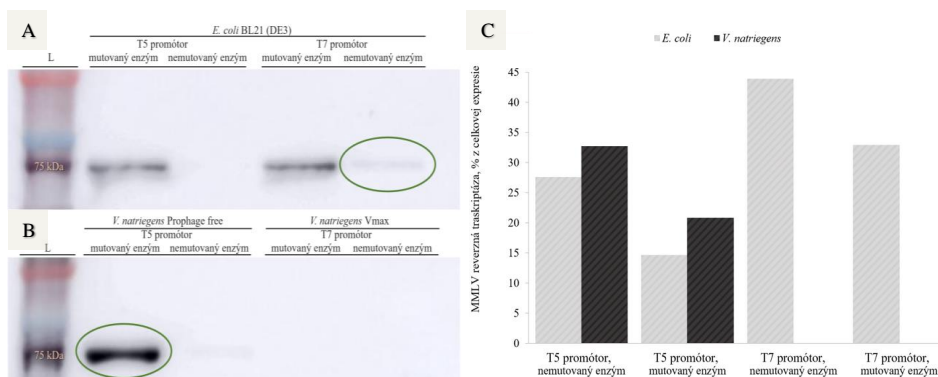
Včasná detekcia vírusových infekcií má kľúčový význam pri obmedzení šírenia vírusov a predchádzaní pandemiám. Jednou z najbežnejších metód na detekciu RNA vírusov je polymerázová reťazová reakcia s reverznou transkripciou, ktorá využíva enzým známy ako reverzná transkriptáza. Úlohou enzýmu je syntéza komplementárnej DNA z jednovláknovej RNA. Reverzná transkriptáza z Moloneyho myšieho leukemického vírusu (MMLV RT) je hydrofóbny monomérený proteín. Produkcia tohto enzýmu v prokaryotických organizmoch je výzvou vzhľadom k jeho hydrofóbnej povahe a tvorbe inklúzných teliesok v bunke. *Vibrio natriegens* (*V. natriegens*) je prokaryotický organizmus izolovaný zo slaných močiarov v USA v roku 1958. Tento mikroorganizmus má výhodu rýchlejšej generačnej doby v porovnaní s *Escherichia coli* (*E. coli*) a disponuje silným proteosyntetickým aparátom, čo *V. natriegens* zvyhodňuje pre heterologickú produkciu proteínov. Cieľmi práce bola príprava plazmidových konštruktov, overenie produkcie enzýmu pomocou nových plazmidov, produkcia MMLV RT v *E. coli* a *V. natriegens*, stanovenie množstva mutovaného a nemutovaného enzýmu i potvrdenie ich aktivity.

Experimentálna časť

Práca zahŕňala prípravu plazmidových konštruktov, maloobjemovú expresiu MMLV RT, prečistenie afinitnou chromatografiou, kvantifikáciu proteínov pomocou Bradfordovej metódy a potvrdenie aktivity MMLV RT pomocou reverznej transkripcie s následnou amplifikáciou vzniknutej DNA. Plazmidový vektor a DNA s genóm pre reverznú transkriptázu sme štiepili restričnými endonukleázami (BamHI a HindIII alebo XhoI a XbaI), následne sme poštiepené fragmenty ligovali a transformovali *E. coli* DH5α novými konštruktmí. Bunky transformované plazmidmi sme použili na izoláciu plazmidov pomocou alkalické denaturácie a štiepenie restričnými endonukleázami. Ako kultivačné média sme využili LB pre *E. coli* a LB3 pre *V. natriegens*. MMLV RT sme produkovali v *E. coli* BL21 (DE3) alebo *V. natriegens* PF, čo je kmeň zbavený profágových oblastí. Maloobjemová produkcia enzýmu trvala 4 hodiny v objeme 50 ml rastového média. Po expresii sme bunky homogenizovali ultrazvukom, pričom rozpustné proteíny sme oddelili od bunkových zvyškov a proteínových agregátov centrifugáciou. Analýzu rozpustných frakcií proteínov sme vykonali pomocou Western blotu. MMLV RT sme prečisťovali rýchlou proteínovou kvapalinovou afinitnou chromatografiou na imobilizovaných iónoch kovu s následnou dialýzou. Chromatografická kolóna s objemom 1 ml ako ligand obsahovala nikelnaté kationy.

Výsledky a diskusia

Analýza plazmidov z transformovaných baktérií potvrdila, že každá kolónia obsahovala rekombinantný plazmid s genóm pre MMLV RT. Celkovo boli vytvorené 3 nové konštrukty: pJexpress404-wt-RT, pET28a-mut-RT, pET28a-wt-RT, ktoré obsahujú mutovaný a nemutovaný enzým. Vykonali sme pilotné 4-hodinové expzie, aby sme overili exprimovateľnosť nových konštruktov a porovnali ich s referenčným konštruktom pJexpress404-mut-RT zo zbierky Katedry molekulárnej biológie PriF UK. Na obrázku 1 je znázornené porovnanie množstva rozpustnej MMLV RT v prokaryotických organizmoch (A, B), a celkové množstvo enzýmu po 4 hodinách produkcie (C). Taktiež sme porovnali množstvá rozpustného mutovaného a nemutovaného enzýmu (označené zelenou farbou na obrázku 1) a overili ich termostabilitu a aktivitu. Po maloobjemovej produkcii v 50 ml LB média. Mutovaného enzýmu bolo $2,959 \pm 0,207$ mg v 50 ml LB3. Aktivitu reverznej transkriptázy sme overili pomocou reverznej transkripcie s následnou amplifikáciou DNA.



Obrázok 1 – Produkcia MMLV RT v prokaryotických expresných systémoch

Záver

Produkovali sme mutovanú a nemutovanú MMLV RT, porovnali produkciu týchto enzýmov pod kontrolou T5 a T7 promótorov, kvantifikovali reverznú transkriptázu a potvrdili jej aktivitu.

PodĎakovanie

Výskum bol podporený grantmi agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-21-0215 a APVV-19-0196.

Literatúra

- [1] Pfeifer, E.; Michniewski, S.; Gätgens, C.; Münch, E.; Müller, F.; Polen, T.; Millard, A.; Blombach, B.; Frunzke, J. Appl. Environ. Microbiol. **2019**, 85, 853-869.
- [2] Ostorbin, I. P.; Filipenko, M. L. Comput. Struct. Biotechnol. J. **2021**, 23, 6315-6327.
- [3] Baranauskas A.; Palikša S.; Alzbutas G.; Vaitkevicius, M.; Lubiene, J.; Letukiene, V.; Burinskas, S.; Sasnauskas, G.; Skirgaila, R. Protein. Eng. Des. Sel. **2012**, 25, 657-668.

Biotechnológia

Hybridné kvasinky na prípravu piva so zníženým obsahom alkoholu

Bc. Tamara Galbáčová, Ing. Peter Vašík, doc. Ing. Daniela Šmogrovičová, PhD.

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

xgalbacova@stuba.sk, peter.vastik@stuba.sk, daniela.smogrovicova@stuba.sk

Úvod

Na Slovensku sa podľa legislatívy za pivo so zníženým množstvom alkoholu považuje pivo obsahujúce najviac 1,2 % obj. alkoholu a za nealkoholické pivo sa pokladá pivo o množstve alkoholu najviac 0,5 % obj. [1]. Existujú dva hlavné spôsoby výroby piva so zníženým obsahom alkoholu a nealkoholického piva: fermentačné (biologické) a postfermentačné (fyzikálne). Fermentačné metódy sa zameriavajú na zmenu procesných podmienok a kvasiniek, pričom sa produkuje znížený obsah etanolu, zatiaľ čo pri postfermentačných metódach sa etanol odstráni po fermentácii buď tepelným alebo membránovým procesom [2]. Jedna zo stratégií, ktorá je v posledných desaťročiach rozsiahlo skúmaná, využíva pri fermentácii piva kmene kvasiniek, ktoré nie sú schopné skvasovať maltózu, čo má za následok obmedzenú produkciu etanolu [3].

Hybridizácia je dôležitým evolučným mechanizmom na dosiahnutie nových fenotypov a môže produkovať nové hybridné kmene s výhodnými kombináciami vlastností priemyselného významu. Vytváranie nových hybridných kmeňov ponúka možnosti na zlepšenie vlastností a diverzifikáciu aromatického profilu, aby spotrebiteľ dosiahol komplexnejší senzorický zážitok [4]. *S. mikatae* ľahko vytvára hybridy so *S. cerevisiae* a ukázalo sa, že tieto hybridy produkujú vyššie koncentrácie zlúčenín poskytujúcich ovocné, banánové a kvetinové arómy pri kvasení bieleho vína [5].

Cieľom tejto práce bola príprava piva so zníženým obsahom alkoholu pomocou hybridných kvasiniek. Parentné kmene – zbierkový kmeň *Saccharomyces mikatae* CBS 8839^T a tri GMO kmene *Saccharomyces cerevisiae* s deléciou v *ACO1*, *KGD1* alebo *CIT1* géne, rovnako ako aj z nich pripravené hybridy neskvasujú maltózu, hlavný sacharid mladiny, čím je možné dosiahnuť nižšiu tvorbu etanolu počas fermentácie.

Experimentálna časť

Jednotlivé hybridné kvasinky a ich parentné kmene – *Saccharomyces mikatae* CBS 8839^T a geneticky modifikované kmene *Saccharomyces cerevisiae* YLR304C *ACO1*, YIL 125W *KGD* a YNR 001C *CIT1* bolo potrebné charakterizovať a testovať ich fermentačné schopnosti. Testovala sa ich schopnosť skvasovať sacharidy (glukóza, laktóza, maltóza, sacharóza, rafinóza) a β -glukozidázovú aktivitu.

Ako fermentačné médium bola použitá mladina s koncentráciou pôvodného extraktu 10 % hm. pripravená v laboratórnych podmienkach. Mladé pívá boli pripravené fermentáciou mladiny pomocou testovaných hybridných kvasiniek a parentov hybridov. Po skončení fermentácie boli v mladých pívách stanovené základné analytické parametre, a to: obsah alkoholu, skutočný a pôvodný extrakt, skutočný stupeň fermentácie, farba, pH, antioxidačná aktivita a koncentrácia sacharidov a organických kyselín.

Výsledky a diskusia

Testovaním skvasovania sacharidov bolo preukázané, že žiadny z testovaných kmeňov neskvasoval maltózu, čo značilo vhodnosť ich použitia na prípravu nealkoholického piva. Všetky

testované kmene vykazovali β -glukozidázovú aktivitu, vďaka čomu môžu pozitívne prispievať k aromatickému profilu pív.

Výsledky práce ukázali, že všetky pívá pripravené fermentáciou hybridných kvasiniek ako aj parentných kmeňov možno zaradiť medzi nealkoholické, pretože obsahovali menej ako 0,5 % obj. alkoholu. Najnižšia koncentrácia etanolu ($0,01 \pm 0,00$ % obj.) bola stanovená vo vzorke piva pripravenom fermentáciou hybridného kmeňa kvasiniek *S. mikatae* CBS 8839^T a *S. cerevisiae* ACO1.

Literatúra

- [1] Výnos Ministerstva pôdohospodárstva SR a Ministerstva zdravotníctva SR z 10. augusta 2000 č. 2313/4/2000-100, ktorým sa vydáva hlava potravinového kódexu SR upravujúca nápoje: 3. Časť, osobitné požiadavky; XXV. Hlava, nápoje; 3. Diel, pivo §29 (7).
- [2] Güzel, N.; Güzel, M.; Savaş Bahçeci, K. 2020. Nonalcoholic Beer. In Trends in Non-alcoholic Beverages. Cambridge, Massachussetts : Academic Press, 2020. ISBN 978-0-12-816938-4, p. 167–200.
- [3] Vašítk, P.; Sulo, P.; Rosenbergová, Z.; Klempová, T.; Dostálek, P.; Šmogrovičová, D. Novel *Saccharomyces cerevisiae* \times *Saccharomyces mikatae* Hybrids for Non-alcoholic Beer Production. *Fermentation* **2023**, 9, 221.
- [4] Giannakou, K.; Visinoni, F.; Zhang, P.; Nathoo, N.; Jones, P.; Cotterrell, M.; Vrhovsek, U.; Delneri, D. Biotechnological Exploitation of *Saccharomyces jurei* and Its Hybrids in Craft Beer Fermentation Uncovers New Aroma Combinations. *Food Microbiol.* **2021**, 100, 103838.
- [5] Bruner, J.; Fox, G. Novel Non-*Cerevisiae* *Saccharomyces* Yeast Species Used in Beer and Alcoholic Beverage Fermentations. *Fermentation* **2020**, 6, 116.

Výroba špeciálnych pív s využitím kvasiniek s probiotickými vlastnosťami

Ján Brunner, Peter Vašítk, Samuel Herceg, Daniela Šmogrovičová

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

xbrunner@stuba.sk

Úvod

Pivo sa stáva čoraz viac populárnejším nápojom a pivovarníci neustále hľadajú a vyvíjajú nové produkty, ktoré by im zabezpečili väčší podiel na trhu. Sľubnou medzerou na trhu je súčasný dopyt po zdravotných benefitoch, ktoré by prilákali spotrebiteľov hľadajúcich produktové inovácie a špeciálne pívá. Jedným zo spôsobov, ako možno spojiť výrobu piva so zdravotnými kritériami, je aplikácia zdraviu prospešných probiotických mikroorganizmov v procese fermentácie mladiny [1]. S konzumáciou probiotických kultúr je spojených veľa zdravotných účinkov, ako napríklad zníženie rizika rakoviny hrubého čreva, symptómov intolerancie laktózy, zlepšenie imunitného systému, zvýšenie nutričnej hodnoty produktov, zníženie hladiny cholesterolu a zníženie rizika črevných infekcií [2]. Na výrobu špeciálnych pív boli použité tri kmene kvasiniek s probiotickými vlastnosťami: *Saccharomyces boulardii* – HANSEN CBS 5926, *Kluyveromyces lactis* – CCY 026-012-002 (KL1), *Kluyveromyces lactis* – CCY 029-008-010 (KL2).

Experimentálna časť

Pomocou testov skvasovania sacharidov sme určovali schopnosť skúmaných kmeňov kvasiniek skvasovať glukózu, maltózu, sacharózu, galaktózu a laktózu. Testy prebiehali v sklenených skúmavkách, na dne ktorých bola umiestnená otočená Durhamova skúmavka. Sacharidový roztok obsahoval etanolový roztok brómtymolovej modrej, ktorý slúžil ako acidobázický indikátor. Po 2 dňoch statickej kultivácie pri laboratórnej teplote sa sledovala zmena farby média a tvorba plynu v Durhamových skúmavkách. Na skúmanie rastu kvasiniek pri rôznych teplotách sme použili tuhé YPDA médium, na ktoré sa bodovo naočkovali skúmané kmene a nechali staticky kultivovať na 24 hodín pri troch rôznych teplotách: 4°C, 20°C a 37°C. Stanovenie β -glukozidázovej aktivity kvasiniek prebiehalo na tuhom ESC médiu (médium s eskulínom) v Petriho miskách, na ktoré sme bodovo naočkovali kmene kvasiniek a inkubovali 24 hodín pri laboratórnej teplote. Intenzitu β -glukozidázovej aktivity sme vyhodnotili semikvantitatívne na základe šírky tmavej zóny a intenzity zafarbenia difundu. Pomocou skúmania pH tolerance kvasiniek sme určovali schopnosť kvasiniek rásť pri určitých hodnotách pH: 1; 2; 3; 4; 5. Použili sme YPD médium, ktorého pH sme upravovali 36 % hm. kyselinou chlorovodíkovou a následne sme do média napipetovali 10^6 buniek/ml kmeňov kvasiniek a staticky inkubovali 24 hodín pri 37°C. Rast kvasiniek sme stanovili pomocou merania optickej hustoty (OD_{600nm}) oproti nenaočkovanejmu médiu a taktiež sme pozorovali pomer živých a mŕtvych buniek pod mikroskopom pomocou farbenia metylénovej modrej. Pomocou salino tolerance kvasiniek sme

určovali schopnosť kvasiniek rásť v kvapalnom YPD médiu, naočkovaného 10^6 buniek/ml obohateného o rôzne koncentrácie NaCl: 1-10% hm. Inkubácia prebiehala 24 hodín pri 37°C a vyhodnotenie salinitolerance bolo vykonané pomocou merania optickej hustoty pri 600nm oproti blanku a taktiež sa pozoroval pomer živých a mŕtvych buniek pod mikroskopom pomocou farbenia metylénovou modrou. Na prípravu špeciálnych pív sa použila mladina s koncentráciou pôvodného extraktu 10,7 % hm. Fermentácia prebiehala v 50ml centrifugačných kónických skúmavkách s inokulom 1×10^6 buniek/ml. Hlavné kvasenie prebiehalo staticky 7 dní pri teplotách 10 a 20 °C. Základné parametre piva, t.j. koncentrácia etanolu, stupeň prekvasenia a pH sa stanovovali pomocou prístroja Anton Paar.

Výsledky a diskusia

Testy skvasovania sacharidov preukázali, že kvasinka *Saccharomyces boulardii* skvasovala glukózu, maltózu a sacharózu a oba kmene *Kluyveromyces lactis* skvasovali glukózu, maltózu, sacharózu a taktiež laktózu a galaktózu. Skúmanie rastu kvasiniek pri rôznych teplotách dokázali, že kvasinka *Saccharomyces boulardii* je schopná pomaly rásť pri teplote 4°C, taktiež pri 20°C a pri 37°C bol jej rast najlepši. Oba kmene *Kluyveromyces lactis* neboli schopné rásť pri teplote 4°C, slabšie rástli aj pri tepote 20°C a pri 37°C bol ich rast najlepši. Stanovením β -glukozidázovej aktivity kvasiniek sme zistili, že kvasinka *Saccharomyces boulardii* má nízku aktivitu a naopak kmene kvasinky *Kluyveromyces lactis* preukazovali vysokú β -glukozidázovú aktivitu. Testovanie tolerance pH kvasinkami preukázalo, že so znižujúcou sa hodnotou pH klesala aj schopnosť rastu kvasiniek. Pri testovaní tolerance kvasiniek na koncentrácie solí sme zistili, že so zvyšujúcou sa hodnotou koncentrácie NaCl v médiu rast kvasiniek klesal. Pivá s obsahom alkoholu do 0,5% obj. definované ako nealkoholické [3] sa podarilo pripraviť oboma kmeňmi kvasiniek *Kluyveromyces lactis* pri teplote 10°C (0,20% obj. KL1 a 0,35% obj. KL2). Skutočný stupeň prekvasenia pív kvasinkami *Kluyveromyces lactis* bol pri 10°C (2,91% KL1 a 5,18% KL2) a pri 20°C (10,25% KL1 a 7,83% KL2), pričom stupeň prekvasenia pív kvasinkou *Saccharomyces boulardii* bol pri 10°C (52,28%) a pri 20°C (54,17%) oveľa vyšší. Pôvodné pH mladiny bolo 6,27, vyšší pokles pH bol pri fermentácii kvasinkou *Saccharomyces boulardii* pri 10°C (4,85) a pri 20°C (4,65). Pri fermentácii kvasinkami *Kluyveromyces lactis* bol pokles pH pri 10°C (5,75 KL1 a 5,19 KL2) a pri 20°C (5,23 KL1 a 5,32 KL2).

Záver

Záverom môžeme konštatovať, že príprava pív s využitím kvasiniek s probiotickými vlastnosťami v procese fermentácie je sľubnou cestou k príprave pív so zdravotne prospešnými účinkami. Využitie kvasiniek *Kluyveromyces lactis* môže byť zaujímavé aj z hľadiska β -glukozidázovej aktivity, ktoré sú schopné uvoľňovať zaujímavé voňavé látky z chmeľu.

Literatúra

- [1] Senkarcinova, B. a kol. 2019. Probiotic alcohol-free beer made with *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii*, LWT, Vol. 100, s. 362-367, ISSN 0023-6438.
- [2] Chan, M. a kol. 2021. Chapter 10 – Beer With Probiotics and Prebiotics, Probiotics and Prebiotics in Foods, Academic Press, s. 179-199, ISBN 9780128196625.
- [3] Vyhláška Ministerstva pôdohospodárstva a rozvoja vidieka Slovenskej republiky o požiadavkách na nápoje, č. 30/2014 Z. z. In: Zbierka zákonov SR, 01.04.2014

Štúdium sekrécie vybraných génov v bunkách *Candida utilis*

Sabina Houdeková, Adriána Dusíková, Lea Lukáčová, Berenika Tulipánová,
Erik Mokroš, Ján Krahulec

*Katedra molekulárnej biológie, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta,
Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, Slovenská Republika*

houdekova3@uniba.sk

Úvod

Biotechnologická výroba terapeutických proteínov hrá dôležitú úlohu vo farmaceutickom priemysle [1]. Tradičné baktérie, ako je napríklad *E. coli*, sú efektívne z hľadiska nákladov a rýchlosti produkcie, no často im chýbajú potrebné post-translačné modifikácie. Na druhej strane, eukaryotické bunkové kultúry sú schopné týchto modifikácií, avšak ich výroba je často drahšia. Preto sa náš výskum zameriava na využitie kvasinky *Candida utilis*, ktorá kombinuje výhody oboch systémov. Táto kvasinka sa rýchlo množí, dokáže využívať rôzne zdroje uhlíka a má schopnosť vykonávať post-translačné modifikácie. To ju robí sľubnou voľbou pre produkciu rôznych terapeutických proteínov. Hľadanie a vylepšovanie expresných systémov má veľký význam ako pre ekonomiku procesu, tak aj pri zefektívnení produkcie terapeutík [2]. V našom laboratóriu sa zameriavame štúdiom sekrečných signálov v *Candida utilis*. V prípade kvasiniek sa sekrečný proces proteínov riadi pomocou špeciálnej signálnej sekvencie umiestnenej na N-terminálnom konci polypeptidu. Táto sekvencia zabezpečuje, aby sa proteín dostal do sekrečných dráh. Štandardná signálna sekvencia obsahuje na N-konci náboj a na C-terminálnom konci obsahuje určitú sekvenciu, ktorú endoplazmatické retikulum rozpoznáva a štiepi. Cieľom našej práce bolo overiť funkčnosť invertázového sekrečného signálu, a overiť, či sa enterokináza ukotvila v Golgiho aparáte.

Experimentálna časť

Prvým krokom bolo overenie funkčnosti invertázového sekrečného signálu. Plazmid pGM122 bol integrovaný do chromozómu *Candida utilis* Δ glcF prostredníctvom homologickej rekombinácie v mieste 18S rDNA. Následne sme nadprodukovali proteín α -glukozidázu v 100 ml YPD média. Použili sme viaceré izolačné metódy (rozrušenie buniek ultrazvukom, ošetrovanie digitonínom, IMAC chromatografiu a dialýzu) na lýzu buniek a čistenie proteínu. Následne sme testovali buď živé médiá, bunkový extrakt alebo izolovaný čistený proteín v reakcii s PNPG. Predpokladali sme, že v prípade vzorky médií dôjde k zožltnutiu roztoku, ale k tomu nedošlo. Zožltnutie sa vyskytlo len v vzorkách po rozrušení buniek ultrazvukom. Navyše sme vykonali test aktivity po štiepení s hEKL, pretože α -glukozidáza obsahuje štiepne miesto DDDDK. Po opakovaní týchto experimentov sme dospeli k záveru, že invertázový sekrečný signál nie je vhodný pre náš systém, čo sme následne potvrdili aj Western blot analýzou.

Zaujímalo nás aj ukotvenie hEKL v Golgiho aparáte. Využili sme plazmid pGE114, ktorý bol integrovaný do chromozómu *Candida utilis* Δ glcF prostredníctvom homologickej rekombinácie v mieste 18S rDNA. Následne sme vykonali nadprodukciiu proteínu hEKL v 100 ml YPD média. Bunkový extrakt sme izolovali pomocou digitonínu a následne sme bunkové kompartmenty izolovali pomocou igepalu. Nasledovala štiepna reakcia thioredoxin-dermcidinu, kde sme pridali štiepne miesto pre hEKL, so vzorku kompartmentu. Individuálne vzorky boli vizualizované pomocou SDS-PAGE. Ďalej sme vykonali analýzu Western blot na vzorkách exprimovaných proteínov. Na základe

výsledkov sme dospeli k záveru, že požadovaný proteín nebol prítomný v kompartmentovej frakcii, čo naznačuje, že ukotvenie bolo neúspešné kvôli nefunkčnosti invertázového sekrečného signálu. Ľahký reľazec ľudskej enterokinázy sa nemohol ukotviť v Golgiho aparáte, pretože sekrečný signál nebol rozpoznaný, čo spôsobilo, že zostal v cytoplazme a nepokračoval v sekrečii.

Vo výskume sme pokračovali zmenou sekrečného signálu, k čomu sme si vytvorili dva nové plazmidy. Plazmid pGE214 sme konštruovali s cieľom nahradiť invertázový sekrečný signál s α -mating factor sekrečným signálom z kvasinky *Saccharomyces cerevisiae*, ktorého použitie bolo v minulosti upravené z hľadiska použitia kódonov. Z plazmidu pGE114 (6086 bp), ktorý slúžil ako vektor, sme odrezali fragment o veľkosti 4687 bp pomocou restriktívnej endonukleázy EcoRI. Do neho sme klonovali fragment o veľkosti 1567 bp, ktorý pochádzal z plazmidu pGE215 (6164 bp) a bol rovnako štiepený endonukleázou EcoRI. Správnosť konštruktu sme overili sekvenovaním a restriktívnymi endonukleázami BamHI a Sall. Toto štiepenie tiež overilo správnu orientáciu inzertu vo vektore. Konečná veľkosť plazmidu bola 6255 bp. Druhý vytvorený konštrukt pGM222 sme vytvorili z rovnakého dôvodu ako plazmid pGE214. Z plazmidu pGM221, ktorý slúžil ako náš vektor počas konštrukcie, sme vyštiepili fragment o veľkosti 6398 bp pomocou restriktívnych endonukleáz BamHI a KpnI. Vložený fragment o veľkosti 847 bp pochádzal z plazmidu pGM122, ktorý bol tiež štiepený pomocou restriktívnych endonukleáz BamHI a KpnI. Tým sme zabezpečili pridanie His-tagu k proteínu α -glukozidázy na jeho C-terminálny koniec. Správnosť sekvencie sme overovali sekvenovaním a výsledný konštrukt mal veľkosť 7245 bp.

Výsledky

Overovali sme invertázový sekrečný signál transformovaný na plazmide pGM122 do *Candida utilis*. Reakciou izolovaného proteínu s PNPG a Western – Blot analýzou sme potvrdili, že tento sekrečný signál nie je vhodný pre *Candida utilis*. Ďalej sme sledovali ukotvenie enterokinázy v Golgiho aparáte, ku ktorému však nedošlo z dôvodu nefunkčnosti invertázového sekrečného signálu. Na záver sme si na základe výsledkov skonštruovali dva plazmidy s α -mating factor sekrečným signálom namiesto pôvodného invertázového.

Záver

Výsledkami z tejto štúdie môžeme vyhodnotiť, že invertázový sekrečný signál nie je vhodný na efektívne použitie v kvasinke *Candida utilis*. Na základe týchto výsledkov sme v tejto práci úspešne skonštruovali dva plazmidy s α -mating factor sekrečným systémom zo *Saccharomyces cerevisiae*, ktorý na základe ešte nepublikovaných výsledkov má potenciál efektívne sekretovať proteíny z *Candida utilis*.

Podakovanie

Tento výskum bol podporený grantom Agentúry pre výskum a vývoj APVV21-0076.

Literatúra

- [1] Buerth, C.; Heilmann, C. J.; Klis, F. M.; de Koster, C. G.; Ernst, J. F.; Tielker, D. Microbiology **2011**, 157, 2493–2503.
- [2] Greene, J. J. Host Cell Compatibility in Protein Expression. In Humana Press eBooks; **2004**, 003–014.

NÁVRH A KONŠTRUKCIA KMEŇOV *PICHIA PASTORIS* A *CANDIDA UTILIS* S PRENYL-TRANSFERÁZOVOU AKTIVITOU

Berenika Tulipánová, Lea Lukáčová, Adriána Dusíková, Erik Mokroš, Sabína Houdeková, Réka Kotrusová, Branislav Blaško, Denisa Vojtechovská, Ján Krahulec

*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra molekulárnej biológie,
Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika*

berenikatulipanova@gmail.com

Úvod

Kanabinoidy radíme medzi skupinu bioaktívnych proteínov prirodzene sa vyskytujúce v rastline konope siate (*Cannabis sativa*). V rámci medicíny sú ich terapeutické účinky využívané na liečbu ochorení ako sú napr. epilepsia, depresia a iné [1]. Štúdium týchto účinkov je však spomalené legálnymi komplikáciami. Práve preto sa momentálne experimentuje s ich biosyntézou v mikrobiálnych kmeňoch. Ako jedny z najvýhodnejších organizmov pre produkciu kanabinooidov sa javia kvasinky [2]. Cieľom našej práce je vytvorenie špecifických konštruktov, ktoré budú schopné transformovať kyselinu olivetolovú a geranyl pyrofosfát na kyselinu kanabigerolovú (CBGA) – priamy prekursor kanabinooidov, v nami vybraných kvasinkách – *Pichia pastoris* a *Candida utilis*. Za samotnú tvorbu CBGA v kvasinkách sú zodpovedné optimalizované gény *CsPT4-T*, kódujúce prenyltransferázu. Gény sú zavádzané do expresných vektorov pomocou základných rekombinantných techník, pričom sú umiestnené pod kontrolou silného konštitutívneho promotora P_{GAP} . Nami vytvorené konštrukty budú následne zavádzané do chromozómu vybraných kvasiniek. Génová dóza prenyltransferázy, ako aj jej expresia bude overená pomocou metódy qPCR.

Experimentálna časť

Syntéza génov *CsPT4-T* bola vykonaná spoločnosťou *GenScript Biotech Corporation, New Jersey, USA*. Navrhnuté gény sme si označili *CCsPT4-T* (pre *C. utilis*) a *PCsPT4-T* (pre *P. pastoris*). Gény boli tiež firmou doplnené o špecifické miesta pre restrikčné endonukleázy a zavedené do klonovacieho vektora pUC57. Plazmidy sme vložili do elektrokompetentných buniek *E. coli DH5α* v prípade génu pre *C. utilis* a *E. coli TG90* v prípade génu pre *P. pastoris* a následne transformovali elektroporáciou, s cieľom ich naklonovania. Selekcii klonov sme vykonávali na tuhých LB platniach s ampicilínom o koncentrácii 100 mg.dm⁻³.

V prvej časti práce sme sa zaoberali génom pre *CCsPT4-T* navrhnutým pre kvasinku *C. utilis*. Plazmid pUC57 s uvedeným génom sme izolovali a následne štiepili restrikčnými endonukleázami *Sall*-HF a *Sna*BI. Pre získanie cieľového fragmentu DNA sme využívali proces extrakcie z agarózového gélu. Vyextrahované fragmenty o veľkosti 984bp sme prečisťovali pomocou kitu *NucleoSpin® Gel and PCR Clean-up*. Získaný fragment slúžil v nasledujúcich reakciách ako inzert. Plazmid pGE114 [4], slúžiaci ako expresný vektor, sme poštípili rovnakými restrikčnými endonukleázami. V reakciách sme pokračovali ligáciou, ktorú sme namiešali o molárnom pomere 1:5 (vektor : inzert) a ligáciou sme transformovali kmeň *E. coli XL1*. Transformanty sme selektovali na tuhom LB médiu, kde sme ako selekčný marker využívali zeocín o koncentrácii 10 mg.dm⁻³.

Ligačnou reakciou nám vznikol plazmid pGC1, ktorý sme zavádzali do chromozómu divého kmeňa kvasinky *C. utilis* CCY 39-38-18. Jeho správne zabudovanie do chromozómu overíme pomocou špecificky navrhnutých primerov. Následne sa zameriame na analýzu našich klonov pomocou metódy qPCR, kde overíme génovú dózu génov a ich expresiu.

V nasledujúcej časti práce sa budeme zaoberať génom *PCsPT4-T* pre kvasinku *P. pastoris*, kde budeme postupovať rovnakým postupom, ako v prípade tvorby plazmidu pGC1. Vzniknutý plazmid s názvom pGP1 budeme následne zavádzať do chromozómu divého kmeňa kvasinky *P. pastoris*.

Výsledky a diskusia

Gény pre produkciu kyseliny kanabigerolovej (CBGA) sme navrhli na základe výskumu vedeckého tímu Luo a kolektív [3], pri ktorom autori zistili, že po odštiepení N-terminálnych častí prenyltransferázy (PT4-T) boli získané vyššie výťažky CBGA u kvasinky *Saccharomyces cerevisiae*. V rámci našej práce sme úspešne navrhli optimalizované gény kódujúce prenyltransferázu v kvasinkách *C. utilis* (ozn. *CCsPT4-T*) a *P. pastoris* (ozn. *PCsPT4-T*). Gény sme doplnili o špecifické miesta pre restriktčné endonukleázy, ktoré boli využívané pri ligácii s vybranými expresnými vektormi.

V prípade génu pre *C. utilis* sme sa nestretli s počiatočnými problémami transformácie do buniek *E. coli* DH5 α , a preto sme mohli klonovací plazmid izolovať a následne štiepiť za pomoci restriktčných endonukleáz *Sall*-HF a *Sna*BI. Po vyextrahovaní génu *CCsPT4-T* sme za pomoci ligačnej reakcie s expresným plazmidom pGE114 vytvorili plazmid pGC1. Vytvorený plazmid sme linearizovali a zavádzali do divého kmeňa kvasinky *C. utilis*. Jeho správne zabudovanie si overíme za pomoci metódy PCR so špecificky navrhnutými primermi. Génová dóza a expresia génu bude overovaná pomocou metódy qPCR.

V prípade génu pre *P. pastoris* sme sa stretli s problémami pri počiatočnej transformácii, nakoľko navrhnutý gén *PCsPT4-T* v spojení s plazmidom pUC57 vykazoval toxický účinok voči hostiteľským bunkám. Transformácia bola úspešná pri využití kompetentných buniek *E. coli* TG90. V nasledujúcej časti práce budeme preto v prípade génu *PCsPT4-T* postupovať rovnako ako v prípade génu *CCsPT4-T*. Po spojení s vhodným expresným vektorom bude vznikať plazmid pGP1.

Záver

V našej práci sa nám podarilo úspešne navrhnuť optimalizované gény s prenyltransferázovou aktivitou v kvasinkách *Candida utilis* a *Pichia pastoris*. Rovnako sa nám podarilo vytvoriť expresný plazmid pGC1, ktorého správne zabudovanie do chromozómu kvasinky *C. utilis* si overíme pomocou špecificky navrhnutých primerov a metódy PCR. Génová dóza a expresia génu bude overovaná pomocou metódy qPCR. V práci budeme tiež ďalej pokračovať tvorbou plazmidu pGP1, ktorý budeme vkladať do chromozómu divého kmeňa kvasinky *P. pastoris*.

PodĎakovanie

Výsledky práce boli získané aj vďaka projektu APVV-21-0076 a UK/137/2023.

Literatúra

- [1] Ferber S. G.; Namdar D.; Hen-Shoval D.; et al. Current neuropharmacology. **2020**, 18.2: 87-96.
- [2] Kosalková K., Barreiro C., Sánchez-Orejas I. C., et al. Journal of Fungi, **2023**, 9.2: 234.
- [3] Luo X., Reiter M. A., d'Espaux L., et al. Nature, **2019**, 567.7746: 123-126.
- [4] Mižáková, K., Príprava kmeňa *Candida utilis* pre efektívne procesovanie sekrečného signálu. Diplomová práca, Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Bratislava. **2023**, 49-53.

Cielená regulácia počtu kópií expresného vektora z oddelenými replikačnými elementami koncentráciou arabinózy v dvoj-plazmidovom systéme

**Erik Mokroš, Adriána Dusíková, Lea Lukáčová, Sabina Houdeková, Berenika
Tulipánová, Branislav Blaško, Réka Kotrusová, Ján Krahulec**

*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra molekulárnej biológie,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika*

merik.de@gmail.com

Úvod

Pre priemyselné biotechnológie je kľúčová nadexpresia cieľového génu, ktorá je predpokladom vysokého množstva produktu. Získavaná je počtom kópií expresného plazmidu, keďže narastajúci počet kópií zvyšuje expresiu cieľového produktu [1]. Avšak udržanie kópiovosti a plazmidová nestabilita sú výzvou, ktorá obmedzuje účinnosť expresie cieľového génu [2]. Problém stability riešia viaceré systémy ako toxín/antitoxín, antisens RNA, indukovateľné systémy [3]. Čo čiastočne rieši aj problém s kópiovosťou pričom je ponúknutá len regulácia vo forme vypnutia a zapnutia čo nepredstavuje skutočne dynamicky regulovateľný systém [4]. Cielená regulácia počtu kópií poskytuje ďalšiu úroveň kontroly okrem transkripčnej, translačnej, alebo posttranslačnej. Ponúka riešenie metabolickej záťaže vyplývajúcej z neprimerane veľkého počtu kópií génov, alebo nízkej miery produktivity z nedostatku resp. straty kópiovosti a umožňuje riadenie procesu replikácie génu/plazmidu na základe stavu bunky, alebo podmienok prostredia [5].

Cieľom práce je dosiahnuť ciele regulovateľnú zmenu počtu kópií expresného vektora s oddelenými replikačnými elementami v dvoj-plazmidovom systéme pomocou koncentrácie arabinózy v médiu, ktorá slúži ako cenovo dostupný induktor umožňujúci meniť hladinu expresie počas kultivácie.

Experimentálna časť

V práci sme vychádzali z plazmidov pFE30, pFE31 a pFO1, ktoré boli skonštruované v predchádzajúcej práci [6]. Do elektrokompetentných buniek *E.coli* Dh5 α , RDS, BDS boli transformované elektroporáciou plazmidy pFE30 a pFE31, ktoré boli následne rozinokulované na LB miskách a selektované na chloramfenikole. V narastených klonoch sa overovala prítomnosť pFE30, alebo pFE31 elektrofórezou na agarózovom gély a porovnaním so štandardmi molekulovej hmotnosti, ak boli klony v poriadku boli z nich pripravené elektrokompetentné bunky. Tie boli elektroporované plazmidom pFO1 rozinokulované na LB miskách a selektované na ampicilíne. Následne boli klony overené pomocou elektroforézy na agarózovom gély. Takto boli získané dvoj plazmidové bunky pFE30+pFO1 a pFE31+pFO1 predstavujúce dvoj plazmidový systém. Získané bunky boli preočkované na 3 ml platničky s rôznymi koncentraciami arabinózy v tekutom LB médiu a odoberané v exponenciálnej a stacionárnej fáze rastu. Z buniek boli izolované plazmidy pomocou NucleoSpin® Plasmid (NoLid) (MACHEREY-NAGEL, Nemecko) nasledovala agarózová elektroforéza a kvantifikácia počtu kópií plazmidov z rôznych koncentrácií arabinózy z elektroforetogramu pomocou programu GeneTools.

Výsledky a diskusia

Úspešné získanie transformántov bolo problematické, keďže pri selekcii buniek na ampicilíne bolo získaných veľa falošne pozitívnych klonov, ktoré boli buď bez pFO1 plazmidu, ktorý nesie rezistenciu na ampicilín, alebo originálnu verziu tohto plazmidu odvodenou od mini F plazmidu, ktorý nereaguje na zmenu koncentrácie arabinózy. Príčinou týchto problémov je zrejme nízky selekčný tlak ampicilínu, keďže je postupne v médiu degradovaný príp. snaha buniek zbaviť sa vysokokópiového plazmidu. Čo viedlo k úspešnému zostrojeniu dvoj plazmidového systému pFE30+pFO1 a pFE31+pFO1 len v bunkách Dh5 α .

Kultivácia buniek v 8 rôznych koncentráciách arabinózy s následnou izoláciou preukázala, že počet kópií pFO1 plazmidu má rastúci trend so stúpajúcou konc. arabinózy. Týmto bolo preukázané, že počet kópií tohto plazmidu je možné cielene regulovať zmenou koncentrácie arabinózy v médiu. Nasledovalo hľadanie vhodných koncentrácií pri, ktorých je dosiahnutá maximálna kópiovosť a už ďalej nedochádza k jej nárastu prípadne dochádza k poklesu počtu kópií. Koncentrácie arabinózy sa lišili medzi pFE30 a pFE31. Pri pFE30+pFO1 stačili nižšie koncentrácie induktora na dosiahnutie stavu kedy už neprichádzalo k narastaniu počtu kópií. Toto si vysvetľujeme tým, že pFE30 obsahuje základný repE proteín, ktorý tvorí dimerné formy, ktoré po väzbe na oriS pFO1 plazmidu spôsobujú autogénu represiu replikácie. Zatiaľ čo pFE31 obsahuje mutáciu *D118P*, ktorá výrazne zvyšuje zastúpenie monomerou repE, ktoré po väzbe na iteróny oriS spôsobujú zosilnenie replikácie pFO1.

Záver

Podarilo sa nám úspešne vytvoriť dvoj-plazmidový systém pFE30+pFO1 a pFE31+pFO1 s oddelenými replikačnými elementami v *E.coli* Dh5 α a dosiahnuť cielene regulovateľný počet kópií závislý od koncentrácie arabinózy v médiu. Keďže dvoj plazmidový systém nie je príkladom stabilného systému slúži na overenie hypotézy o cielenej regulácii kópiovosti. Na základe týchto zistení bude v budúcej práci vytvorený jedno-plazmidový systém pozostávajúci z expresných kmeňov *E.coli* s integrovanými plazmidmi pFE30 a pFE31 v genóme a pFO1 epizomom nesúcim gén pre cieľový produkt.

PodĎakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore projektu APVV-21-0076.

Literatúra

- [1] Blazeck, J.; Liu, L.; Knight, R.; Alper, H. S. J. Biotechnol. **2013**, 165, 184–194.
- [2] Standley, M. S.; Million-Weaver, S.; Alexander, D. L.; Hu, S.; Camps, M. Curr. Genet. **2018**, 65, 179–192.
- [3] Kroll, J.; Kliner, S.; Schneider, C.; Voß, I.; Steinbüchel, A. Microb. Biotechnol. **2010**, 3, 634–657.
- [4] Thomas, C. M.; Jagura-Burdzy, G.; Kostelidou, K.; Thorsted, P.; Zatyka, M. Mol. Microbiol. **1998**, 99–120.
- [5] Li, C.; Zou, Y.; Jiang, T.; Zhang, J.; Yan, Y. Metab. Eng. **2022**, 70, 67–78.
- [6] Bronislava, M. **2023**, Príprava plazmidových systémov s regulovateľným počtom kópií (Diplomová práca) Univerzita Komenského v Bratislave

Vplyv expresie rastlinných diacylglycerol acyltransferáz v kvasinke *Yarrowia lipolytica* na produkciu kyseliny punikovej

Alexandra Forusová, Veronika Hambalko, Peter Gajdoš

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

xforusova@stuba.sk

Úvod

V posledných rokoch sa výrazne zvýšil dopyt po rastlinných olejoch, najmä kvôli ich využitiu v priemyselných aplikáciách a v potravinárstve. Vďaka širokému spektru biologických účinkov je pre produkciu veľmi zaujímavá kyselina puniková. Ide o polynenasýtenú masťnú kyselinu, ktorá je klasifikovaná ako omega-5 konjugovaná kyselina linolénová a je hlavnou zloženinou v semenách granátového jablka [1]. Produkcia tejto masťnej kyseliny je obmedzená skutočnosťou, že jej prírodný zdroj nie je dostupný vo veľkom meradle. Práve preto rastie záujem o jej produkciu v transgénnych mikroorganizmoch.

Atraktívnym organizmom na výrobu potravinárskych a farmaceutických doplnkov je napríklad kvasinka *Yarrowia lipolytica*. Považuje sa za modelovú tukotvornú nekonvenčnú kvasinku. Je schopná akumulovať lipidy až do 70 % suchej biomasy, čo z nej robí atraktívneho priemyselného hostiteľa [2]. Medzi jej ďalšie výhody patrí nepatogénnosť, jednoduchá kultivácia a krátka doba zdvojenia. Práve vďaka schopnosti akumulovať veľké množstvo lipidov zložených najmä z triacylglycerolov je vhodná na produkciu rastlinného oleja. Z tohto dôvodu by mohla byť *Y. lipolytica* vhodný mikroorganizmus na produkciu kyseliny punikovej.

Hlavná dráha, ktorá popisuje biosyntézu triacylglycerolov je Kennedyho dráha. Posledný krok tejto dráhy zahŕňa premenu diacylglycerolu na triacylglycerol. Táto premena môže byť acyl-CoA závislá, katalyzovaná enzýmom diacylglycerol acyltransferáza (DGAT), alebo acyl-CoA nezávislá, katalyzovaná fosfolipid:diacylglycerol acyltransferázami (PDAT) [3]. V kvasinke *Y. lipolytica* zohráva dôležitú úlohu v procese syntézy lipidov gén *LRO1*. Tento gén má aktivitu fosfolipid:diacylglycerol acyltransferázy. O dôležitosti tohto génu pri syntéze lipidov svedčí, že jeho delécia viedla k zníženiu množstva triacylglycerolov o 30 % v porovnaní s natívnymi kmeňmi [4].

Experimentálna časť

Pri príprave rekombinantného kmeňa sme využívali štandardné techniky molekulárnej biológie. Inzerčnú kazetu, obsahujúcu gén *PgPDAT*, sme transformovali do kvasinky YL94 (Q4 *8UAS-pTEF1-PgFADX-LEU2ex*) využitím techniky tepelného šoku za prítomnosti polyetylén glykolu. Na overenie integrácie kazety do genómu sme využili amplifikáciu úseku DNA pomocou PCR a následnej gélovej elektroforézy.

Na kultiváciu zameranú na stanovenie biomasy a lipidických štruktúr sme v prvom kroku naočkovali vybrané kmene (W29 (MATA, prirodzený kmeň), YL97 (Q4 *8UAS-pTEF1-PgFADX-LEU2ex pTEF1-LRO1-URA3ex*) a YL-PDAT (Q4 *pTEF1-PgPDAT-URA3ex 8UAS-pTEF1-PgFADX-LEU2-ex*)) na misky s tuhým YPD médiom. Po 24 hodinovej statickej kultivácii sme kvasinky preočkovali do tekutého YPD média. Kultivácia prebiehala opäť 24 hodín, pri teplote

28 °C na trepačkách. Následne sme na dosiahnutie vysokého obsahu lipidov využili stratégiu obmedzenia kľúčovej zložky, konkrétne dusíka. Z tohto dôvodu posledná kultivácia prebehla na tekutom MedA+ pri teplote 28 °C, otáčkach 130 rpm po dobu 72 hodín.

Výsledky a diskusia

Podarilo sa nám pripraviť nový rekombinantný kmeň YL-PDAT. V skonštruovanom kmeni YL-PDAT a ďalších dvoch študovaných kmeňoch sme sledovali výťažok biomasy a lipidov. Najvyšší výťažok biomasy sme zaznamenali v kontrolnom kmeni W29, geneticky modifikované kmene vykazovali nižší výťažok. Nižší výťažok biomasy v kmeňoch YL97 a YL-PDAT možno pripísať početným genetickým úpravám, ktoré u nich boli vykonané.

Pri analýze produkcie celkových lipidov dosiahol najvyšší výťažok opäť kmeň W29, nasledoval kmeň YL97 a najnižší výťažok mal kmeň YL-PDAT. Nižší výťažok v rekombinantných kmeňoch mohol byť spojený s tým, že tieto kmene mali k dispozícii iba jeden druh diacylglycerol acyltransferáz.

V práci sme sledovali aj zastúpenie jednotlivých mastných kyselín v skúmaných kmeňoch. Kyselina olejová bola vo všetkých kmeňoch najviac zastúpená. Analýzou sme dokázali, že študované rekombinantné kmene boli schopné produkcie kyseliny punikovej, pričom vyššie percentuálne zastúpenie mala v skonštruovanom kmeni YL-PDAT. Schopnosť akumulácie kyseliny punikovej však v tomto kmeni bola nižšia, v porovnaní s YL97. Tento fakt mohol súvisieť so zníženou schopnosťou tvorby zásobných lipidov s využitím rastlinného enzýmu PDAT.

Záver

Úspešne sme skonštruovali nový kmeň YL-PDAT transformáciou inzerčnej kazety, obsahujúcej gén *PgPDAT*, do kmeňa YL94. Skonštruovaný kmeň a ďalší študovaný kmeň YL97 boli schopné produkcie kyseliny punikovej. Kmeň YL97 mal v porovnaní s YL-PDAT vyššiu schopnosť akumulovať lipidy, z čoho usudzujeme, že aktivita rastlinného enzýmu PDAT je v kvasinke *Yarrowia lipolytica* nižšia ako aktivita natívneho enzýmu LRO1.

Literatúra

- [1] Valero-Mendoza, A. G.; Meléndez-Rentería, N. P.; Chávez-González, M. L. et al. The whole pomegranate (*Punica granatum*. L), biological properties and important findings: A review. *Food Chem. Advances*. **2023**, 2 (100153). DOI: 10.1016/j.focha.2022
- [2] Abdel-Mawgoud, A. M.; Markham, K. A.; Palmer, C. M.; Liu, N.; Stephanopoulos, G.; Alper, H. S. Metabolic engineering in the host *Yarrowia lipolytica*. *Metab. Eng.* **2018**, 50, 192–208. DOI: 10.1016/j.ymben.2018.07.016
- [3] Parchuri, P.; Pappanoor, A.; Naeem, A.; Durrett, T. P.; Welti, R.; Sreedhar, R. V. Lipidome analysis and characterization of *Buglossoides arvensis* acyltransferases that incorporate polyunsaturated fatty acids into triacylglycerols. *Plant Sci.* **2022**, 324 (111445). DOI: 10.1016/j.plantsci.2022.111445
- [4] Amalia, L.; Zhang, Y. H.; Ju, Y. H.; Tsai, S. L. Enhanced Lipid Production in *Yarrowia lipolytica* Polg by Over-expressing *lro1* Gene under Two Different Promoters. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2020**, 191, 104–111. DOI: 10.1007/s12010-020-03226-9

STANOVENIE NADBYTOČNÉHO PEROXIDU VODÍKA V ODPADOVEJ VODE

Alexandra Křížová, Eva Struhárňanská, Miroslav Dolník, Ihar
Karatkevich, Stanislav Stuchlík

*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra molekulárnej
biológie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava*

alexandra.krizova@uniba.sk

Úvod

Peroxid vodíka je jedným zo skupiny reaktívnych foriem kyslíka [1]. V prírode sa pomerne rýchlo oxiduje na vodu a kyslík, ale v prítomnosti organických látok, napr. farbív, pesticídov a iných polutantov, vedie k vzniku nebezpečných radikálov [2]. Katalázy-peroxidázy KatG patria medzi oxidoreduktázy. Ich hlavnou úlohou v prírode je ochrana buniek pred oxidačným stresom [3]. KatG sú unikátne z hľadiska bifunkčnosti. Typické sú svojou významnou katalázovou aktivitou, ktorou sú schopné poštiť peroxid na vodu a kyslík a peroxidázovou aktivitou, ktorou redukujú organické látky, vhodné donory elektrónov [4].

V priemysle sa katalázy-peroxidázy často aplikujú pri degradácii nepotrebného peroxidu, najmä v textilnom priemysle, kde je peroxid primárne používaný ako bielisadlo. Časť peroxidu je však schopná uniknúť do prostredia, kde môže ohroziť vodné živočíchy a celý okolitý ekosystém [2].

V práci sme sa zamerali na vytvorenie a otestovanie metódy vhodnej na zachytenie aj veľmi nízkych koncentrácií peroxidu vo vzorkách odpadovej vody z priemyselných oblastí.

Experimentálna časť

V našej práci sme použili vopred pripravené mutované formy a divý typ enzýmu kataláza-peroxidáza z hypertermofilu *Archaeoglobus fulgidus* AfKatG, ktoré sme imobilizovali na kolónu IontoSorb-IDA 200H. Na vytvorenie metódy stanovenia minimálnej koncentrácie peroxidu sme upravili protokol podľa publikácie Yavuz a Pelit (2020) [5]. Protokol pozostával z reakčnej zmesi (EDTA, FeCl₃, NaOH), zásaditého pufru (KCl:NaOH) a stabilizátoru reakcie K₂S₂O₄. Po pridaní určitej koncentrácie peroxidu do zmesi vznikol fialový komplex, ktorý sme spektrofotometricky odmerali pri vlnovej dĺžke 525 nm po piatich sekundách.

Výsledky a diskusia

Za účelom deaktivácie katalázovej aktivity boli vopred pripravené mutované formy AfKatG. Inaktiváciu sme zaznamenali len pre Mut2AfKatG, čo sme potvrdili stanovením enzymatickej aktivity a aj pri štiepení peroxidu vodíka vo vode. Na základe známych koncentrácií peroxidu sme vytvorili kalibračnú krivku (0 – 5 mM), s ktorou sme ďalej pracovali. Cez kolónu s imobilizovanými formami enzýmu pretieklo 5 ml peroxidu s rôznymi koncentraciami a v zachytených frakciách sme určili percentá poštiť peroxidu vodíka. Úplné poštiť aj relatívne vysokej koncentrácie sme pozorovali pre divý typ WT AfKatG, ktorý slúžil ako kontrola aktívnej katalázovej aktivity a Mut1AfKatG, ktorý nemal deaktivovanú katalázovú aktivitu. Ako pozitívnu kontrolu v experimente sme zvolili známu koncentráciu peroxidu. Vyššie koncentrácie boli skreslené limitáciou metódy, ktorá je optimalizovaná práve pre veľmi nízke koncentrácie. Pozorovali sme však dlhšie trvajúcu farebnú zmenu, čo naznačuje vyššie koncentrácie peroxidu.

Rovnakú metódu sme použili aj pri stanovení peroxidu vo vzorkách odpadovej vody získanej z troch rôznych oblastí. Zachytili sme len jednu pozitívnu vzorku (3.OM, výstup; 0,44 mM), ktorá

pochádzala z potoka, kde ústi odpadová priemyselná voda. Pre ostatné vzorky sme zvýšenú koncentráciu peroxidu nezaznamenali, hoci pre vzorky *vstup* sme namerali zvýšené hodnoty. V týchto vzorkách neprišlo k vytvoreniu fialového komplexu, ktorý je špecifickým znakom pre prítomnosť peroxidu vodíka. V dôsledku komplexnosti odobratej komunálnej odpadovej vody mohla prebehnúť iná, ďalej nešpecifikovaná, reakcia s komponentami reakčnej zmesi.

Záver

Úpravou protokolu podľa článku Yavuz a Pelit (2020) sa nám podarilo vytvoriť a otestovať metódu pre zachytenie nízkej koncentrácie peroxidu vodíka vo vzorkách vody. Úspešnosť metódy sme potvrdili zachytením veľmi nízkej koncentrácie peroxidu vo vode odobratej z potoka, kam ústi priemyselná odpadová voda. Zároveň sme pozorovali aj štiepenie vyššej koncentrácie peroxidu vodíka prostredníctvom mutovanej formy a divého typu katalázy-peroxidázy AfKatG.

PodĎakovanie

Tento príspevok bol podporený grantom Agentúry pre podporu výskumu a vývoja APVV-17-0333 a APVV-20-0284.

Literatúra

- [1] Halliwell, B.; Gutteridge, J. M. Meth. Enzymol. **1990**, 186, 1-85.
- [2] Zamocky, M.; Furtmüller, P. G.; Obinger, C. Antioxid. Redox Signal. **2008**, 10(9), 1527-1548.
- [3] Stoliar, O. B.; Luschak, V. I. *Oxidative stress-environmental induction and dietary antioxidants*, **2012**, 131-166.
- [4] Passardi, F.; Zamocky, M.; Favet, J.; Jakopitsch, C.; Penel, C.; Obinger, C.; Dunand, C. Gene. **2007**, 397 (1-2), 101-113.
- [5] Yavuz, T.; Pelit, L. Turk. J. Chem. **2020**, 44(2), 435-447.

Ekonomika a manažment

Podnikanie spoločnosti DRU a.s.

Katarína Trubenová Ősziová

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

ktrubanovaosziova@gmail.com

Firma môže vyrobiť bezchybný a úplne dokonalý produkt, avšak bez vynaloženia veľkého úsilia a stratégie, svoj tovar nemusí ďalej predat' spotrebiteľom. Tento problém rieši marketingová stratégia, ktorá sa sústreďuje na plánovanie procesu ako dostať vyrobený tovar, či službu čo najviac do popredia a dosiahnuť tak čo najvyšší zisk [1].

Kľúčovým riešením je analýza viacerých faktorov. Ide najmä o poslanie firmy a jej cieľov, ktoré chce dosiahnuť, spolu s jej podnikateľskými aktivitami [1]. Marketingové prostredie firmy závisí od dvoch hlavných vplyvov. Ide o mikroprostredie predstavujúce subjekty, ktoré podnik nemôže priamo ovládať, ale do značnej miery ním môžu byť ovládateľné (odberatelia, dodávatelia) [2], a makroprostredie, ktoré je tvorené faktormi, ktoré súvisia s činnosťou, ktoré nevie podnik ovplyvniť (počet obyvateľov, ekologické zákony) [1].

Marketingová analýza predstavuje proces skúmania počas celej pôsobnosti firmy na trhu a na základe nej sa zostavuje marketingový plán. Vykonávame ju prostredníctvom externej analýzy (analýza zahraničných trhov, vonkajšieho prostredia a konkurencie) a internej analýzy (analýza interného profilu schopností, zraniteľnosti, hodnotenie konkurenčnej sily) [1].

Podnik môžeme bližšie analyzovať prostredníctvom špecifických metód marketingovej analýzy. V predkladanej práci som sa venovala SWOT analýze, ktorá identifikuje do akej miery je súčasná stratégia firmy silná, pozoruje jej slabé stránky a schopnosť vyrovnat' sa so zmenami, ktoré v prostredí nastávajú a na analýzu a hodnotenie priebehu cyklu trhovej životnosti [3].

Cieľom predkladanej práce je vypracovanie prípadovej štúdie akciovej spoločnosti DRU so sídlom v Žiline. Náplňou mojej práce bolo

- získanie dostupných marketingových/strategických informácií v oblasti charakterizácie spoločnosti a jej predstavenia z pohľadu minulosti a súčasnosti prostredníctvom analýzy priebehu cyklu trhovej životnosti
- analýza marketingovej koncepcie spoločnosti
- skúmanie spoločnosti v oblasti makroprostredia a jej mikroprostredia
- posúdenie stratégie spoločnosti vstupu na trh
- SWOT analýza
- porovnanie vybranej spoločnosti s konkurenciou
- vlastné odporúčania pre ďalší rozvoj spoločnosti

Firma sa radí medzi stredne veľké podniky na slovenskom trhu. Súčasne zaujíma členstvo v Slovenskej asociácii výrobcov cukrovín, kávovín a trvanlivého pečiva. Produkty získali ocenenie Značka kvality SR, ktorá predstavuje garanciu najvyššej kvality poľnohospodárskeho a potravinárskeho výrobku.

Tradicia produktov firmy DRU a.s. siaha viac ako 50 rokov do histórie. Začiatky výroby ich najznámejších tyčínok sa spájajú s Družstevným veľkoobchodným podnikom, ktorý sa v roku 1991 zmenil na a.s. Družstevný obchodný a výrobný podnik. Jeho vedľajšou činnosťou bola aj výroba

sladkých a slaných trvanlivých pečív pod značkou DRU, ale sústredoval sa aj na výrobu rezov s orieškovou príchuťou, výrobu zmrzlinových kornútkov, šípkového čaju, balenie medu, strukovín a maku.

Firma sa vo svojej činnosti zameriava predovšetkým na výrobu slaných tyčínok, sladkých trubičiek a rezov a neustále pracuje na rozširovaní svojich výrobkov o nové príchuťe, pričom dbá na vysokú kvalitu výrobkov a na tradičné receptúry na báze prírodných surovín. Na slovenskom trhu je táto akciová spoločnosť známe predovšetkým slanými tyčinkami DRU, ktoré môžeme nájsť v rôznych váhových variáciách.

Spoločnosť sa najviac približuje ku výrobnéj koncepcii, nakoľko ponúka produkt, ktorý je originálny, cenovo dostupný a prístupný širšej verejnosti.

Konkurenciu na trhu nájdeme v každom odvetví, vrátane toho potravinárskeho. Konkurencia môže zaujať zdravším zložením, nižšou cenou, vyššou kvalitou, či limitovanou edíciou. V dnešnej internetovej dobe mnoho výrobcov propaguje svoje produkty prostredníctvom reklám, ktoré sa nám môžu zobrazovať na rôznych internetových stránkach, ale aj billboardov, prípadne nás o nich informujú dorúčením reklamných letákov priamo do poštových schránok spotrebiteľov.

Pre rozvoj podniku je veľmi dôležité, aby bol o jeho produkt záujem a aby mal veľký odbyt, čo súvisí s počtom obyvateľom. Momentálna situácia na Slovensku je spojená s migráciou, čo by teoreticky mohlo znamenať prísun nových spotrebiteľov. Spoločnosť DRU nadväzuje na dopyt po svojich produktoch modernizáciou a obstaraním technologického vybavenia, čím zároveň zvyšujú svoju konkurencieschopnosť a prinášajú nové pracovné miesta. V rámci uspokojenia požiadaviek zákazníkov spoločnosť myslela aj na matky detí, pre ktoré vyrábajú tyčinky bez posýpky soli.

Stratégia spoločnosti je založená na príprave produktov s vlastnou receptúrou na báze prírodných surovín, bez prifarbovania. Začiatky spoločnosti sú spájané s Družstevným veľkoobchodným podnikom, ktorý sa neskôr zmenil na Družstevný obchodný a výrobný podnik a.s., v ktorom sa už vtedy začal vyrábať ich najznámejší produkt, pričom sa dodnes zachoval ich priesvitný zlatohnedý obal. V rámci získania nových spotrebiteľov sa spoločnosť rozhodla pre priamy export do Českej republiky. Svoju obchodnú politiku firma zameriava na neustále zlepšovanie distribučného systému, ktorý zabezpečuje zákazníkovi dovoz tovaru do 48 hodín.

Výsledkom predkladanej práce je spracovanie dostupných marketingových a strategických informácií, na základe ktorých sa následne porovná zvolená spoločnosť s konkurenciou na trhu. V závere budú predstavené vlastné vylepšenia pre spoločnosť ako návrh na zlepšenie jej marketingu na docielenie jej vyššieho zisku.

Literatúra

- [1] Zatrochová M.; Janáková H.; Kuperová M.; Špirko D.; Strategický marketing a manažment a ich inovácie, Spektrum STU, 2018, 57-76, ISBN 978-80-227-4868-1
- [2] Jarabák T. Marketingová stratégia podniku, bakalárska práca, Masarykova univerzita, Brno, 2018, 20
- [3] Doc. Ing. Jakubíková D. CSc. Strategický marketing, Strategie a trendy, Grada Publishing, a.s., 2008, 103, ISBN 978-80-247-2690-8

Rozvoj obchodných aktivít vybraného podniku prostredníctvom SWOT analýzy a Ansoffovej matice

Bc. Svitlana Nechyporenko

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

s.ne4iporenko@gmail.com

Strategický manažment je možné opísať ako metódu, spôsob, akým sa dá dosiahnuť požadované obchodné ciele konkrétneho podniku. Je to dosť náročný, ale zároveň aj veľmi dôležitý proces, ktorý zahŕňa v sebe niekoľko dôležitých krokov a aspektov, ktoré sú orientované hlavne na podnik a jeho obchodné aktivity.

Obchodné aktivity nám predstavujú rôzne činnosti, ktoré musí uskutočniť podnik, aby splnil svoje obchodné ciele. Hovoríme teda o výrobnej činnosti, marketingu, predaji, financiách, distribúcii, logistike, inováciách, kvalite aj iných nie menej relevantných aktivitách. Pomocou ich dá sa analyzovať podnik, jeho okolie, pozíciu na trhu, ale aj určiť možné rizika, či perspektívy, ktoré tento podnik čakajú.

V práci sa budeme hlavne venovať rozvoju obchodných aktivít vybraného podniku, ktorým je Rajo s.r.o.. Vybrali sme práve tento podnik, lebo v súčasnosti je jedným z najväčších slovenských producentov mliečnych výrobkov a zároveň patrí k popredným potravinárskym podnikom na Slovensku. Jeho dlhá a aktívna pozícia na trhu je ukázkovým príkladom dobrej stratégie a správne určených cieľov, a teda dáva možnosť kompletnej analýzy a navrhovania zefektívnenia širokého spektra aspektov, spojených s výrobou a predajom.

Cieľom práce bude urobiť SWOT analýzu, ktorá nám hodnotí interné sily a slabé stránky podniku, ale takisto aj externé príležitosti a hrozby, ktoré ovplyvňujú jeho strategickú pozíciu. Ďalším cieľom je Ansoffova matica, úlohou ktorej je pomôcť podniku zvážiť rôzne možnosti a rizika pre rast a teda vybrať čo najvhodnejšiu a najlepšiu stratégiu.

Na základe urobenej analýzy podniku Rajo s.r.o. pomocou vyššie uvedených metód, boli zistené rizika a príležitosti vybranej spoločnosti a navrhnuté možné inovácie existujúcich mliečnych produktov a rozšírenie sortimentu predstavených produktov o nové výrobky, ktoré by mohli byť zaujímavé pre nové kategórie zákazníkov.

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] Obchodný register Slovenskej republiky. [Online] 2023.

Dostupné na internete: <https://www.orsr.sk/vypis.asp?ID=19692&SID=2&P=0>

[3] Rajo s.r.o., [Online] 2023.

Dostupné na internete: <https://www.rajo.sk/sk>

- [4] Dodi Kurniawan, M. Dery Iswahyudin, & Suciati, T. R. (2020). SWOT Analysis and Ansoff Matrix in Creative Food Industry Business Development: A Study on Creative Food Business "Komala" . Open Access Indonesia Journal of Social Sciences, 3(2), 128-136.
<https://doi.org/10.37275/oaijss.v3i2.30>

Manažment diverzity, inklúzie a rodovej rovnosti v podnikateľskom prostredí

Bc. Zuzana Luptáková

*Chemické technológie - Manažment technologických procesov
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

xluptakova@stuba.sk

Diverzita a rovnosť sú v dnešnom svete kľúčovými spoločenskými otázkami. Jedným z prostredí, ktoré snahy o zlepšenie diverzity a riešenie rodovej rovnosti výrazne ovplyvnili, je pracovisko. Spoločnosti venujú viac energie ako kedykoľvek predtým snahám o zvýšenie a podporu diverzity na pracovisku. Firmy s väčšou diverzitou nielenže dosahujú lepšie výsledky ako ich homogénne náprotivky, ale neschopnosť riešiť interné problémy diverzity môže poškodiť povest' spoločnosti a stáť ju nemalé peniaze [2].

V súčasnom globálnom podnikateľskom prostredí sa stáva rodová rovnosť kľúčovým aspektom diverzity a inklúzie. Mnohé spoločnosti uznávajú, že rodová rovnosť nie je len otázkou sociálnej spravodlivosti, ale aj konkurenčnej výhody. Rodová rovnosť znamená spravodlivé zaobchádzanie so ženami a mužmi, čo môže znamenať tak rovnaké zaobchádzanie, ako aj zaobchádzanie, ktoré je rozdielne, ale ekvivalentné z hľadiska práv, výhod, povinností a možností [3].

Cieľom tohto príspevku je zamerať sa na to, ako môže byť rodová rovnosť integrovaná do stratégií manažmentu diverzity a inklúzie, aký má vplyv na výkonnosť, inovácie a korporátnu kultúru podnikov. V súčasnom konkurenčnom podnikateľskom svete si organizácie nemôžu dovoliť prehliadať príspevok talentovaných žien. Rodová rovnosť je ľudským právom a cieľom trvalo udržateľného rozvoja. Je jedným z hlavných determinantov sociálneho a ekonomického rozvoja a zdravia obyvateľstva. Spoločnosti s vyššou diverzitou na vedúcich pozíciách dosahujú lepšie finančné výsledky. Dôvodom je, že rôznorodé tímy prinášajú širšiu škálu názorov, skúseností a prístupov k riešeniu problémov, čo vedie k inovatívnym riešeniam a lepšiemu rozhodovaniu. Výskumy dokumentujú, ako môžu rodové predsudky viesť k chybám v rozhodovaní, ktoré sú škodlivé pre organizácie. V tomto príspevku predstavíme niekoľko stratégií, ktoré môžu pomôcť zmierniť tieto predsudky a zlepšiť rodovú rovnosť na pracovisku [1].

Na dosiahnutie skutočnej inklúzie je potrebné zmeniť korporátnu kultúru a hodnoty. To zahŕňa vzdelávanie zamestnancov o význame diverzity, boj proti predsudkom a diskriminácii a aktívne podporovanie rôznorodosti na všetkých úrovniach organizácie. Manažment diverzity, inklúzie a rodovej rovnosti je nielen etickou povinnosťou, ale aj kľúčom k podnikateľskému úspechu. Spoločnosti, ktoré investujú do diverzity a inklúzie, získavajú konkurenčnú výhodu v dnešnom rýchlo sa meniacom podnikateľskom prostredí.

Literatúra

[1] CHANG, Edward H. a Katherine L. MILKMAN, 2020. Improving decisions that affect gender equality in the workplace. *Organizational Dynamics*. 2020, roč. 49, č. 1, s. 100709. ISSN 00902616. [cit: 2023-10-29]. Dostupné na: doi:10.1016/j.orgdyn.2019.03.002

- [2] SCARBOROUGH, William J., Danny L. LAMBOUTHS a Allyson L. HOLBROOK, 2019. Support of workplace diversity policies: The role of race, gender, and beliefs about inequality. *Social Science Research*. 2019, roč. 79, č. December 2017, s. 194–210. ISSN 0049089X. [cit: 2023-10-29] Dostupné na: doi:10.1016/j.ssresearch.2019.01.002
- [3] WORLD ECONOMIC FORUM, 2019. *Global Gender Gap Report 2020: Insight Report*. ISBN 9782940631032. [cit: 2023-10-29] Dostupné na: http://www3.weforum.org/docs/WEF_GGGR_2020.pdf

Porovnanie nezamestnanosti v jednotlivých regiónoch Slovenskej republiky pred pandémiou COVID-19 a po nej

Bc. Kristína Konderíková

*Chemické technológie – Manažment technologických procesov
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

xkonderikova@stuba.sk

Jedným z najzávažnejších problémov, ktorým naša spoločnosť v posledných rokoch čelila bola pandémia vírusu SARS-CoV-2, ktorá globálne zasiahla spoločnosť v roku 2019. V máji roku 2023 Svetová zdravotnícka organizácia WHO vyhlásila koniec pandémie COVID-19 (ochorenie, ktoré vírus spúšťa) ako celosvetovej núdzovej situácie v oblasti zdravia (Európska komisia, 2023) a tak dnes môžeme hodnotiť jej vplyv v rôznych oblastiach. Okrem priamych dôsledkov ovplyvňujúcich zdravie a v mnohých prípadoch aj život mala totižto pandémia dopady na mnoho iných oblastí našich životov, nevynímajúc sociálno-ekonomické faktory, medzi ktoré môžeme zaradiť aj nezamestnanosť.

Nezamestnanosť ako pojem je široký a v skutočnosti existuje mnoho spôsobov, ako ju definovať. Definícia ILO (Medzinárodná organizácia práce) predstavuje globálny štandard využívaný na porovnávanie výsledkov v rámci regiónov, krajín a kontinentov. ILO definuje nezamestnanú osobu ako osobu vo veku od 15 do 74 rokov, ktorá:

- v referenčnom týždni, v ktorom sa uskutočňuje Výberové zisťovanie pracovných síl nemala žiadnu platenú prácu
- je schopná nastúpiť do práce najneskôr do dvoch týždňov nasledujúcich po referenčnom týždni (alebo si už našla prácu a do zamestnania nastúpi v priebehu 3 mesiacov)
- v posledných 4 týždňoch si aktívne hľadá prácu, pričom toto obdobie končí referenčným týždňom (Eurostat, 2020).

Štatistické úrady však môžu zbierať pre vlastné potreby aj iné typy štatistík o nezamestnanosti, pričom tieto informácie sú často spojené so systémom sociálneho zabezpečenia alebo úradmi práce. Vo všeobecnosti je mnoho faktorov, ktoré vplyvajú na mieru nezamestnanosti. Patria medzi ne napr. miera vzdelanosti a kvalifikácie, demografický vývoj na určitom území, odliv pracovnej sily z regiónov v dôsledku nedostatočného ohodnotenia a mnohé iné. Tento príspevok sa zameriava predovšetkým na popis vplyvu celosvetovej pandémie na nezamestnanosť v Slovenskej republike.

Príspevok sa skladá z dvoch hlavných častí – teoretickej a praktickej časti. V teoretickej časti príspevok opisuje pandémiu ochorenia COVID-19, nezamestnanosť ako spoločenský fenomén a aké rôzne faktory vplyvajú na jej mieru. V praktickej časti príspevok porovnáva dáta získané z oficiálne zverejnených údajov týkajúcich sa nezamestnanosti zverejnených na webových stránkach Ústredia práce, sociálnych vecí a rodiny pre roky 2018 a 2023 (ÚPSVR, 2023). Údaje sú zverejnené na mesačnej báze, pričom tieto dáta boli následne upravené, aby zobrazovali výsledky za celý rok. Za rok 2023 boli použité len dáta začínajúce od oficiálneho ukončenia pandémie Svetovou zdravotníckou organizáciou, teda údaje od júna 2023 až po vytvorenie príspevku, t.j. do októbra 2023. Po porovnaní získaných údajov záverom príspevok poskytuje odpoveď na otázku, či celosvetová pandémia COVID-19 mala vplyv na nezamestnanosť v Slovenskej republike.

Literatúra

[1] Európska komisia. [Online] 2023. [cit: 2023-10-28].

Dostupné na internete: <https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/coronavirus-response/timeline-eu-action_sk>

[2] Eurostat. [Online] 2020. [cit: 2023-10-28].

Dostupné na internete: <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Beginners:Labour_market_-_unemployment/sk>

[3] Ústredie práce, sociálnych vecí a rodiny. [Online] 2023. [cit: 2023-10-28].

Dostupné na internete: <https://www.upsvr.gov.sk/statistiky/nezamestnanost-mesacne-statistiky.html?page_id=1254>

NÁVRH KOMUNIKAČNEJ KAMPANE PRE KONKRÉTNY MLIEKARENSKÝ PRODUKTU

Bc. Martina Holotňáková

Ústav manažmentu, 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 do okolia. Vhodne zvolená komunikačná kampaň môže pomôcť dostať daný podnik do povedomia väčšieho počtu ľudí a zvýšiť tým nákupnú silu spotrebiteľov. V spolupráci s mliekarenským podnikom sa zameriame na návrh novej komunikačnej kampane pre konkrétny produkt.

V práci sa venujem 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 bolo nájsť vhodné príležitosti na rozšírenie povedomia ako o samotnom podniku, tak aj o konkrétnom produkte a vytvoriť tak priestor na vytvorenie vhodnejšej komunikačnej kampane ako je súčasná.

V závere práce je niekoľko návrhov, ktoré by mali podniku pomôcť pri komunikácii na zákazníka nielen pre tento konkrétny produkt, ale budú využiteľné aj pre celkovú komunikačnú kampaň mliekarenského podniku.

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] KOTLER, P. – ARMSTRONG, G. 2004. Marketing. Praha: Grada Publishing a.s., 2004. 864 s. ISBN 978-80-247-0513-2
- [3] KRÁLÍČEK, M. a kol. 2018. Základy marketingu. 2.vydanie, Grada Publishing a.s., 2018. 288 s. ISBN 978-80-247-5869-5

Využitie marketingovej stratégie a umelej inteligencie v praxi

Bc. Monika Jedličková

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

xjedlickova@stuba.sk

Úvod

Marketingová stratégia je plán alebo súbor opatrení, ktoré sa využívajú na dosiahnutie svojich marketingových cieľov. Táto stratégia zahŕňa analýzu trhu, konkurencie a cieľových zákazníkov, identifikáciu kľúčových prvkov diferenciácie a výhod, stanovenie cieľov a výber vhodných marketingových nástrojov.

Proces tvorby marketingovej stratégie začína analýzou trhu a konkurencie. Zmeny v súčasnej dobe sú rýchle a neisté, kvôli tomu je konkurencia na trhu veľmi vysoká a presadiť sa je čoraz ťažšie. Je potrebné porozumieť potrebám a preferenciám svojich zákazníkov alebo záujemcov a identifikovať trhové segmenty s najväčším potenciálom. Dôležité je sledovať konkurenčné prostredie a zistiť, čo nás ako firmu, školu alebo organizáciu robí jedinečnou. Na základe stratégie máme svoje ciele a strategické smery. Ciele môžu zahŕňať zlepšenie povedomia, zvýšenie potenciálnych záujemcov. Kľúčovými prvkami marketingovej stratégie sú segmentácia trhu, cieľová skupina, pozícia na trhu, marketingový mix a plánovanie kampaní.

Vývoj marketingovej stratégie je neustály proces, ktorý vyžaduje pravidelné hodnotenie a prispôbovanie. Je potrebné reagovať na zmeny na trhu, konkurencii a preferenciách zákazníkov a prispôbiť svoju stratégiu, aby zostala relevantná a konkurencieschopná. Celkovo možno povedať, že marketingová stratégia je zásadným nástrojom pre dosiahnutie úspechu na trhu.

Využitie umelej inteligencie (UI) v marketingu prináša množstvo príležitostí na zlepšenie efektívnosti a presnosti marketingových aktivít. Využitie umelej inteligencie v marketingu zjednodušuje procesy, zvyšuje presnosť rozhodnutí a pomáha organizáciám lepšie porozumieť svojim zákazníkom. Tým sa zvyšuje efektívnosť marketingových kampaní a umožňuje organizáciám reagovať na rýchlo meniace sa trhové podmienky. To vedie k zlepšeniu výkonnosti a konkurencieschopnosti na trhu.

Experimentálna časť

V mojej práci som riešila problematiku ako zvýšiť povedomie o našej fakulte FCHPT STU. Uplatnila som marketingovú stratégiu a využila som 5 presvedčovacích techník.

Presvedčovacie techniky sú nástroje, ktoré môžeme použiť na to, aby sme ovplyvnili názory a rozhodnutia druhých ľudí. Medzi 5 presvedčovacích techník patrí: reciprocita, sociálny dôkaz, kontrast, zdôvodnenie a trojfázový súhlas. Preskúmala som oblasť aj digitálneho marketingu, kde som si prezrela konkurenciu. Snažila som sa využiť aj neuromarketing a ako vplýva na nás prostredníctvom sociálnych sietí. Neuromarketing kombinuje neurovedu s marketingom s cieľom lepšie pochopiť, ako mozog reaguje na marketingové stimuly ako tieto reakcie ovplyvňujú správanie záujemcu, spotrebiteľa. Neuromarketing sa zameriava aj na štúdium emocionálnej reakcie.

V experimentálnej časti som sa snažila využiť aj umelú inteligenciu a ukázať spôsob zjednodušenia v marketingovej praxi. Videla som aké má výhody a aj nevýhody umelá inteligencia v praxi.

Výsledky a diskusia

Marketingová stratégia, ktorá bola zvolená sa zameriavala na mladých ľudí končiacich strednú školu. Po analýze trhu som zistila že je veľmi dôležité získať čo najviac informácií o zvolenej cieľovej skupine. Zistila som že tvorba plagátu nie je ideálnym riešením na zvýšenie povedomia o našej fakulte. Plagát môže osloviť inú skupinu ľudí, ktorá ale nie je našou cieľovou skupinou. Dôležité bolo zistiť čo najviac informácií aj o našej najväčšej konkurencii a aj na základe toho vytvoriť plán. Môj marketingový mix zahŕňa kombináciu sociálnych sietí a neuromarketingu, obsahový marketing prostredníctvom videí alebo meme či kvízov. Táto vhodná kombinácia nám zvýši dosahy v rámci sociálnych sietí pre našu fakultu. Toto nám umožňuje lepšie oslovovať našu cieľovú skupinu a odlíšiť sa od našej konkurencie.

Využitie umelej inteligencie v rámci marketingu je možné ale je dôležitá presná definícia alebo zadanie, ktoré umelej inteligencii podsunieme. To znamená že umelá inteligencia vytvorila prezentáciu o našej fakulte ale v praxi by neoslovila cieľovú skupinu. Ale ak by sme jej zadali aby umelá inteligencia vytvorila kvíz pre našu fakultu, ktorý by sme použili na sociálnych sieťach oslovili by sme veľkú skupinu mladých ľudí. Medzi hlavné výhody umelej inteligencie pre marketing patrí napríklad vytváranie personalizovaného obsahu, predpovedanie budúcich trendov a správania sa zákazníkov. Analýza dát je rýchlejšia a presnejšia ako človek, aj to je výhoda umelej inteligencie. Medzi nevýhody patria napríklad technické chyby, ktoré môžu vzniknúť, prílišná závislosť od UI môže viesť k strate ľudských kreatívnych schopností a flexibilného myslenia.

Záver

Je dôležité si vytvoriť marketingovú stratégiu. V mojej práci sa mi podarilo navrhnúť riešenia na zlepšenie povedomia o našej fakulte na základe marketingovej stratégie, ktorá bola navrhnutá.

Umelá inteligencia v oblasti marketingu má aj výhody aj nevýhody. Môže byť výborným nástrojom na zjednodušenie našej práce ale nesmieme zabúdať že nie vždy je aj dobrým nástrojom na nahradenie človeka ako celku. Umelú inteligenciu môžeme vnímať ako budúcnosťou, ktorá sa bude čoraz viac a viac využívať aj v oblasti marketingu.

Literatúra

- [1] Csikósová, A.; Modelový prístup k tvorbe marketingovej stratégie. In: *Acta Montanistica Slovaca*, 2005, vol. 10, p. 52-56.
- [2] Doležal, V.; A Marketing Mix Analysis of a Selected Company. In: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíne, faculty of Humanities, 2018.
- [3] McDonald, M., Wilson, H.; *Marketing plans: how to prepare them, how to profit from them*. 8.vyd. Hoboken: Wiley, 2016. ISBN 978-1-119-21713-8.

Analýza dopadu home office na zaměstnance a zaměstnavatele v chemickém průmyslu v ČR

Bc. Marie Znamínková

Univerzita Pardubice, FCHT, KEMCH

marie.znaminkova@seznam.cz

Úvod

Pandemie Covid 19 měla za následek několik nemalých změn v životech lidí. Nejednalo se pouze o omezení sociálního a kulturního života, ale pro mnohé pracující občany se také jednalo o změny týkající se uspořádání pracovní doby, v rozvrhování práce, či místa jejího vykonávání apod. (1). Podniky a zaměstnanci začali ve větší míře využívat flexibilních forem zaměstnání. (2) Ve větší míře bylo využito např. přechodu na práci z domu tzv. home office. Využity byly i další způsoby, které v předešlých letech nebyly tolik vyhledávané a jejich výhody zaměstnavatelé našli až během krize. Mezi tyto formy práce patří například: sdílení zaměstnanců, dočasné řízení, příležitostná práce, mobilní práce založená na informačních a komunikačních technologiích a další, které podnikům napomáhají v ekonomicky efektivnějším a v případě pandemie bezpečnějším chodu.

Home office má jak pro zaměstnance, tak i pro zaměstnavatele, rozdílnou váhu. Práce z domova může zvyšovat pracovní výkon z hlediska kvality práce, ale i snižovat z hlediska její produktivity (3). Zároveň schopnost adaptace na tuto formu zaměstnání se může lišit mezi jednotlivými generacemi (4). Podobně má odlišnou míru využití v jednotlivých odvětvích (5). Mezitím, co například v chemickém průmyslu se v době pandemie nejednalo o plné využití této formy práce (6), jiná odvětví naopak práci z domu vřele přivítala a zaměstnavatelé tak mohli zamezit masivnímu propouštění zaměstnanců. Vzhledem k tomu, že není možné, aby všechna odvětví a pracovní pozice umožňovaly přechod na práci z domu, tak se tato forma práce týká převážně lidí pracujících v administrativních oblastech. Tento příspěvek shrnuje výsledky výzkumu, který se zaměřil na možnosti využití home office právě v podnicích odvětví chemického průmyslu.

Experimentální část

Hlavním cílem primárního kvantitativního výzkumu bylo získat informace o dopadu pandemie Covid 19 a využití home office v chemickém průmyslu v České republice, zmapování změn a získání informací o psychickém dopadu pandemie a s ní spojených vládních opatření na zaměstnance chemických podniků. Výzkum byl proveden elektronickým dotazováním. Dotazník byl rozeslán do chemických podniků členům Výboru pro sociální dialog. Elektronické dotazování probíhalo v průběhu měsíců února až března 2022. Výsledky výzkumu byly statisticky zpracovány.

Výzkum prokázal, že nadpoloviční většinu podniků pandemie ovlivnila spíše málo a žádný z podniků nebyl nucen v důsledku pandemie propustit své zaměstnance. Během pandemie takřka všechny podniky využily možnost home office. Výzkum prokázal, že se zpravidla jednalo o administrativní pracovní pozice, což potvrdilo výsledky výzkumů uváděných v odborné literatuře. Využití home office, udržení zaměstnání a zvýšené používání ochranných pomůcek a dezinfekčních prostředků byly klíčovými faktory, které pomohly chránit zaměstnance a podniky před dopadem pandemie.

Přesto, že se s pojmem home office seznámila většina obyvatel až s příchodem pandemie, v dotazovaných podnicích byly již dříve využívány i jiné formy flexibilního zaměstnání uvedené výše. Pandemie a náhlá změna místa výkonu práce pro mnoho zaměstnanců s sebou přinesla jak řadu výhod, tak ale také nevýhod, včetně negativních dopadů na psychické zdraví. Všichni respondenti uvedli, že v podniku zaznamenali u zaměstnanců nárůst určitého druhu závislosti a takřka většina také zaznamenala problémy ve vztazích. S možností nabízet určitou formu home office i nadále počítá většina podniků.

Literatura

1. Spurk, D., Straub, C. (2020) Flexible employment relationships and careers in times of the COVID-19 pandemic. *Journal of Vocational Behavior*, vol 119, 103435. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jvb.2020.103435>
2. Mukherjee, S., Narang, D. (2023) Digital Economy and Work-from-Home: The Rise of Home Offices Amidst the COVID-19 Outbreak in India. *Journal of the Knowledge Economy*, 14(2), pp.924-945. DOI: 10.1007/s13132-022-00896-0
3. Qu, JJ., Yan, JQ. (2022) Working from home vs working from office in terms of job performance during the COVID-19 pandemic crisis: evidence from China. *Asia Pacific Journal of Human Resources*, 61(1), pp.196-231, DOI: 10.1111/1744-7941.12353
4. de Barros, MJF., Melo, P., Farias, CSS. (2021) Perception of Work Performance in Home-Office Mode: Comparison among Different Generations in Brazil. *Risus-Journal on Innovation and Sustainability*, 12(3), pp.41-47. DOI: 10.23925/2179-3565.2021v12i3p41-47
5. Hortig, P. (2020) Dopad pandemie koronaviru na domácí trh práce. Statistika a my [online]. Dostupné z: <https://www.statistikaamy.cz/2020/06/29/dopad-pandemie-koronaviru-na-domaci-trh-prace>
6. Hardin, K., Yankovitz, D., Kumpf, R. (2021) The shifting landscape of chemicals and materials: The COVID-19 impact on the chemicals industry. Deloitte [online]. Dostupné z: <https://www2.deloitte.com/us/en/insights/industry/oil-and-gas/covid-19-chemicals-industry-impact.html>

Analýza informačných potrieb vybraných skupín externých stakeholderů chemických podniků

Bc. Martin Gorčík

Univerzita Pardubice, FChT, KEMCH

martin.gorcik2000@seznam.cz

Úvod

V moderní společnosti založené na využívání nejmodernějších komunikačních technologií a systémů se stává klíčové přinášet správné informace ve správnou dobu těm správným lidem [1]. Z efektivní komunikace musejí mít prospěch všechny zúčastněné strany. To platí samozřejmě i o komunikaci podnikové, kdy by podnik měl nejenom plnit informační potřeby svých stakeholderů, ale také využívat vzájemnou komunikaci ve svůj vlastní prospěch, tedy k navazování a prohlubování vzájemných vztahů [2]. Zejména podniky ze společensky citlivých odvětví, mezi které chemický průmysl bezesporu patří [3], by měly pečlivě sledovat celkovou informovanost svých klíčových stakeholderů a snažit se hledat cesty, jak vzájemnou komunikaci, a tím i image vlastního podniku, co nejlépe rozvíjet [4, 5]. Zatím se ale bohužel zdá, že chemické podniky ve znalosti informačních potřeb svých stakeholderů spíše tápou. Tento výzkum se snaží tuto bariéru alespoň částečně narušit.

Experimentální část

Hlavním cílem provedeného primárního kvantitativního výzkumu bylo zjistit informační potřeby a preferované zdroje informací u vybraných skupin stakeholderů chemických podniků, a to obecně z pohledu široké veřejnosti, ale také konkrétně dle potenciálních zaměstnanců, spotřebitelů chemických produktů a okolní society. Výzkum byl proveden elektronickým dotazováním prostřednictvím dotazníku sestaveného na základě individuálních osobních rozhovorů se zástupci generací Z, Y, X a baby boomers. Elektronické dotazování probíhalo v průběhu měsíců března až dubna 2023 ve spolupráci se studenty Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice tak, aby byly výzkumem osloveny všechny věkové generace. Výsledky výzkumu byly statisticky zpracovány softwarem IBM SPSS Statistics.

Výsledky

Výzkum prokázal, že všechny sledované skupiny stakeholderů projevují zájem o získávání informací ze strany chemických podniků. Ukazuje se, že jde zejména o informace, které by rozptýlily obavy stakeholderů z nebezpečnosti chemických výrob. Podniky by se v zájmu informování stakeholderů měly věnovat zejména moderním komunikačním kanálům využívajícím internetové prostředí, tedy webovým stránkám, ale také sociálním sítím, kde lze aktivně šířit osobní zážitky a zkušenosti s firmou, kterých si respondenti pro svou informovanost nejvíce váží. Zde mohou podniky také svou vlastní komunikaci lépe cílit a efektivněji tak dosahovat požadované image.

Literatura

- [1] Mazur-Wierzbicka, E. Procedia Comput. Sci. **2021**, **192**, 4619-4628.
- [2] Scandellius, C.; Cohen, G. J. Bus. Res. **2016**, 69, 3487-3499.
- [3] Tetřevová a kol. Společenská odpovědnost firem společensky citlivých odvětví. Grada Publishing, Praha **2017**.
- [4] Vasilieva, T.; Lieonov, S.; Makarenko, I.; Sirkovska, N. Market. Manag. Innov **2017**, 4, 350-357.
- [5] Vysekalová, J.; Mikeš, J.; Binar, J. Image a firemní identita. Grada Publishing, Praha **2020**.

Environmentálne inžinierstvo

Štúdium vplyvu jednoduchej úpravy kukuričného odpadu na produkciu bioplynu

Paulína Wolfová, Miroslav Hutňan,
Barbora Jankovičová

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

p.wolfova12@gmail.com

Úvod

Bioplyn je zmes organických a anorganických plynov, pričom najväčší podiel spravidla predstavuje metán. Vzniká prirodzene premenou rôznych materiálov organického pôvodu (substrátov) v procese anaeróbnej digestie. Jednou zo zaujímavých možností je využívanie lignocelulóзовých odpadov bežne produkovaných poľnohospodárskym priemyslom ako substrát pre digestiu. Nevýhodou použitia lignocelulóзовých materiálov je náročnosť ich biologického rozkladu v dôsledku zloženia a komplexnej štruktúry. Riešením je predúprava materiálu ešte pred samotným procesom produkcie bioplynu, pričom sa pri nej uplatňujú najmä chemické, fyzikálne či biologické princípy.

Experimentálna časť

V rámci tejto práce sme sa zamerali na možnosti predúpravy kukuričného odpadu (KO) namáčaním v kvapalnom podiele fermentačného zvyšku z bioplynovej stanice (digestátu). Našimi úlohami bolo uskutočnenie kinetických testov bioplynového potenciálu pre rôzne dĺžky namáčania KO v digestáte. Následné vyhodnotenie týchto testov a porovnanie nameraných údajov s modelovými údajmi vypočítanými podľa Gompertzovho modelu.

V experimentálnej časti práce sme ako substrát pre produkciu bioplynu použili vysušený KO nastrihaný na častice veľké 1-3 cm. KO sme predupravili namočením a) v 2 ml digestátu + 18 ml vody po dobu 1 dňa/2dní/5dní a b) namočením v 20 ml vody po dobu 1 dňa/2dní/5dní. Ako inokulum sme použili kal z čistiarny odpadových vôd Devínska Nová Ves. Použitý digestát pochádzal z bioplynovej stanice Hurbanovo.

Test bioplynového potenciálu (TBP) bol realizovaný podľa Angelidaki et al. [1]. Pred spustením testu sme vykonali predúpravu substrátu. Z vysušeného KO sme do sklenených fliaš s celkovým objemom 310 ml navážili príslušné návažky substrátu, k substrátu sme pridali vodu, prípadne digestát podľa tabuľky 1.

Tab. 1 Zloženie reakčných zmesí pre test BMP

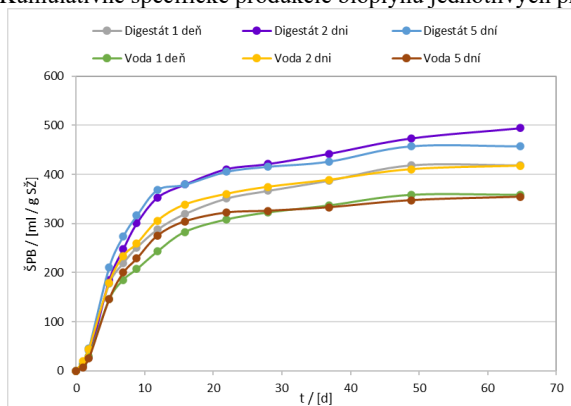
Spôsob predúpravy	Inokulum [ml]	Voda [ml]	Digestát [ml]	Substrát [g]
Slepý pokus (voda)	140	20	-	-
Slepý pokus (digestát+voda)	140	18	2	-
digestát+voda 1 deň	140	18	2	0,2378
digestát+voda 2 dni	140	18	2	0,2378
digestát+voda 5 dní	140	18	2	0,2378
voda 1 deň	140	20	-	0,3468
voda 2 dni	140	20	-	0,3468
voda 5 dní	140	20	-	0,3468

Pre každú predúpravu sme pripravili triplikát. Po predúprave sme spustili TBP pridaním 140 ml inokula do každej fľaše – začala sa produkcia bioplynu. Fľaše sa udržiavali pri teplote 37°C. Produkciu bioplynu sme sledovali po dobu 65 dní po spustení testu.

Výsledky a diskusia

Na Obr. 1 sú graficky znázornené kumulatívne špecifické produkcie bioplynu (ŠPB) jednotlivých predúprav. Všetky tri predúpravy namáčaním v digestáte poskytli vyššie hodnoty kumulatívnej ŠPB v porovnaní s tromi dĺžkami predúprav v čistej vode. Kumulatívna ŠPB bola pre obe namáčacie médiá najvyššia pre dobu namáčania 2 dni. Vyššiu kumulatívnu ŠPB sme pri tejto dĺžke predúpravy dosiahli pre digestát, a to s hodnotou 494,5 mL/g SŽ (straty žihanim). Pre predúpravu vo vode 2 dni mala kumulatívna ŠPB hodnotu 417,3 mL/g SŽ. Rozdiel získaných hodnôt predstavoval 77,2 mL/g SŽ, čo je 18,5 % zvýšenie produkcie bioplynu oproti namáčaniu vo vode.

Obr. 1 Kumulatívne špecifické produkcie bioplynu jednotlivých predúprav



Experimentálne výsledky sme modelovali pomocou modifikovanej Gompertzovej kinetickej funkcie. Konštatujeme, že hodnoty vypočítaného teoretického modelu zodpovedajú experimentálnym pozorovaniam a vykazujú rovnaké trendy.

Záver

Pri oboch namáčacích médiách sme dokázali, že s dobou namáčania rastie aj biologická rozložiteľnosť KO. Všetky dĺžky predúpravy v digestáte poskytli vyššie hodnoty kumulatívnej špecifickej produkcie bioplynu než predúpravy vo vode. Najvyššia hodnota pre predúpravu vo vode je približne porovnateľná s najnižšou hodnotou získanou pre namáčanie v digestáte. Môžeme konštatovať, že použitie digestátu ako súčasť namáčacieho média má pozitívny vplyv na produkciu bioplynu. Na základe modelového priebehu sme zistili, že s rastúcou dĺžkou namáčacej doby sa skracoval čas potrebný na dosiahnutie maximálnej hodnoty kumulatívnej

Literatúra

[1] Angelidaki, I.; Alves, M.; Bolzonella, D.; Borzacconi, L.; Campos, J. L.; Guwy, A. J.; Kalyuzhnyi, S.; Jenicek, P.; Van Lier, J. B. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water science and technology*, **2009**, 59, 927-934.

Moderné adsorbenty na báze biouhlia využiteľné v prekoncentračných metódach

Kristína Beliančinová¹, Vladimír Frišták¹, Gerhard Soja²

¹ *Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave, Priemyselná 4,*

Trnava 918 43

² *Institute of Chemical and energy Engineering, University of Natural Resources and Life
Sciences, Vienna, Muthgasse 107, 1190, Rakúsko*

kristina.beliancinova@tvu.sk

Úvod

Stanovenie stopových koncentrácií analytov je nevyhnutnou požiadavkou pre viaceré oblasti ľudských aktivít, preto je jedným z hlavných cieľov zelenej analytickej chémie vypracovanie jednoduchých, ekologicky bezpečných, selektívnych a citlivých postupov a metodík pre stanovenie vybraných analytov aj pri veľmi nízkych koncentráciách. Využitie biouhlia, ako efektívnej stacionárnej fázy pre separáciu a prekoncentráciu rôznych analytov predstavuje inovatívny prístup predúpravy vzorky [1]. Vhodná predpyrolýzna alebo postpyrolýzna úprava vstupnej biomasy umožňuje dizajnovanie fyzikálno-chemických vlastností a sorpčných charakteristík výsledného materiálu.

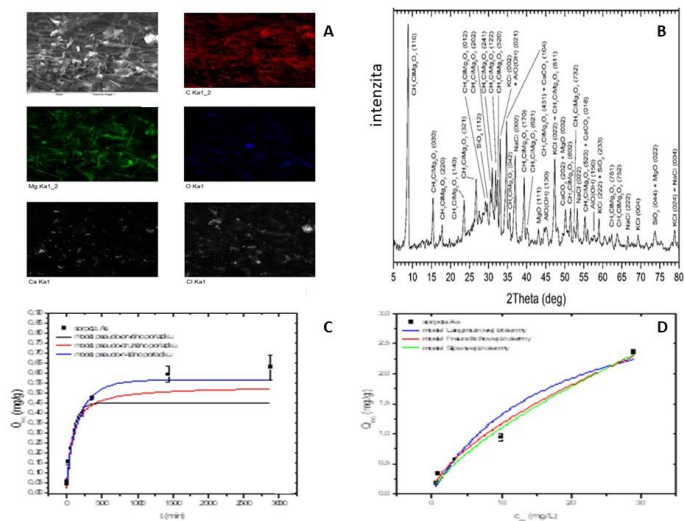
Experimentálna časť

Pre produkciu biouhlia bola využitá ako vstupný prekursor biomasa listov pálky širokolistej. Jeden podiel vysušenej biomasy bol podrobený chemickej modifikácii s roztokom MgCl_2 . Oba podiely boli podrobené procesu pomalej pyrolýzy pri teplote $500\text{ }^\circ\text{C}$ vo vsádzkovom pyrolýznom reaktore s dobou zdržania 60 min a plynným N_2 (2 L/min) pre zaistenie anoxickej atmosféry. BC (nemodif.) a MgBC (Mg-modif.) materiály boli podrobené fyzikálno-chemickej charakterizácii a to stanoveniu pH, celkového C a N a špecifického povrchu (SSA). Pre sledovanie morfológie a zloženia povrchov boli využité skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) s energo-disperznou röntgenovou spektroskopiou (EDX) ako aj röntgenová difrakčná analýza (XRD). Pre opísanie sorpčných vlastností BC a MgBC, bol ako modelový aniónový sorbát študovaný AsO_4^{3-} vo vodnom roztoku. Koncentrácie sorbovaného As boli stanovené na základe zvyškového As v supernatante pomocou elektrochemického prietokového analyzátora EcaFlow 150 GLP (ISTRAN, Slovensko) s použitím Et-Au pracovnej elektródy. Pre potvrdenie využiteľnosti MgBC ako náplne pre SPE kolónky bola použitá modelová náplňová kolónka s ukotveným sorbentom.

Výsledky a diskusia

Fyzikálno-chemická charakterizácia potvrdila, že MgBC má vyššiu hodnotu pH, obsah N, C a SSA v porovnaní s modifikovaným analógom MgBC. SEM-EDX potvrdila prítomnosť nových kryštálových štruktúr v dôsledku formovania minerálnych kompozitov Mg na povrchu MgBC (Obr.1A). Röntgenová difrakčná analýza potvrdila pokles prítomnosti kalcitu, v dôsledku tvorby nových kompozitov ako majoritnej formy Mg vo forme chlorarinitu, ktorý vzniká pri nižších

teplotách pyrolýzy a to pri 400 – 500 °C (Obr. 1B). Pri zisťovaní závislosti sorpčnej kapacity od počiatkovej koncentrácie sme zistili, že modifikovaná forma MgBC má 63-násobne vyššiu sorpčnú kapacitu.



Obr. 1 SEM-EDX analýza MgBC (A), XRD analýza MgBC (B), kinetika sorpcie As sorbentom MgBC (C) a rovnovážna sorpcia As sorbentom MgBC (D)

Optimálny čas kontaktu pre MgBC bol 24 hodín (Obr. 1C), čo korešponduje s výsledkami z iných prácí [2]. Experimentálne rovnovážne dáta sorpcie As z modelových roztokov sorbentom na báze MgBC boli efektívne opisateľné Sipsovou adsorpčnou izotermou (Obr. 1D). Sorpčná kapacita MgBC pre As je pH závislá v intervale 3-8 s 95% regeneračnou schopnosťou pri použití 0,1 mol/L NaOH. MgBC ako náplň do SPE kolónky pri prietoku 0,12 mL/s vykazoval retenciu As 35 ± 2 %.

Záver

Modifikovaný sorbent na báze MgBC má 63-násobne vyššiu sorpčnú kapacitu ako nemodifikovaný analóg pre As. Optimálne podmienky pre sorpciu As z modelového vodného roztoku sú pH v intervale 5-6 a kontaktný čas 24 hodín. V prípade regenerácie je efektívne využitie 0,1 mol/L NaOH ako desorpčného činidla. Sorbent na báze biouhlíka, ktorý bol predpyrolýzne modifikovaný MgCl_2 je vhodný ako náplň SPE kolónky.

PodĎakovanie

Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. SK-AT-20-0004 a Trnavskou univerzitou v Trnave s č. grantu TU 4/TU/2022.

Literatúra

- [1] Augusto, F.; Hantao, L. W.; Mogollón, N. G. S.; Braga, S. C. G. N. Trends in Anal. Chem

Environmentálna analýza spaľovania s obohateným vzduchom a recirkuláciou spalín v Braytnovom tepelnom obehu

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

Rastúci dopyt po výrobe energie, ktorý je stimulovaný rastúcim počtom obyvateľov na celom svete, však viedol k nadmernej závislosti od fosílnych palív hlavne ropy, zemného plynu a uhlia. Právě to, že fosílna palivá poháňajú naše hospodárstvo už desaťročia, ich rozsiahle využívanie vyvoláva vážne obavy, ale medzi tieto obavy patria najmä nepriaznivé vplyvy na životné prostredie, predovšetkým prispievajú ku globálnemu otepľovaniu prostredníctvom emisií skleníkových plynov a to najmä CO₂. Okrem toho nákladová náročnosť a nevyhnutné vyčerpanie zásob fosílnych palív zdôrazňujú naliehavosť prechodu na udržateľnejšie a ekologickejšie zdroje energie, ako je to uvedené v jednom z hlavných energetických cieľov európskeho parlamentu [1].

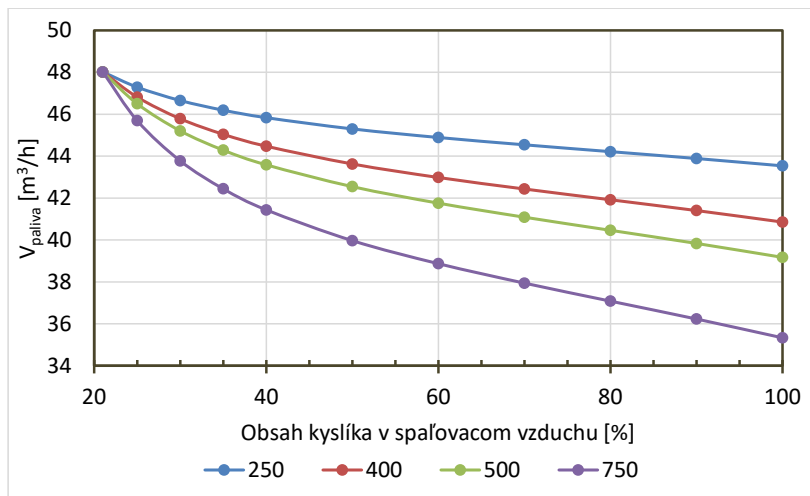
Je preto nevyhnutné, aby sme preskúmali a zaviedli účinné systémy úspory energie a využívali obnoviteľné zdroje energie, ktoré môžu buď doplniť, alebo v konečnom dôsledku nahradiť fosílna palivá. Preto zvažujeme kyslíkové spaľovanie ako jednu z možných technológií na zníženie emisií CO₂ a na poskytnutie konštrukčných možností pre budúce projekty modernizácie.

Oproti klasickému spaľovaniu pomocou oxy-spaľovania je možné znížiť spotrebu palív a súčasne aj emisie CO₂ pri zachovaní dostupného množstva tepelnej energie [2,3]. Súčasne pomocou oxy-spaľovania je možné dosiahnuť vyšších spaľovacích teplôt a ušetriť palivo a zároveň znížiť tvorbu zložiek emisií NO_x.

Experimentálna časť

Cieľom práce je posúdiť možnosť úspory paliva a zníženia emisií CO₂ a NO_x. Analyzované budú vybrané parametre oxy-spaľovania a jeho vplyv na vznik, zloženie spalín a ich emisivitu. Aký vplyv zmeny režimu spaľovania môže mať na iné parametre vybraného oxidačného procesu. Cieľom samotnej práce je analyzovať výsledok toho vplyvu. Súčasťou analýzy bude energetické a environmentálne hodnotenie procesov oxy-spaľovania v spaľovacej komore tepelného obehu. Pre vyhodnocovanie bude použitá metóda numerického modelovania s cieľom vytvoriť matematické modely, ktoré bude možné využiť pre hodnotenie aj iných podobných tepelných procesov.

Pri hodnotení technológie oxy-spaľovania, budú hlavné ohodnotené environmentálne parametre a ekonomické aspekty technológií oxy-spaľovania a recirkuláciou spalín.



Obr. 1 Závislosť úspory paliva od obsahu kyslíka v spaľovacom vzduchu pri 500kW pri recirkulácii suchých spalín [4]

Diskusia a záver

Na základe získaných výsledkov spaľovania s obohateným spaľovacím vzduchom a recirkuláciou spalín sa vyhodnotilo najmä množstvo ušetrených emisií a množstvo ušetreného paliva. Hodnotilo sa množstvo ušetrených emisií NO_x a taktiež aj závislosť vzniku emisií CO_2 na teoretický rok prevádzky.

V súvislosti so stúpajúcimi nákladmi na energiu sa skúmala praktickosť integrácie kyslíka do zavedených energetických systémov alebo technológií. Faktory, ako sú náklady na kyslík a náklady na použité palivo, je potrebné posudzovať ako kľúčové parametre pre ekonomické a environmentálne úvahy. Na záver sa budú hodnotiť integračné možnosti kyslíka oproti stechiometrickému spaľovaniu, ale ekonomická efektívnosť voči cene kyslíka ostáva otvoreným aspektom k diskusií práce.

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 KEGA 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] Baukal, CH.E. Combustion Handbook. CRC Press, John Zink company LLC, **2001** ISBN 978-0429128165
- [3] Jablonský, G.; Pástor, M.; Dzuriňák, M. Obohacovanie horľavej zmesi kyslíkom v praxi. **2015**, ISBN 978-80-553-2414-2
- [4] Prokopchuk, M.; Kizek, J. Využitie oxy spaľovania v energetických cykloch. **2023**

Využití tvorby iontových párů pro separaci barviv z vodných roztoků

Bc. Jonáš Malý, doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.

Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice II

jonas.maly@student.upce.cz

Úvod

Potřebu barvit nejrůznější materiály měli lidé již od pravěku. Nejprve byly k tomuto účelu používány látky čistě přírodního původu, později byly postupně nahrazovány syntetickými barvivy, které disponovaly lepšími vlastnostmi. Nejrozšířenější skupinu syntetických barviv tvoří azobarviva, které zauímají přibližně 60-70 % světové produkce a jejich roční výroba se v dnešní době odhaduje na 700 000 t [1]. Odhaduje se, že přibližně 10-15 % z tohoto množství se dostává do životního prostředí, zejména vodních toků, a to především při jejich výrobě a nedokonalé aplikaci. Kromě faktu, že některá z těchto barviv mohou být toxická či mutagenní, snižuje jejich přítomnost ve vodách intenzitu slunečního světla procházejícího vodním sloupcem, čímž dochází k ovlivnění fotosyntetických procesů [2]. Tento příspěvek se zabývá využitím iontové výměny v kombinaci s adsorpcí ke snížení obsahu vybraného azobarviva v modelovém roztoku odpadní vody. Iontové výměny bylo dosaženo s využitím iontové kapaliny, kterou byla kvartérní amoniová sůl benzalkonium chlorid (BKC), jejíž struktura je zobrazena na obrázku 1. Nadbytek iontové kapaliny, který by mohl být zdrojem sekundárního znečištění, byl z reakční směsi separován adsorpcí. Jako adsorbenty byly testovány tři cenově výhodné adsorbenty, mezi které patřila křemelina F60, uhlíkatý adsorbent biochar a jílovitý materiál bentonit. Cílem výzkumu bylo určit optimální kombinaci činidel a jejich množství tak, aby bylo dosaženo co nejvyšší účinnosti odstranění azobarviva a zároveň co nejnižšího sekundárního znečištění způsobeného nezreagovanou iontovou kapalinou.

Experimentální část

V rámci experimentální části byl sledován vliv násady BKC na účinnost odbarvení modelové odpadní vody a zároveň nárůst sekundárního znečištění způsobený nezreagovaným činidlem. Z tohoto důvodu byl k reakční směsi přidáván adsorbent, jehož účelem bylo zachytit nadbytečnou iontovou kapalinu.

Modelovou odpadní vodu tvořil vodný roztok azobarviva Saturnová hněď LB o koncentraci 1 g/l. Ke 100 ml tohoto roztoku bylo odměřeno testované množství 50% vodného roztoku BKC a adsorbentu. Směs byla míchána po stanovenou reakční dobu a následně filtrována přes filtrační papír. U filtrátu byla stanovena koncentrace barviva spektrofotometricky a chemická spotřeba kyslíku (CHSK) pomocí kyvetových testů značky Hach.

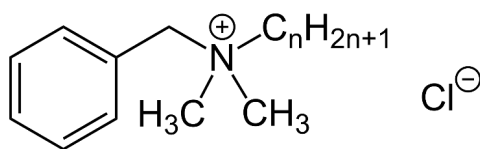
Výsledky a diskuze

Při použití samotné iontové kapaliny bylo v získaných filtrátech dosaženo účinnosti dekolorizace přes 99 %, s rostoucím množstvím dávkovaného činidla ovšem docházelo k nárůstu hodnot CHSK v důsledku přítomnosti nezreagované iontové kapaliny. Při použití křemeliny F60 nebyl zjištěn žádný účinek na zachycení iontové kapaliny, tento adsorbent je tedy pro testované

použití nevhodný. V případě aplikace biocharu byla zjištěna dobrá schopnost tohoto materiálu vázat BKC, ovšem jeho sorpční kapacita byla velmi rychle vyčerpána. Jílovitý materiál bentonit vázal přebytečnou iontovou kapalinu taktéž velmi účinně, jeho kapacita ovšem nebyla v celém rozsahu prováděných testů vyčerpána.

Závěr

Jako ideální se pro odstraňování vybraného azobarviva jeví kombinace iontové kapaliny benzalkonium chloridu a adsorbentu bentonitu, které už v malých dávkách dosahovaly účinnosti dekolorizace přes 99 % a jejich použití nezpůsobovalo sekundární znečištění. Výhodou obou činidel je i jejich relativně nízká cena, bentonit je zároveň materiál těžený na území České i Slovenské republiky.



$$n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$$

Obrázek 1 - Benzalkonium chlorid [3]

Zdroje

- [1] IBRAHIM, Salihu, et al. Mathematical Modelling of the Growth of Yeast *Candida tropicalis* TL- F1 on Azo Dyes. *Journal of Biochemistry, Microbiology and Biotechnology* [online]. **2021**, 9(1), 43-47 [cit. 2023-10-17]. Dostupné z: doi:10.54987/jobimb.v9i1.575
- [2] HERKOMMEROVÁ, Klára a Iva PICHOVÁ. Biodegradace textilních barviv v odpadních vodách pomocí lakas. *Chemické listy* [online]. **2017**, 111(12), 798-803 [cit. 2023- 10-17]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemickelisty/article/view/2823>
- [3] File: Benzalkonium chloride Structure V.1.svg. Wikimedia commons [online]. **2013** [cit. 2023-10-17]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File: Benzalkonium_chloride_Structure_V.1.svg

Vyhodnotenie sedimentácie kalu pri rôznej záťaži aeračného systému a porovnanie profilu rozpusteného kyslíka v aktivácii pred a po generálnej oprave

Lívia Švorcová

*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

Z literatúry a skúseností vieme, že mikrobublinový aeračný systém má najvyššiu účinnosť prestupu rozpusteného kyslíka do čistenej vody. Z tohto dôvodu bola na čistiarni odpadových vôd zrealizovaná generálna oprava aeračného systému výmenou aeračných platní. V tejto práci boli realizované merania prenosnou kyslíkovou sondou na zostavenie profilu rozpusteného kyslíka v celom objeme aeračnej nádrže a vyhodnotenie sedimentácie kalu pri rôznych zaťaženiach aeračného systému po generálnej oprave.

Experimentálna časť

Pred generálnou opravou aeračného systému boli na prevádzke realizované merania obsahu kyslíka v jednotlivých komorách aktivačnej nádrže. Pre zhotovenie profilu rozpusteného kyslíka po výmene prevzdušňovacích platní sme pomocou prenosnej kyslíkovej sondy zmerali obsah rozpusteného kyslíka v 5 hĺbkach v každej komore nádrže. Pred generálnou opravou bol systém nastavený na prevzdušňovanie v priemere 2,5 dúchadlami. Aby sme zabezpečili čo najrelevantnejšie dáta, snažili sme sa nastaviť približne rovnaké hodnoty koncentrácie kyslíka na meracích sondách v nádrži. Pri takto zadáných podmienkach si automat doreguloval počet dúchadiel potrebných na dosiahnutie nastaveného prevzdušnenia. Po výmene prevzdušňovacích platní bolo potrebné mať v chode iba 1,5 dúchadla, čo indikuje ušetrenie približne 40 % elektrickej energie. Z nameraných údajov sme potom vytvorili kyslíkový profil aktivačnej nádrže.

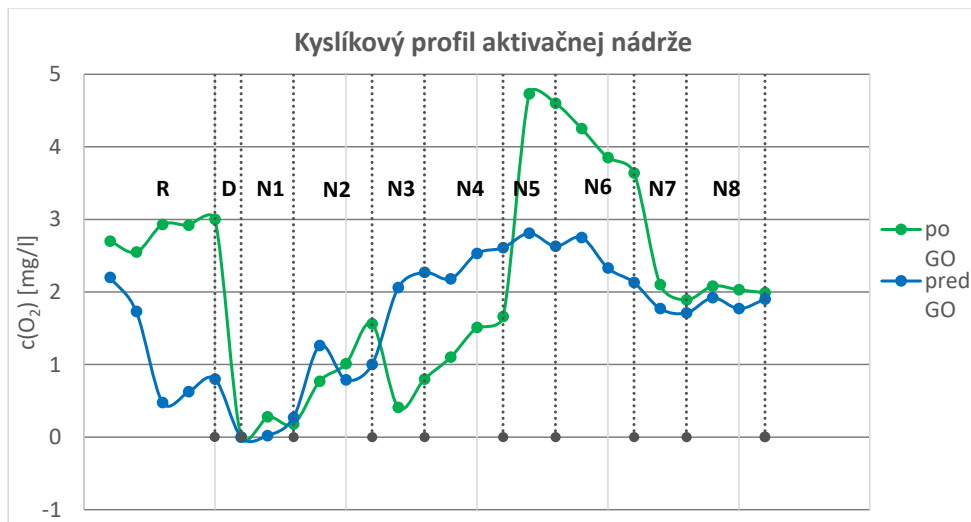
Pri meraní koncentrácie kyslíka sme odhalili chyby a nedostatočné množstvo meracích sond v systéme aktivácie. Jedna zo sond ukazovala rozdielne hodnoty ako prenosná kyslíková sonda a jedna sonda mala poruchu v prenose nameraných dát do riadiaceho systému vo velíne. To bol dôvod, prečo sme v niektorých komorách namerali vyššie koncentrácie kyslíka, ako boli pôvodne zadane a nepriblížili sme sa k hodnotám pred výmenou platní.

Dodávateľ aeračného systému odporúčal systém prevádzkovať so zaťažením aspoň 1,5 dúchadla. Tým sa mal zabezpečiť dostatočný vznos a rovnomerná distribúcia kalu v celom objeme prevzdušňovanej časti aktivačnej nádrže. Toto odporúčanie sme overovali pozorovaním sedimentácie kalu vo vybraných komorách aktivačnej nádrže. Na oboch koncoch komory sme odobrali 1 liter aktivačnej zmesi, ktorý sme nechali 30 minút sedimentovať v Imhoffovom kuželi. Aby sme zistili množstvo a distribúciu kalu v profile nádrže, odoberali sme vzorky v hĺbkach 1 až 5 metrov. Merali sme pri rôznom výkone dúchadiel od 0 po 2 dúchadla so 100 %-ne otvorenými regulačnými klapkami. Kontrolným prepočtom nameraných údajov zo sedimentácie na kalový

index bolo potvrdené, že kal spĺňal podmienku hodnoty kalového indexu v intervale od 80 do 120 ml/g celkovej sušiny kalu.

Výsledky a diskusia

Namerané údaje rozpusteného kyslíka vo všetkých komorách nádrže sme zobrazili a porovnali v Grafe 1. Prevzdušňovanie v nádrži bolo nastavené tak, aby hodnoty čo najviac kopirovali údaje pred generálnej opravy. Rozdiely v údajoch v komorách R a N3 až N6 boli spôsobené poruchami meracích sond. Tieto poruchy boli odhalené až pri meraní prenosnou kyslíkovou sondou.



Graf 1 Porovnanie kyslíkových profilov v aktivačnej nádrži

Záver

Aeračný systém na čistiarni odpadových vôd prešiel generálnou opravou, pri ktorej boli vymenené aeračné platne v aktivačnej nádrži. Táto generálna oprava zabezpečila prevzdušňovanie nitrifikačných komôr v aktivačnej nádrži mikrobublinovým aeračným systémom. Pre porovnanie profilu rozpusteného kyslíka v aktivačnej nádrži po generálnej oprave bolo potrebné priblížiť sa k nameraným údajom pred generálnej opravy.

Zistenie o rozdielnom obsahu kyslíka v niektorých komorách a na sondách je pre správne riadenie biologického stupňa prevádzky podstatné najmä z dôvodu prípravy na prechod z technológie predradenej denitrifikácie na technológiu simultánnej nitrifikácie a denitrifikácie, pri ktorej je dôležité dodržanie obsahu kyslíka v rozmedzí od 0,3 po 0,8 mg/l, čo by za aktuálnych podmienok nebolo možné zabezpečiť.

Dodávateľ aeračného systému odporučil systém prevádzkovať pod 1,5 dúchadla. Naše meranie potvrdilo, že tento počet dúchadiel je dostatočný, dokonca pri chode iba jedného dúchadla boli spozorované najlepšie vlastnosti kalu – netvoril na hladine hrubšiu vrstvu zbytnenia ani tenký biologický film, dobre sedimentoval a vytváral výrazné fázové rozhranie. Jeho distribúcia v profile nádrže bola rovnomerná, čo je žiadaný stav.

Studium toxicity cigaretových nedopalků

Bc. Martina Skalová, Ing. Jaroslava Kořínková, Dr., Mgr. Monika Roupčová

Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice II

martina.skalova@student.upce.cz

Úvod

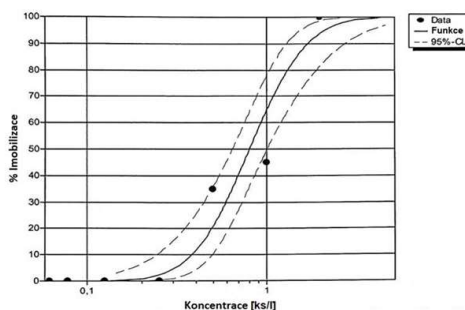
Spolu s jednorázovými plasty jsou cigaretové nedopalky (CN) nejvyhazovanějšími odpady vůbec [1]. Jejich littering přímo do životního prostředí je bohužel velmi častý. Vzhledem k jejich malému objemu a nízké hmotnosti se snadno šíří mezi složkami životního prostředí, ve velké míře i do řek a oceánů, kde se postupně rozkládají a uvolňují zachycené chemické látky (v cigaretovém kouři jich bylo detekováno 7000 [2]). Mechanickou destrukcí se z nedopalků uvolňují i mikroplasty pocházející z acetátových filtrů [3].

Experimentální část

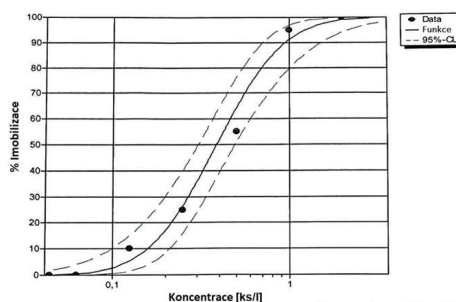
Experimentálně byl zkoumán negativní vliv výluhu z CN na vodní mikroorganismy. Byla provedena studie akutní toxicity výluhu CN podle standardní metodiky OECD pro vodní mikroorganismus *Daphnia magna* [4] ve spolupráci s Výzkumným ústavem organických syntéz v Rybitví. Výsledky tohoto experimentu byly zhodnoceny podle požadavků klasifikace REACH pro zařazení na seznam akutně ekotoxických látek. REACH stanovuje limitní hodnotu EC_{50} ve 48-hodinovém testu akutní toxicity pro vodní korýše na méně 0,1 mg/l [5].

Výsledky a diskuse

Dafnie byly sledovány celkem 48 hodin s kontrolou a odečtem dat (přepočítáním přeživších jedinců) i po 24 hodinách. Data byla zaznamenávána do tabulky a následně vyhodnocena specializovaným programem ToxRatPro Version 3.3.0. Ten spočítal hodnoty EC_{50} po 24 a 48 hodinách a současně i zobrazil data v grafické závislosti (Obrázek 1 a 2).



Obrázek 1: Závislost imobilizace dafnií na koncentraci CN pro data po 24 hodinách



Obrázek 2: Závislost imobilizace dafnií na koncentraci CN pro data po 48 hodinách

Záver

Byla zjištěna hodnota EC_{50} , která odpovídala hodnotě 0,81 nedopalku na 1 litr standardní vody pro 24 hodin a hodnotě 0,39 nedopalku pro 48-hodinový test. Přepočtem dat pomocí průměrné hmotnosti použitých nedopalků a porovnáním s požadavky pro zařazení do skupiny ekotoxických látek podle nařízení REACH bylo zjištěno, že podle platné legislativy nedopalky nelze zařadit na seznam akutně ekotoxických látek.

Literatura

- [1] SLAUGHTER, E., R. GERSBERG, K. WATANABE, J. RUDOLPH, C. STRANSKY a T. NOVOTNY. Toxicity of cigarette butts, and their chemical components, to marine and freshwater fish. *Tobacco Control* [online]. 2011, **20**(1), 25-29 [cit. 2023-05-16]. ISSN 0964-4563. Dostupné z: doi:10.1136/tc.2010.040170
- [2] RODGMAN, A. a T. PERFETTI. *The Chemical Components of Tobacco and Tobacco Smoke*. 1st. Florida, USA: CRC Press, 2008. ISBN 9781466515482.
- [3] BELZAGUI, Francisco, Valentina BUSCIO, Carmen GUTIÉRREZ-BOUZÁN a Mercedes VILASECA. Cigarette butts as a microfiber source with a microplastic level of concern. *Sci. Total Environ.* [online]. 2021, **762**(1) [cit. 2023-05-16]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.144165
- [4] *Test No. 202: Daphnia sp. Acute Immobilisation Test* [online]. 1st. Paris: OECD, 2004 [cit. 2023-05-16]. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2. ISBN 9789264069947. Dostupné z: doi:10.1787/9789264069947-en
- [5] 4.1.2: Kritéria klasifikace pro látky. In: *REACH Online* [online]. [cit. 2023-05-17]. Dostupné z: <https://reachonline.eu/clp/cs/priloha-i-4-4.1-4.1.2.html>

Zníženie pachovej a uhlíkovej stopy jestvujúcej priemyselnej prevádzky fytoremediáciou a sekvestráciou uhlíka

Bc. Sandra Androvičová, Ing. Alena Popovičová, PhD., Ing. Hana Hanuljaková

*Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, oddelenie environmentálneho inžinierstva,
FCHPT STU, Radlinského 9, 811 07 Bratislava*

xandrovicova@stuba.sk

Úvod

Znečistenie ovzdušia patrí v súčasnosti medzi najväčšie environmentálne riziká pre ľudské zdravie. Na znečistení ovzdušia sa podieľa vyše 200 látok ako napríklad komplexné zmesi suspendovaných tuhých častíc (PM), plyných látok (NH_3 , CO , CO_2 , O_3 , NO_x , SO_2) a prchavých organických látok (VOCs) [1]. Okrem toho, že spôsobujú ťažké zdravotné problémy, niektoré prchavé organické látky sa zaraďujú medzi pachové látky, ktoré môžu mať negatívny efekt na každodenný život obyvateľov žijúcich v blízkosti zdroja týchto látok [2].

Všetky doposiaľ vymenované látky vznikajú najmä počas spaľovacích a rozličných výrobných procesoch. Mnohé z nich sa zaraďujú medzi skleníkové plyny, ktoré sú primárnym faktorom zodpovedným za globálne otepľovanie. Až 81 % z celkových 51 miliárd ton vypustených skleníkových plynov tvorí oxid uhličitý (CO_2) [3]. Preto je hľadanie efektívneho riešenia na odstránenie CO_2 z atmosféry naliehavou výzvou. Bolo vyvinutých niekoľko technológií na odstránenie znečisťujúcich látok z ovzdušia, avšak väčšina z nich je buď ešte v štádiu vývoja alebo je finančne veľmi nákladná. Čoraz viac nádeje sa preto vkladá do nákladovo efektívnejších biotechnologických a biologických metód ako sú fytoremediácia a sekvestrácia.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti práce bol hodnotený potenciál rastlín na zmiernenie znečistenia ovzdušia pachovými látkami a CO_2 , vyprodukovanými činnosťou priemyselnej prevádzky zaoberajúcou sa výrobou a lakovaním medených káblov. Počas experimentu bola stanovená hmotnostná koncentrácia celkového organického uhlíka (TOC) a prepočítaná na prchavé organické zlúčeniny (VOC) - konkrétne na pachové markery, ktorými boli etylbenzén, xylén, krezol a fenol. Následne bola posúdená sila týchto pachových látok pomocou indexu zápachu (OI). Na základe tohto indexu bolo možné porovnať koncentráciu zápachajúcich VOC s vnímanou silou pachu.

V ďalšej časti práce bola na základe faktorov a alometrických rovníc vypočítaná sekvestračná schopnosť rastlín a stromov, ktoré boli navrhnuté pre fytoremediáciu vybraných VOC.

Výsledky a diskusia

Priemerný hmotnostný tok TOC bol $18,4 \text{ mg/m}^3$, ktorý bol prepočítaný na VOC pomocou zmesného koeficientu k pachovým markerom, ktorého hodnota vyšla na 0,7726. Koncentrácia VOC je $23,8 \text{ mg/m}^3$. V tabuľke 1 sú predpokladané hodnoty koncentrácie jednotlivých zlúčenín tvoriacich VOC v ppm a mg/m^3 podľa ich zastúpenia v používaných lakoch. V tabuľke 2 sa nachádzajú prahové hodnoty zápachu týchto VOC a vypočítané indexy zápachu [2].

Tabuľka 1 - Koncentrácie jednotlivých VOC v odpadovom plyne

VOC	ppm	mg/m ³
Etylbenzén	0,027	0,119
Xylén	0,203	0,881
Krezol	0,995	4,403
Fenol	1,762	6,783

Tabuľka 2 - Prahy a indexy zápachu

VOC	Prah zápachu	Index zápachu
	ppm	ppm
Krezol	0,26	5,828
Etylbenzén	0,09	-5,229
Xylén	0,05	6,085
Fenol	0,0045	25,928

Hodnoty indexov zápachu krezolu, xylénu a fenolu sú vyššie ako 0, z toho vyplýva, že zápach spôsobený týmito VOC je vnímateľný, naopak, hodnota indexu zápachu etylbenzénu je záporná, to znamená, že jej koncentrácia v odpadovom plyne nie je dosť vysoká na to, aby spôsobila nepríjemný čuchový vnem.

Z analýzy informačných zdrojov vyplýva, že najvhodnejšie stromy na fytozemediáciu VOC, ktoré sú schopné prežiť aj v našich klimatických podmienkach sú: dub letný, agát biely, lipa malolistá, jaseň štíhly a borovica lesná. Z bylín sú to: bôbovité rastliny, garázia lesklá, rozchodník a perovec.

Na základe výpočtov sekvestrovaného množstva uhlíka rastlinami navrhnutými pre fytozemediáciu VOC z vonkajšieho prostredia, majú najlepšie schopnosti sekvestrácie uhlíka zo stromov borovica lesná a z bylín perovec [4], [5].

Záver

Hlavným cieľom práce bolo nájsť vhodné rastliny na fytozemediáciu VOC emitovaných priemyselnou prevádzkou a vypočítať ich sekvestračnú kapacitu uhlíka.

Existuje niekoľko metód fytozemediácie a sekvestrácie, kým niektoré z nich sú pokročilejšie, iné majú množstvo limitácií. Napriek početným zlepšeniam, fytozemediácia a sekvestrácia zeleňou stále nezabezpečuje 100 % účinnosť v úplnom odstránení znečisťujúcich látok z prostredia. Preto treba poznamenať, že najúčinnnejším spôsobom zlepšenia kvality ovzdušia je predchádzanie emisiám znečisťujúcich látok.

Literatúra

- [1] Sicard, P.; Agathokleous, E.; Araminien, V.; Carrari, E.; Hoshika, Y.; De Marco, A.; Paoletti, E. *Environ Pollut.* **2018**, 243, 163-176.
- [2] Hu, R.; Liu, G.; Zhang, H.; Xue, H. *Journal of Cleaner Production* **2019**, 246, 119075.
- [3] Krzywanski, J.; Ashraf, W.M.; Czakiert, T.; Sosnowski, M.; Grabowska, K.; Zylka, A.; Kulakowska, A.; Skrobek, D.; Mistal, S.; Gao, Y. *Energies* **2022**, 15, 1683.
- [4] Subramanian, M.; Rajarajan, P. *Gis Science Journal* **2022**, 9, 2131-2148.
- [5] Deng, L.; Yuan, H.; Xie, J.; Ge, L.; Chen, Y. *Resources, Conservation and Recycling* **2022**, 184, 106431.

Úprava špecifických odpadových vôd pomocou pokročilých oxidačných procesov

Peter Skonc, Zuzana Imreová

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

skoncp@gmail.com

Úvod

V posledných rokoch narastá produkcia priemyselných odpadových vôd, ktoré obsahujú rôzne mikropolutanty (umelé farbivá, drogy, lieky, ťažké kovy a pod.). Tieto látky donedávna neboli bežnou súčasťou týchto vôd, a preto pri ich čistení na ČOV nemusia byť bežne používané metódy čistenia dostačujúce. V súčasnosti sa pri procese čistenia takýchto vôd využívajú rôzne pokročilé oxidačné procesy. V tejto práci sme pozornosť upriamili na jeden z nich, Fentonovu reakciu, konkrétne na jej účinky na odfarbenie vzorky a degradáciu/odstraňovanie neznámych organických látok v nej obsiahnutých.

Experimentálna časť

Hlavným cieľom práce bolo testovanie vybraného pokročilého oxidačného procesu pre odstránenie organického znečistenia s predpokladom eliminácie výrazného zafarbenia špecifickej priemyselnej odpadovej vody. V prvom kroku bola zvolená Fentonova reakcia, ktorá vďaka produkcii hydroxylových radikálov predstavuje účinnú metódu. Nasledovalo vyhodnotenie účinnosti odstraňovania/degradácie organických zlúčenín, resp. zafarbenia vzorky, podľa ktorého sme zvolili druhý krok - využitie procesu koagulácie s predpokladom prípadného dočistenia odpadovej vody tak, aby bolo možné jej následné vypúšťanie do procesu čistenia odpadových vôd. Organické znečistenie je zhrnuté parametrom $CHSK_C$, a zafarbenie z pohľadu intenzity predstavuje absorbancia.

Prvým krokom bolo zmeranie UV a VIS spektier analyzovanej vzorky priemyselnej odpadovej vody pri širokom rozsahu riedení, aby bolo možné získať maximálne vlnové dĺžky, pri ktorých boli realizované aj merania pre elimináciu sfarbenia. Následne boli vykonané merania absorbancii pri týchto konkrétnych vlnových dĺžkach pre všetky testované riedenia. V ďalšom kroku sme zostrojili kalibračnú krivku pre parameter $CHSK_C$, aby bolo možné vyhodnotiť výsledky účinnosti degradácie resp. odstraňovania organických látok po Fentonovej reakcii.

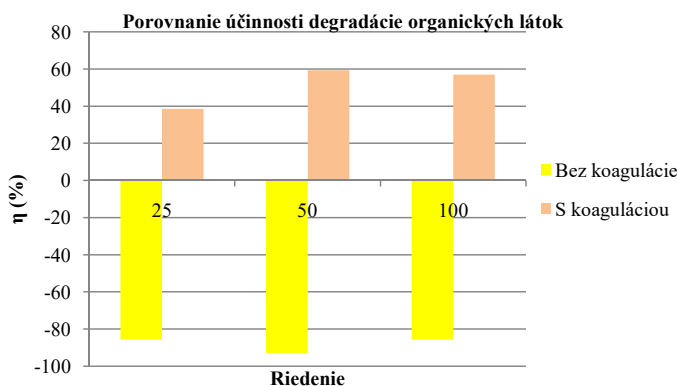
Výsledky a diskusia

Z tabuľky 1 vyplýva, že dochádza k čiastočnej degradácii organických látok pomocou Fentonovej reakcie prebiehajúcej 30 minút, avšak výraznejší pokles organických látok je zaznamenaný práve využitím sekundárne pridaného procesu koagulácie. Pre odstránenie zafarbenia pridaním druhého stupňa to zásadný vplyv nemalo, pričom je potrebné zdôrazniť, že nižšie odstránenie zafarbenia môže súvisieť aj so samotným koagulačným činidlom, ktoré potenciálne vnáša chybu merania svojím vlastným zafarbením. Z hľadiska odfarbenia vzorky iba po Fentonovej reakcii pozorujeme výrazne odlišné hodnoty absorbancií pri tých istých riedeniach, čo svedčí o poklese zafarbenia odpadovej vody. Pre príklad vzorka s riedením 100 má po experimente

hodnotu absorbancie na úrovni 500-krát riedenej vzorky, ktorá však nebola podrobená experimentu s Fentonovou reakciou.

Tabuľka 1: Porovnanie výsledkov Fentonovej reakcie bez a s využitím koagulácie

	c CHSK _{Cr} po deštručných testoch (mg/L)	A ₃₈₂
R 25	23108,1	0,195
R 25+Koagulácia	7229,7	0,163
R 50	2952,7	0,069
R 50+Koagulácia	1195,9	0,053
R 100	1391,9	0,041
R 100+Koagulácia	564,2	0,029



Obr. 1 Graf účinnosti degradácie org. látok

Z tohto grafu na obr. 1 vyplýva, že po Fentonovej reakcii dochádzalo k nárastu parametra CHSK_{Cr}. Tento jav je možné vysvetliť, tým že sa zložitejšie organické látky degradovali na zlúčeniny s jednoduchšou štruktúrou, ktoré bolo možné stanoviť pomocou CHSK_{Cr}. Po využití procesu koagulácie už však dochádzalo k zníženiu parametra CHSK_{Cr}. Účinnosť degradácie org. látok sa po koagulácii pohybovala okolo 60-tich %, čo je dobrý predpoklad pre kombináciu týchto procesov v budúcich experimentoch s touto priemyselnou odpadovou vodou.

Záver

Výsledky, ktoré sme získali z experimentov môžu byť vhodným štartovacím bodom v prípadnom ďalšom skúmaní účinku týchto procesov na vzorku. V budúcich experimentoch by bolo vhodné testovať aj iné modifikácie Fentonovej reakcie, ktoré by mohli byť účinnejšie a potrebná by bola aj podrobnejšia analýza vzorky OV. Z výsledkov ešte vyplýva, že použitie koagulácie sa javí ako vhodná voľba sekundárneho procesu po Fentonovej reakcii a prípadná buduca optimalizácia tohto dvojkrokového procesu môže mať potenciálne využitie pri úprave podobných typov odpadových vôd pred ich vypustením do procesu čistenia odpadových vôd.

Literatúra

[1] Bodík I. a kol. Laboratórium odboru II – environmentálne technológie. Slovenská chemická knižnica FCHPT STU, Bratislava, 2016.

Degradácia ropných látok v ozonizačnom reaktore s fluidizovanou vrstvou

Patrícia Guľašová, Nikola Šoltýsová, Ján Derco

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

xgulasova@stuba.sk

Úvod

Prítomnosť ropných látok vo vode ohrozuje vodné hospodárstvo a predstavuje to problém v oblasti ochrany životného prostredia. Ich prítomnosť v odpadových vodách je častým znečisťujúcim faktorom a vedie k vážnym environmentálnym problémom. Najčastejším zdrojom kontaminácie pôdy a vody týmito látkami sú úniky z ropných zásobníkov, čistenie ropných zásobníkov či splach z cestných komunikácií [1-3]. Tieto látky môžu byť odstránené z pôdy a podzemných vôd niekoľkými spôsobmi, ako je napríklad odvetrávanie pôdy, oxidáciou alebo bioremediáciou. V dnešnej dobe sa na oxidáciu využívajú modernejšie techniky ako napríklad ozonizácia [4]. Predkladaná práca sa zameriava na možnosť degradácie ropných látok práve ozonizáciou. Cieľom bolo aj optimalizovať podmienky ozonizačného procesu na spracovanie ropných látok [5].

Experimentálna časť

Ozonizačné experimenty boli uskutočnené v reaktore s fluidizovanou vrstvou [6]. Na optimalizovanie podmienok ozonizačného reaktora boli menené parametre ako výkon generátora ozónu, rýchlosť prietoku kyslíka a analyzovali sa výsledky koncentrácie nasýtenia ozónom. Vhodné podmienky na ozonizáciu boli také, pri ktorých sa dosiahla najvyššia saturačná koncentrácia ozónu.

Sledované boli konkrétne dva procesy degradácie ropných látok: jednoduchá ozonizácia a katalyzovaná ozonizácia. Ako katalyzátor bol použitý zeolit modifikovaný železom. Degradácia bola aplikovaná na modelový roztok motorového oleja.

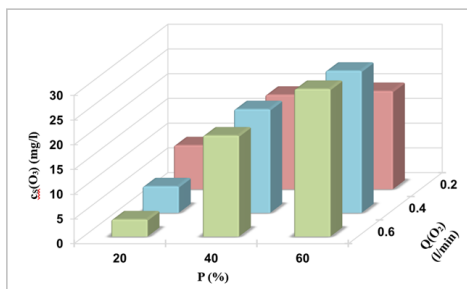
Respirometrické merania s aktivovaným kalom boli uskutočnené na posúdenie okamžitej biodegradácie. Porovnávali sa respiračné rýchlosti na určenie vhodnejšieho typu ozonizácie, po ktorej vznikajú ľahšie biologicky rozložiteľné látky. Okrem toho boli aplikované aj kinetické modely podľa Monoda, Haldaneho a Aiba na opis respirometrických meraní [7].

Výsledky a diskusia

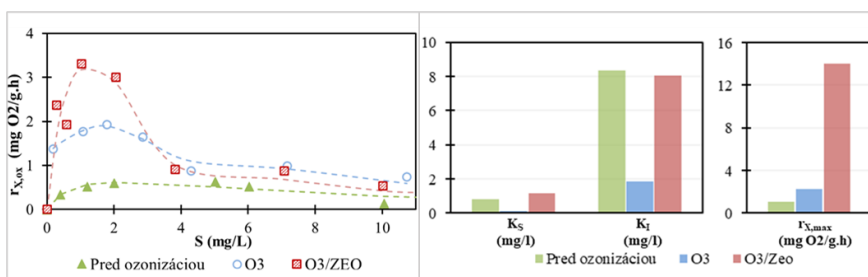
Experimentálnymi meraniami sa zistilo, že najvyššia saturačná koncentrácia nasýtenia ozónom bola dosiahnutá pri 60% výkonu generátora ozónu a prietoku kyslíka pri 0,4 l/min (Obr. 1). Pri týchto podmienkach boli uskutočnené degradačné procesy ropných látok.

Výsledky respirometrických meraní ukázali výrazné zlepšenie okamžitej biodegradácie motorového oleja po procese ozonizácie. Na základe hodnoty koeficienta korelácie je najvhodnejší model podľa Aiba. Porovnaním respiračných rýchlostí sa zistilo, že katalyzovanou ozonizáciou

dochádza k tvorbe degradačných produktov, ktoré sú rýchlejšie biologicky rozložiteľné a majú nižší inhibičný vplyv na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu (Obr. 2).



Obr. 1 Závislosť saturačnej koncentrácie od výkonu generátora ozónu a prietoku kyslíka.



Obr. 2 Grafické zhodnotenie respirometrických meraní.

Záver

Výsledky práce podporujú význam reaktorov s fluidizovanou vrstvou. Prítomnosťou fluidného lôžka, ktoré tvoril železom modifikovaný zeolit, v reaktore prebieha nie len katalyzovaná ale aj adsorpčná ozonizácia. Touto ozonizáciou vznikajú také degradačné produkty, ktoré sú lepšie pre ďalšie biologické spracovanie.

Literatúra

- [1] Wiszniowski, J.; Ziemińska, A.; Ciesielski, S. Removal of Petroleum Pollutants and Monitoring of Bacterial Community Structure in a Membrane Bioreactor. *Chemosphere* **2011**, 83 (1), 49–56.
- [2] Nawrocki J.; Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, **2010**, 27-42.
- [3] Aryal, M.; Ljakopolou – Kyriakides, M. Phenol Degradation in Aqueous Solutions by *Pseudomonas* sp. Isolated from Contaminated Soil of Mining Industry. In *Journal of Water Sustainability*, **2015**, 5 (2), p. 45-37.
- [4] Derco, J.; Koman, M. *Ozone in Nature and Practice*; 2018.
- [5] Derco, J.; et al. Dynamic modelling of activated sludge process II. Linearized kinetic models. In *Chemical papers*, **1989**, Vol. 44, no. 5, p. 659-668
- [6] Šoltýsová, N.; Molovčák, A.; Derco, J. Štúdium ozonizačných reaktorov na degradáciu ropných látok v odpadových vodách. In: *Odpadové vody 2022*, **2022**, s. 130-135.
- [7] Agarry, S. E.; Solomon, B. O. Kinetics of Batch Microbial Degradation of Phenols by Indigenous *Pseudomonas* Fluorescence. In *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 5 (2), 223–232.

CHARAKTERIZACE PRVKŮ V PM₁ A PM₁₀ AEROSOLU V BRNĚ

Hana Hlaváčková^{1,2}, Hana Cigánková², Pavel Mikuška², Jitka Hegrová³

¹*Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Chemie a technologie ochrany životního prostředí, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká Republika, xchlavackovah@vutbr.cz*

²*Oddělení analytické chemie životního prostředí, Ústav analytické chemie Akademie věd České Republiky, v. v. i., Veveří 97, 602 00 Brno, Česká Republika*

³*Centrum dopravního výzkumu, v. v. i., Divize dopravní infrastruktury a životního prostředí, Líšeňská 2657, 636 00 Brno, Česká Republika*

xchlavackovah@vutbr.cz, hlavackova@iach.cz

Klíčová slova: městský aerosol, oxidativní potenciál, kyselina askorbová

Úvod

Znečištění ovzduší je jedním z vážných globálních ekologických problémů. Atmosférický aerosol je známý jako zdroj řady zdravotních následků. Prvky představují důležitou kategorii znečišťujících látek, kterým je věnována pozornost. Mají velký potenciál být vázány na atmosférické částice a následně se vdechnutím aerosolů dostávat do lidského těla, což má za následek mnoho zdravotních komplikací (respirační onemocnění, rakovina plic, astma, kardiovaskulární potíže). Prvky se do ovzduší uvolňují z přírodních i antropogenních zdrojů (doprava, průmysl). Pro pochopení vlivu prvků na životní prostředí a na lidské zdraví je nezbytné studium jejich koncentrace v ovzduší (Li a kol., 2013).

Experimentální část

Aerosolové částice frakce PM₁ a PM₁₀ byly souběžně vzorkovány na velkoobjemové vzorkovače DHA-80 a DHA-77 (Digitel, průtok vzduchu 30 m³/h). Vzorky byly odebírány ve 48 hodinových intervalech po dobu 4 týdnů v zimním období (6.2.-6.3.2023) a v letním období (12.7.-9.8.2023) v Brně. Vzorkování probíhalo na nitrocelulózové filtry (průměr 150 mm, porozita 3 µm, Sartorius).

Hmotnostní koncentrace aerosolu byla stanovena gravimetrickou metodou rozdílu hmotností filtrů před a po odběru aerosolu.

Navzorkované filtry s aerosolem byly pak rozstříhány na čtvrtiny. První čtvrtina filtru byla rozložena v kyselině dusičné pomocí mikrovlnného rozkladu (UltraWAVE, Milestone). Rozložený filtr byl použit na analýzu celkového obsahu jednotlivých prvků využitím ICP-MS s trojitým kvadрупólem (ICP-MS 8800, Agilent).

Pomocí standardních roztoků prvků byl proměřen vliv prvků na oxidativní potenciál, který byl měřen oxidací kyseliny askorbové (AA). Standard vybraného prvku byl inkubován při 37 °C s kyselinou askorbovou o koncentraci 10 mM v časovém rozmezí 5–35 min. V předem stanovený čas byl vzorek spektrofotometricky proměřen využitím UV-VIS spektrofotometru (DU 520, Beckman) při vlnové délce 265 nm.

Výsledky a záver

Průměrné hodnoty hmotnostních koncentrací pro frakci PM₁ 16,38 µg/m³ a pro frakci PM₁₀ 28,33 µg/m³ v zimním období byly dvakrát vyšší než v období letním. V letním období byly průměrné hmotnostní koncentrace frakce PM₁ 8,04 µg/m³ a pro frakci PM₁₀ 14,16 µg/m³.

Frakce PM₁ a PM₁₀ městského aerosolu byly podrobeny analýze na obsah 21 prvků (Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Al, Sn, Pb, As, Sb, Se). Většinou byla koncentrace prvků v zimním období vyšší než v letním období. Chemické složení aerosolů je závislé na meteorologických podmínkách a na zdrojích znečišťujících ovzduší, proto je jeho složení proměnlivé.

Úbytek kyseliny askorbové byl změřen v simulované tekutině plicních sklípků (Simulated alveoli fluid, SAF) pro standardy kationtů 8 kovů (Cu, Ni, Fe, Pb, Zn, Sr, V, Cr). Z výše uvedených proměřených kovů způsobují nejvyšší úbytek kyseliny askorbové Cu, Pb a Fe a nejnižší úbytek kyseliny askorbové byl u Cr a V.

Poděkování

Tato práce byla podporována grantem FCH-S-23-8297 Aplikovaná environmentální chemie a technologie.

Literatura

- [1] Charrier, J. G.; Anastasio, C. On Dithiothreitol (DTT) as a Measure of Oxidative Potential for Ambient Particles: Evidence for the Importance of Soluble Transition Metals. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2012**, 12 (19), 9321–9333. <https://doi.org/10.5194/acp-12-9321-2012>.
- [2] Mitra, S.; Chakraborty, A. J.; Tareq, A. M.; Emran, T. B.; Nainu, F.; Khusró, A.; Idris, A. M.; Khandaker, M. U.; Osman, H.; Alhumaydhi, F. A.; Simal-Gandara, J. Impact of Heavy Metals on the Environment and Human Health: Novel Therapeutic Insights to Counter the Toxicity. *Journal of King Saud University - Science* **2022**, 34 (3), 101865. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>.
- [3] Li, H.; Qian, X.; Wang, Q. Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter: A Comprehensive Understanding Is Needed for Monitoring and Risk Mitigation. *Environmental Science & Technology* **2013**, 47 (23), 13210–13211. <https://doi.org/10.1021/es404751a>.

The treatment effect of a chemical coagulation process in a South European brewery's wastewater: Organic and nutrient removal

Ing. Július Telek

Brno university of technology, Antonínská 548/1, 601 90 Brno

telekjulius@gmail.com

Aim

This study aimed to test the efficiency of the coagulation of brewery wastewater located in Southern Europe. This study can be divided into two stages. Firstly, laboratory JAR tests were performed when we chose the most suitable coagulant, PAC.

After this, laboratory tests are performed directly on site. On a small scale, a pilot-scale unit is a fully-equipped technology that acts like the chemical pre-treatment, pH adjustment, dosing of coagulant, and dissolved air flotation unit with the chemical sludge that has been collected.

The South European brewery is situated in a city that has approximately 850.000 inhabitants and massive industry. The wastewater treatment plant (WWTP) treats water from the inhabitants and industrial water from the mentioned brewery. The main problem with this WWTP is that there is no modern technology to process wastewater with higher concentrations, especially phosphorus, because the treatment plant has no installed luxury uptake process for the removal of P_{tot} [1-4]. The reconstruction of the WWTP will begin in the coming years, which will include intensification of phosphorus removal and also nitrification, denitrification, and the installation of a new secondary settlement tank. The brewery needs to reduce the concentration of P_{tot} and COD [5-7].

Effect of chemical pre-treatment during the testing period based on brewery wastewater

The main goal of this study was to show the effectiveness of chemical pre-treatment and sludge separation using a compressed air flotation device in removing inorganic as well as organic contaminants from brewery wastewater during a 30-day experimental period. The complex process can be conceptually separated into three separate phases: neutralization, coagulation/flocculation, and sludge separation. Further investigation was done to evaluate the effectiveness of reducing the waste water parameters of chemical oxygen demand (COD) and total phosphorus (P_{tot}). A planned process was implemented throughout the testing phase to demonstrate the capability of the test unit in generating purified water which complies with the specified standards.

Conclusion – summary

Previous studies showed that the wastewater coming from breweries has a significant concentration of organic matter, making it very susceptible to biodegradation. Biological treatment systems have demonstrated efficacy in effectively purifying this specific kind of wastewater. The main goal of the study was to examine the chemical pre-treatment of wastewater coming from a brewery located in Southern Europe. Laboratory conditions showed excellent results in terms of pollutant removal efficiency, especially with respect to statistics such as COD, BOD, P_{tot} , and TSS. The optimization of the selection and dosage of coagulation and flocculation agents was carried out in laboratory experiments.

The primary goal was to demonstrate the effectiveness of these efficiencies through a 30-day pilot-scale test conducted at the source of effluent.

Chemical pre-treatment employing chemicals such as sodium hydroxide (NaOH), hydrochloric acid (HCl), polyaluminum chloride (PAC) as a coagulation agent, and a flocculant was employed during the testing phase. The chemical reaction proceeded inside a tube mixer; wherein ideal turbulence conditions were specifically created. Throughout the testing phase, the operating parameters were carefully recorded, hence enabling the optimization of the process. As a result of significant variations in the beer production process, a pilot unit was also detected. The dosage of sodium hydroxide or hydrochloric acid was adjusted frequently based on the current pH value, while the dosage of the coagulation agent was modified in response to the current colour of the incoming water. The mean dosage of coagulant applied during the pilot study was 689 mL per L of wastewater, representing an increase of 189 mL compared to the dosage found in laboratory conditions.

Based on the obtained results, it can be deduced that the laboratory settings produced an efficiency of 32% in reducing BOD, whereas during testing, the efficiency reached 36%. Moreover, a decrease of the chemical oxygen demand (COD) parameter by 30 % was observed in laboratory conditions, while a reduction of 28% was found during testing. The final important parameter during monitoring is marked as P_{tot} . A laboratory setup achieved an efficiency of 90%, whereas the following pilot test demonstrated a decrease in this parameter of up to 95%. Based on the obtained data, it can be inferred that the efficiencies observed during the laboratory conditions are comparable to those observed during the pilot-scale investigation. The reduction seen in the P_{tot} parameter was more important, which can be related to the use of a higher dosage of the coagulation agent during the experiment as opposed to the conditions frequently observed in a laboratory.

References

- [1] Siphesihle Mangena Khumalo; Babatunde Femi Bakare; Emmanuel Kweinor Tetteh; Sudesh Rathilal. Application of Response Surface Methodology on Brewery Wastewater Treatment Using Chitosan as a Coagulant. *Water* 2023, 15 (6), 1176–1176. <https://doi.org/10.3390/w15061176>.
- [2] Mwewa, B.; Stopić, S.; Ndlovu, S.; Simate, G. S.; Xakalashe, B.; Friedrich, B. Synthesis of Poly-Alumino-Ferric Sulphate Coagulant from Acid Mine Drainage by Precipitation. *Metals* 2019, 9 (11), 1166. <https://doi.org/10.3390/met9111166>.
- [3] Khaya Pearlman Shabangu; Babatunde Femi Bakare; Bwapwa, J. K. The Treatment Effect of Chemical Coagulation Process in South African Brewery Wastewater: Comparison of Polyamine and Aluminum-Chlorohydrate Coagulants. *Water* 2022, 14 (16), 2495–2495. <https://doi.org/10.3390/w14162495>.
- [4] Gabriela Pereira Roveroto; Jéssica Cristine Teles; Guilherme Araújo Vuitik; Batista, S.; Ana Cláudia Barana. Craft Brewery Wastewater Treatment: A Fixed-Bed Single-Batch Reactor with Intermittent Aeration to Remove COD and TN. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 2021, 64 (spe). <https://doi.org/10.1590/1678-4324-75years-2021200613>.
- [5] Aigboje, E. O. Effect of the Production Processed Effluence on the Environment: A Case Study of a Typical Brewery Industry in Nigeria. *Journal of Advances in Science and Engineering* 2022, 7 (1), 9–17. <https://doi.org/10.37121/jase.v7i1.194>.
- [6] Wagner, T. V.; Rempe, F.; Hoek, M.; Schuman, E.; Alette Langenhoff. Key Constructed Wetland Design Features for Maximized Micropollutant Removal from Treated Municipal Wastewater: A Literature Study Based on 16 Indicator Micropollutants. *Water Research* 2023, 244, 120534–120534. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120534>.
- [7] Reif, D.; Weisz, L.; Kobsik, K.; Schaar, H.; Ernis Saracevic; Krampe, J.; Kreuzinger, N. Adsorption/Precipitation Prototype Agent for Simultaneous Removal of Phosphorus and Organic Micropollutants from Wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2023, 11 (3), 110117–110117. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110117>.

Fyzikálna chémia a chemická fyzika

Stanovenie účinného prierezu dvojfotónovej absorpcie metódou Z-scan.

Dominik Sarvaš¹, Eva Noskovičová^{1,2}, Dušan Lorenc²

¹*Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Ilkovičova 6, 845 12, Bratislava*

²*Medzinárodné laserové centrum, CVTI, Ilkovičova 3, 841 03, Bratislava*

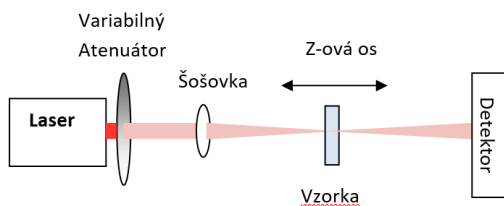
sarvas6@uniba.sk

Úvod

V súčasnosti je štúdiu nelineárnych optických javov venované značné úsilie, nielen v teoretickej, ale hlavne v aplikačnej rovine. Materiály vykazujúce tieto vlastnosti majú široký potenciál použitia v mnohých oblastiach. V práci sa zameriavame na štúdium dvojfotónovej absorpcie a stanovenie jej účinného prierezu σ_2 metódou Z-scan, pre fluorescenčné farbivo Rodamín B (RhB), ktorého nelineárno-optické vlastnosti sú v literatúre dobre popísané [1]. Hlavným cieľom tejto práce je optimalizácia podmienok merania tak, aby bolo možné túto techniku spoľahlivo použiť na stanovenie účinných prierezov dvojfotónovej absorpcie organických látok, ktoré môžu byť vhodnými kandidátmi na vývoj niektorých špecifických nelineárno-optických aplikácií.

Experimentálna časť

Meranie σ_2 metódou Z-scan (**Obr.1**) vyžaduje použitie intenzívneho laserového žiarenia. Na jeho generovanie bol použitý Ti-zafírový femtosekundový laser s vlnovou dĺžkou 800 nm, s dĺžkou impulzu 500 ps, opakovacou frekvenciou 1,5 kHz a s preladiteľným výkonom. V experimente sme sa zamerali na sledovanie vplyvu výkonu laserového žiarenia a koncentrácie RhB na hodnoty σ_2 . Závislosť Z-scanu signálu od výkonu bola meraná v rozsahu 13-20,5 mW pre vzorku RhB v MeOH s koncentráciou 10^{-2} M. Pre sledovanie vplyvu koncentrácie bola pripravená séria roztokov RhB v MeOH s koncentráciou $3 \cdot 10^{-3}$ - $9 \cdot 10^{-3}$ M. Meranie prebiehalo pri konštantnom výkone 20,5 mW.



Obr. 1 Schéma Z-scan.

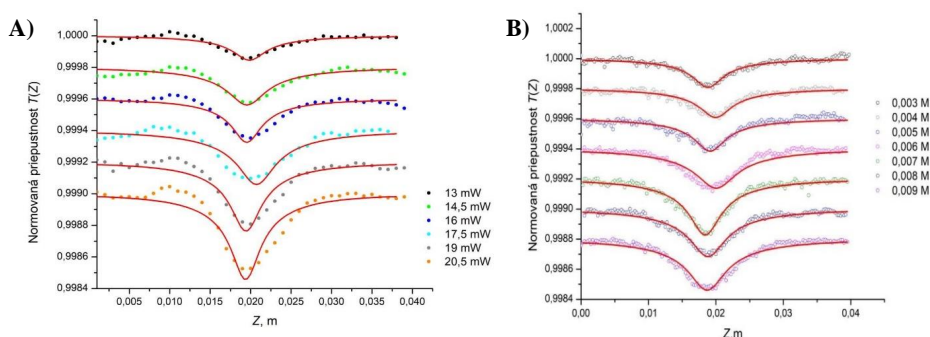
Výsledky a diskusia

Krivky dvojfotónovej absorpcie získané technikou Z-scan (**Obr.2**) majú charakteristický nelineárny priebeh, ktorý je určený tzv. Rayleighovou vzdialenosťou z_0 . S narastajúcim výkonom

laserového žiarenia sa pozoroval postupný pokles minima píku, ktorý vysvetľujeme zvyšovaním procesu dvojfotónovej absorpcie. V prípade zvyšujúcej sa koncentrácie RhB v MeOH bol trend opačný, avšak menej výrazný. Namerané závislosti boli vyhodnotené nelineárnou funkciou [1] a zo získaného fitovaného parametra $\Delta\Psi_0$ sa stanovil účinný prierez dvojfotónovej absorpcie σ_2 (1), kde $x = z/z_0$, $\Delta\Psi_0$ je zmena normovanej priepustnosti v minime, β je absorpčný koeficient dvojfotónovej absorpcie, I_0 je intenzita laserového žiarenia v hrdle zväzku, L je optická dráha lúča, λ je vlnová dĺžka laserového žiarenia, N je koncentrácia, h je Planckova konštanta a c je rýchlosť svetla.

$$T(x) = 1 - \frac{2(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Psi_0, \quad \beta = \frac{2\Delta\Psi_0}{I_0 L}, \quad \sigma_2 = \frac{\beta h c}{\lambda N} \quad (1)$$

Stanovené hodnoty účinného prierezu súhlasne rastú s narastajúcim výkonom laserového žiarenia a klesajú s rastúcou koncentráciou RhB.



Obr. 2 Krivky dvojfotónovej absorpcie RhB získané metódou Z-scan,

A) závislosť od výkonu lasera B) závislosť od koncentrácie RhB.

Záver

V práci bola na vzorke Rodamínu B študovaná použiteľnosť metódy Z-scanu na meranie účinného prierezu dvojfotónovej absorpcie. Účinný prierez bol stanovený v závislosti od výkonu laserového žiarenia a od koncentrácie RhB v MeOH a jeho hodnoty sa pohybovali od 10-23 GM. Zo zistených hodnôt účinného prierezu pre RhB môžeme konštatovať, že metóda Z-scanu je vhodnou na stavenie účinného prierezu dvojfotónovej absorpcie aj pre iné organické molekuly.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantu NATO SPS G5795.

Literatúra

- [1] Rallabandi, S.; Bisht, P.B.; Singh, C.P.; Bindra, K.S.; Oak, S.M. Optics Communications. **2007**, 277, 433-439.

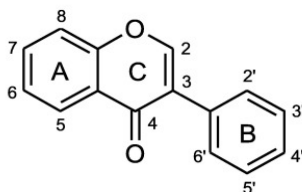
Termodynamika štiepenia O–C väzby metoxylovej skupiny v izoflavónoch

Veronika Vanková, Erik Klein, Monika Biela

*Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Oddelenie fyzikálnej chémie
FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava*

xvankova@stuba.sk

Izoflavóny sú prírodné zlúčeniny, ktoré sa vyskytujú v rastlinách, najmä v sójových bôboch a ich produktoch. Vďaka antioxidantným účinkom izoflavónov môže mať pravidelná konzumácia potravín bohatých na izoflavóny mnohé zdravotné výhody. Patria do skupiny flavonoidov.



Obr.1 Štruktúra izoflavónov a číslovanie atómov uhlíka

Na rozdiel od flavónov je v izoflavónoch kruh B pripojený k atómu C3. Táto zmena bodu pripojenia kruhu B z uhlíka C2 na uhlík C3 preruší π -konjugáciu v celej molekule v dôsledku neplanárnej štruktúry izoflavónov. V porovnaní s flavonolmi potom chýbajúca OH skupina na atóme C3 môže obmedzovať ich schopnosť zachytávať radikály [1, 2].

Ich molekuly často obsahujú jednu alebo viaceré metoxylové a rôzny počet hydroxylových skupín naviazaných na aromatických kruhoch. Prítomné hydroxylové skupiny zodpovedajú za ich antioxidantný účinok [3]. Hoci je úloha hydroxylových skupín rôznych flavonoidov v súčasnosti pomerne detailne preskúmaná, pozornosť metoxylovým skupinám sa v doterajšom výskume nevenovala napriek faktu, že O–C väzba v metoxylovej skupine je slabšia ako O–H väzba fenolových OH skupín.

V oblasti teoretického výskumu látok sú veľmi užitočné kvantovochemické metódy, ktoré umožňujú získať aj informácie, ktoré zatiaľ nie sú experimentálne dostupné. Tieto metódy umožňujú detailné skúmanie štruktúry, termodynamiky a kinetiky pôsobenia antioxidantov v rôznych prostrediach. Ich účinok a dominantný mechanizmus pôsobenia výrazne ovplyvňuje prostredie [4].

Zamerali sme sa na výpočty reakčných entalpií pre homolytické štiepenie O–C väzby metoxylových skupín v prostredí vody. Výpočty sme uskutočnili prostredníctvom metódy funkcionálu elektrónovej hustoty B3LYP s bázou funkcií atómových orbitálov 6-311++G**. Efekt rozpúšťadla sme do výpočtov zahrnuli pomocou IEF-PCM prístupu. Entalpie disociácie O–C väzieb sme vypočítali pre skúmané izoflavóny, ich termodynamicky preferované anióny a dianióny. Zvolená skupina zlúčenín umožnila posúdiť efekt štruktúrnych odlišností jednotlivých izoflavónov a ich deprotonovaných foriem na entalpie disociácie O–C skupín. Vypočítané reakčné entalpie

sme porovnali aj s entalpiami disociácie O–H väzieb skúmaných izoflavónov, ich aniónov a dianiónov dostupnými v literatúre.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov VEGA 1/0461/21 a APVV-19-0024.

Literatúra

- [1] Anouar, E. H.; Gierschner, J.; Duroux, J.-L.; Trouillas, P. Food Chem. **2012**, 131, 79–89.
- [2] Caicedo, C., Iuga, C., Castañeda-Arriaga, R., Alvarez-Idaboy, J. R. RSC Adv. **2014**, 4, 38918–38930.
- [3] Ko, K. P. Asian Pac. J. Cancer Prev. **2014**, 15, 7001–7010.
- [4] Lukeš, V., Laurinc, V., Ilčin, M., Klein, E. Bratislava : Nakladateľstvo STU, **2011**. ISBN 978-80-227-3456-1.

Biodegradovateľné materiály na báze zinku modifikované keramickým povlakom hydroxyapatitu

Ivana Mojžišová, Radka Gorejová, Renáta Oriňaková

*Katedra fyzikálnej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11,
04023 Košice*

ivana.mojzisova@student.upjs.sk

Úvod

Napriek výnimočnej schopnosti kostného tkaniva regenerovať je pri zložitých kostných defektoch a strate väčších segmentov kostí nevyhnutný chirurgický zákrok a vnútorná fixácia. V súčasnosti sa na tento účel v ortopedickej praxi využívajú najmä trvalé ortopedické implantáty [1], ktorých hlavnou nevýhodou je to, že zostávajú v tele aj po splnení svojej funkcie, čo vyžaduje sekundárnu operáciu na ich odstránenie. Tieto implantáty taktiež disponujú nevyhovujúcimi mechanickými vlastnosťami, ktoré môžu spôsobovať rednutie kostného tkaniva v mieste aplikácie [2]. Riešením týchto nedostatkov by mohli byť implantáty z biodegradovateľných materiálov. Biodegradovateľné ortopedické implantáty predstavujú len dočasnú oporu, pretože súčasne s procesom hojenia a regenerácie kostí dochádza k ich degradácii a nakoniec k úplnej resorpcii, a vylúčeniu z tela.

Keďže implantáty v tele bezprostredne interagujú s okolitými tkanivami je nevyhnutná ich biokompatibilita a netoxičita. Práve preto sa ako vhodný biodegradovateľný materiál považujú biogénne kovy (Fe, Mg, Zn), ktoré sa v tele zúčastňujú mnohých dôležitých procesov a sú schopné degradovať v *in vivo* prostredí mechanizmom korózie [3].

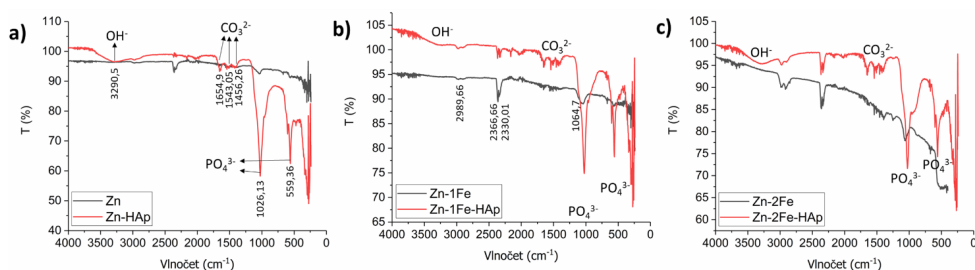
Experimentálna časť

Boli pripravené kovové biodegradovateľné materiály na báze zinku, ktorý bol za účelom zlepšenia mechanických vlastností legovaný prídavkom 1 hm. % a 2 hm. % železa. S cieľom zlepšiť biokompatibilitu pripravených kovových materiálov bol na ich povrch elektrochemicky vylučovaný povlak hydroxyapatitu (HAp), ktorý predstavuje minerálnu zložku kostí a aktívne podporuje regeneráciu kostného tkaniva. Kvôli zlepšeniu antibakteriálnych vlastností materiálu bol povlak hydroxyapatitu modifikovaný prídavkom striebra. Za účelom dosiahnutia rovnomernej vrstvy homogénneho povlaku boli hľadané optimálne podmienky jeho vylučovania (dĺžka vylučovania, prúdová hustota).

Štruktúra, morfológia povrchu a chemické zloženie pripravených povlakovaných aj nepovlakovaných materiálov boli skúmané využitím viacerých metód (optická mikroskopia, skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM), infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FT-IR), energiovo-disperzná röntgenová spektroskopia (EDX), röntgenová difrakcia (XRD)). Účinok povlaku hydroxyapatitu a prídavku železa na biokompatibilitu pripravených materiálov bol študovaný na ľudských dermálnych fibroblastoch (HDFa) pomocou fluorescenčného farbenia.

Výsledky a diskusia

Výsledky analýz potvrdili na povrchu povlakovaných vzoriek prítomnosť hydroxyapatitu, ktorého morfológické vlastnosti boli na čistom zinku a zinku s prídavkom železa odlišné. Keďže analýza chemického zloženia povlaku nepotvrdila vo vzorkách s prídavkom železa prítomnosť iných fáz alebo funkčných skupín (Obrázok 1) v porovnaní s čistým zinkom, rozdiel v morfológii a tvare bol pravdepodobne spôsobený zmenou depozičného potenciálu. Morfológia povlaku taktiež závisela od podmienok jeho elektrochemického vylučovania. Najvyššia homogenita a priľnutie povlaku bola dosiahnutá pri prúdovej hustote $1,25 \text{ mA/cm}^2$, čase vylučovania 120 minút a teplote 65°C . Tvar kryštálov hydroxyapatitu bol pri daných podmienkach vylučovania guľovitý, ktorý je vhodný pri interakcii s bunkami. Energiovo-disperznou röntgenovou spektroskopiou bola v substituovanom povlaku dokázaná prítomnosť striebra. Pri teste cytotoxicity neboli bunky rovnomerne rozložené po celej ploche vzorky ale sústreďovali sa najmä na miestach s HAp povlakom. Životaschopnosť buniek sa u vzoriek legovaných železom znižovala s rastúcim množstvom prídavku železa. Najvyššiu životaschopnosť buniek preukázali bunky na vzorkách čistého zinku s povlakom hydroxyapatitu.



Obrázok 1 FTIR analýza chemického zloženia vzoriek a) čistého Zn, Zn s povlakom hydroxyapatitu (Zn-HAp), b) Zn s 1 hm.% Fe (Zn-1Fe), Zn-1Fe s povlakom hydroxyapatitu (Zn-1Fe-HAp), c) Zn s 2 hm.% Fe (Zn-2Fe), Zn-2Fe s povlakom hydroxyapatitu (Zn-2Fe-HAp)

Záver

Z uvedených výsledkov vyplýva, že nanášanie keramických povlakov v podobe hydroxyapatitu je vhodnou metódou na zlepšenie biologických vlastností biodegradovateľných implantátov, avšak legovanie zinku prídavkom železa vedie k jeho zvýšenej cytotoxicite. Zo skúmaných materiálov preto najvhodnejšie vlastnosti pre použitie v ortopedických implantátoch vykazoval čistý zinok povlakovaný hydroxyapatitom.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená projektom Agentúry na podporu výskumu a vývoja Slovenskej republiky APVV-20-0278 a projektom Vyšehradského fondu č. 22310096.

Literatúra

- [1] Tapscott, D.C.; Wottowa, C. Orthopedic Implant Materials. StatPearls Publishing. **2023**.
- [2] Savio, D.; Bagno, A. When the Total Hip Replacement Fails: A Review on the Stress-Shielding Effect. Processes. **2022**, 10 (3), 612.
- [3] Han, H.-S.; Loffredo, S.; Jun, I.; Edwards, J.; Kim, Y.-C.; Seok, H.-K.; Witte, F.; Mantovani, D.; Glyn-Jones, S. Current Status and Outlook on the Clinical Translation of Biodegradable Metals. Materials Today. **2019**, 23, 57–71.

VYUŽITÍ ENZYMATICKÉ KATALÝZY PRO PŘÍPRAVU EPOXIDŮ

Kristýna Dvořáková, Martin Hájek, Lucie Korecká

Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2

kristyna.dvorakova2@student.upce.cz

Úvod

Rostlinné oleje jsou stále více vnímány jako potenciální alternativa produktů získávaných z fosilních zdrojů, avšak jejich velkou nevýhodou je nižší oxidační stabilita, způsobená přítomností nenasycených mastných kyselin. Dvojně vazby nenasycených mastných kyselin mohou být přeměněny na epoxidy, které jsou stabilní a mohou být využity k výrobě biolubrikantů, stabilizátorů a plastifikátorů [1]. Zvláště atraktivní se v dnešní době jeví enzymatická epoxidace rostlinných olejů za použití lipáz, zejména lipázy *Candida antarctica* B [2, 3]. Enzymatická katalýza je výhodná díky vysoké stereoselektivitě, potlačení vedlejších reakcí [4], mírným reakčním podmínkám [3] a ekologicky šetrnějšímu procesu [2]. Mechanismus enzymatické epoxidace katalyzované lipázou je založen na hydrolýze triacylglycerolů na glycerol a volné mastné kyseliny, jež mohou dále reagovat s peroxidem vodíku, ze kterého je přenášen atom kyslíku na dvojnou vazbu za tvorby peroxokyseliny. Následná epoxidace probíhá bez enzymatické asistence, tzv. samo-epoxidace [1].

Experimentální část

Chemikálie:

Lipáza *Candida rugosa* (Type VII, ≥ 700 IU/mg), glutaraldehyd 50%, standard methylesteru kyseliny olejové 99% (Sigma Aldrich, Missouri, USA), peroxid vodíku 30% (Penta, Chrudim, ČR); dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného, dihydrát dihydrogenfosforečnanu sodného p.a. (Lachner, Neratovice, ČR); methylester řepkového oleje (MEŘO) s obsahem kys. olejové 57,2 %.

Enzymatická epoxidace mastných kyselin:

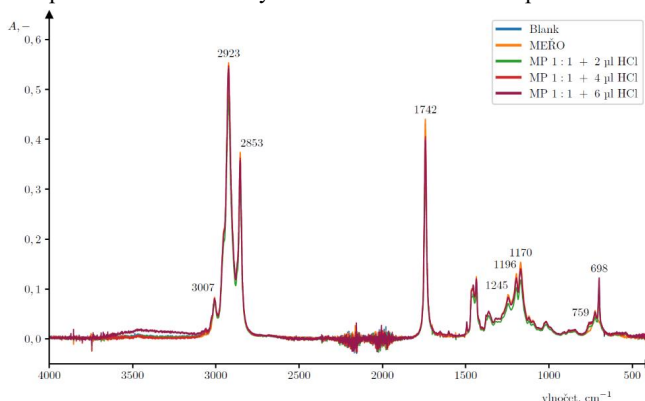
Epoxidace byla prováděna v mikrotitrační destičce s imobilizovanou lipázou o koncentraci 75, 100, 150 a 200 μg . Jako oxidovadlo sloužil peroxid vodíku (30%), který byl použit v poměru (MP) ke dvojným vazbám 1:1 a 1,5:1 (n/n).

K imobilizované lipáze byl přidán standard methyloléátu (99%), popř. MEŘO. Takto připravená destička byla inkubována při 40 °C za stálého třepání. Následně byl v krátkých časových intervalech přidáván peroxid vodíku. Reakce probíhala po dobu 4 hod, za stálého míchání a při teplotě 40 °C. Po této době byla směs z jamek odebrána a pro identifikaci vzniklých funkčních skupin byla použita infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FT-IR, Nicolet iS50 s jednodrazovým diamantovým ATR modulem, ThermoFisher Scientific, USA).

Výsledky a diskuze

Enzym lipáza *Candida rugosa* byl zvolen na základě literární rešerše. K určení reakčních podmínek epoxidace, jako je teplota a pH, sloužilo monitorování hydrolytické aktivity lipázy spektrofotometricky s použitím nízkomolekulárního chromogenního substrátu (4-nitrofenyl butyrát). Jelikož není hydrolytická aktivita při epoxidaci žádoucí, cílem bylo její potlačení a překlenutí účinku ve směru tvorby oxiranu.

Poté byla provedena reakce imobilizované lipázy s methyloléatem, popř. MEŘO, a peroxidem vodíku. K potvrzení epoxidace, resp. identifikaci absorpčních pásů, byla provedena analýza FT-IR. Záznamy IČ spekter z různých sérií měření byly téměř identické, proto byl pro popis zvolen pouze jeden záznam (obr.1). V oblasti charakteristických vibrací byla zejména sledována změna intenzity absorpčního pásu dvojné vazby, která je při epoxidaci přeměňována, s maximem v 3007 cm^{-1} . Pokles intenzity signálu však nebyl pozorován, lze tak usuzovat, že nedošlo k požadované epoxidaci. Ve srovnání s MEŘO, vykazovaly měřené vzorky mírný pokles intenzity absorpce v oblasti valenčních vibrací C-H skupiny alkanů a alkenů s maximy 2923 a 2853 cm^{-1} . Ten byl pravděpodobně způsoben navázáním kyslíku do blízkosti CH_2 skupin alkanového řetězce.



Obr. 1: IČ spektrum methylesterů řepkového oleje a vzorků odebraných po epoxidaci.

V oblasti tzv. otisku palce je patrný pokles intenzity absorpce valenčních vibrací karbonylové skupiny ME s maximem 1742 cm^{-1} , což mohlo být způsobeno hydrolytickou aktivitou enzymu. Nicméně, podobný trend vykazovalo také IČ spektrum blanku. Tento pokles pravděpodobně souvisí s nárůstem intenzity absorpce v oblasti 759 a 698 cm^{-1} , avšak přesná příčina nebyla zjištěna. V žádném z měření nebyl pozorován pás náležící oxiranovému kruhu ($824\text{--}845\text{ cm}^{-1}$), což nasvědčuje tomu, že epoxidace methylesterů mastných kyselin za zvolených podmínek nebyla potvrzena.

Závěr

Ze získaných infračervených spekter bylo patrné, že dvojná vazba nebyla reakcí oleje s peroxidem vodíku za katalýzy lipázou *Candida rugosa* ovlivněna, tedy imobilizovaná lipáza za daných experimentálních podmínek nekatalyzovala epoxidaci. V budoucích experimentech bude testováno několik lipáz z více zdrojů a širší spektrum nosičů při imobilizaci.

Poděkování

Práce vznikla za podpory projektu Univerzity Pardubice SGS 2023_08

Literatura

- [1] Wikström, W.; Freites Aguilera, A.; Tolvanen, P.; Lassfolk, R.; Medina, A.; Eränen, K.; Salmi, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, 62 (23), 9169–9187.
- [2] Hao, L.; Sun, S.; Bi, Y.; Yang, G.; Ma, R.; Yang, H. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2010, 112 (10), 1101–1105.
- [3] Sustaita-Rodríguez, A.; Ramos-Sánchez, V. H.; Camacho-Dávila, A. A.; Zaragoza-Galán, G.; Espinoza-Hicks, J. C.; Chávez-Flores, D. *Chem. Cent. J.* **2018**, 12 (1).
- [4] Törnvall, U.; Orellana-Coca, C.; Hatti-Kaul, R.; Adlercreutz, D. *Enzyme Microb. Technol.* **2007**, 40 (3), 447–451.

Vplyv substituentov na entalpiu disociácie O–C väzby metoxylovej skupiny derivátov guajakolu

Lucia Boldišová, Erik Klein, Monika Biela

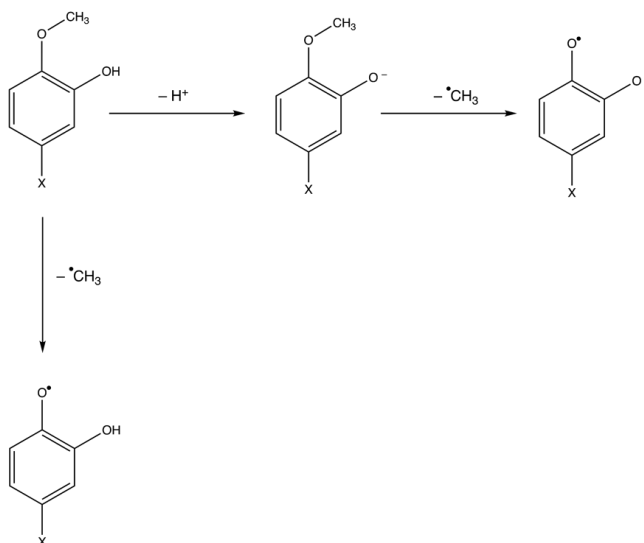
*Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Oddelenie fyzikálnej chémie
FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava*

xboldisoval@stuba.sk

Antioxidanty vďaka svojej schopnosti zachytávať voľné radikály patria k dôležitým látkam, ktoré okrem inhibovania degradačných oxidačných procesov v živých organizmoch (čím znižujú riziko vzniku rôznych ochorení) nachádzajú uplatnenie aj v rôznych oblastiach, napríklad v potravinárskom priemysle, kozmetike či farmácii. Fenolové a polyfenolové látky, medzi ktoré zaradujeme aj guajakol, predstavujú významnú skupinu zlúčenín s antioxidačným účinkom [1, 2].

Guajakol sa v širokej škále používa v priemyselných aplikáciách alebo medicíne [3, 4]. Okrem hydroxylovej skupiny naviazanej na benzénové jadro, ktorá umožňuje guajakolu pôsobiť mechanizmami primárnych antioxidantov, je v súčasnosti predmetom štúdií aj metoxylová skupina predstavujúca dôležité reakčné centrum pri rôznych chemických a biochemických procesoch [5, 6].

Naša práca sa zameriava na teoretické štúdium entalpie disociácie O–C väzby metoxylovej skupiny 15 *para*-substituovaných derivátov guajakolu a príslušných fenoxidových aniónov. Výpočty sa uskutočnili pomocou metódy funkcionálu elektrónovej hustoty (DFT) s funkcionálom M06-2X a bázou funkcií atómových orbitálov 6-311++G**.



Obr. 1. Reakčná schéma vzniku radikálu *para*-substituovaného guajakolu a príslušného fenoxidového aniónu

Porovnanie vypočítaných reakčných entalpií s dostupnými experimentálnymi a teoretickými hodnotami vypočítanými *ab initio* metódou G4 potvrdilo vhodnosť zvolenej metódy. Entalpie disociácie O–C väzieb v molekulách, BDE, a aniónoch, BDE(A), *para*-substituovaných derivátov guajakolu sa študovali vo vodnom prostredí. Na zohľadnenie efektu rozpúšťadla bol použitý implicitný model solvácie. Získané entalpie disociácie O–C väzby boli korelované s Hammettovými konštantami σ_p a Brownovými a Okamotoovými konštantami σ_p^+ .

Výsledky ukazujú, že prítomnosť elektrónovo donornej hydroxylovej skupiny a jej zapojenie do intramolekulej vodíkovej väzby s OCH₃ skupinou spôsobuje pokles entalpie disociácie O–C väzby metoxylovej skupiny v molekulách *para*-substituovaných guajakolov. Pre fenoxidové anióny guajakolov, vzniknuté deprotonizáciou fenolovej OH skupiny, pozorujeme ďalší pokles entalpie disociácie O–C väzby. Deprotonizácia OH skupiny súčasne významne tlmí efekt študovaných substituentov.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov VEGA 1/0461/21 a APVV-19-0024.

Literatúra

- [1] Gülçin, İ. Arch. Toxicol. **2020**, 94, 651–715.
- [2] Zeb, A. J. Food Biochem. **2020**, 44, 9, e13394.
- [3] Nguyen, T. T. P., Mai, T. V. T., Huynh, L. K. Biomass Bioenergy **2018**, 112, 7, 45–60.
- [4] Gao, T., Zhang, Y., Shi, J., Mohamed, S. R., Xu, J., Liu, X. Front. Microbiol. **2021**, 12, 762844.
- [5] Galano, A., Mazzone, G., Alvarez-Diduk, R., Marino, T., Alvarez-Idaboy, J. R., Russo, Annu. Rev. Food Sci. Technol. **2016**, 7, 335–352.
- [6] Biela, M., Kleinová, A., Klein, E. Free Rad. Res. **2022**, 56, 730–739.

TEORETICKÉ ŠTÚDIUM INHIBÍCIE AKTIVAČNÉHO MECHANIZMU SPIKE GLYKOPROTEÍNU SARS-CoV-2

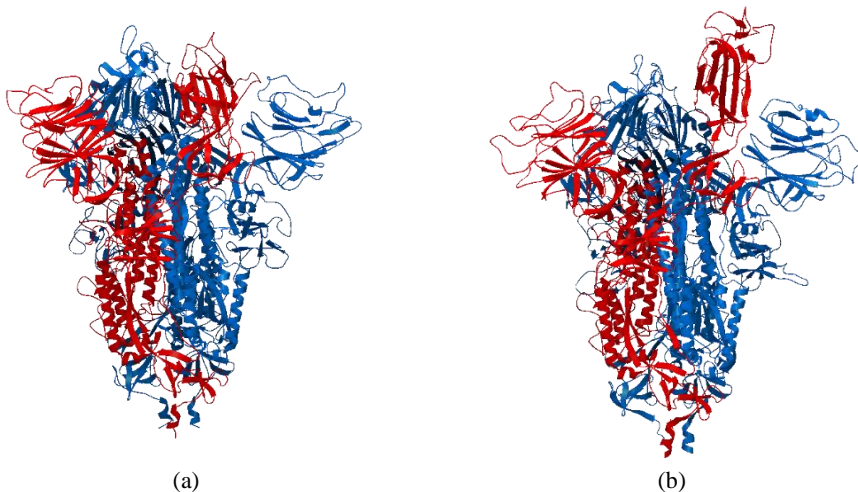
Bc. Vanda Boršová

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 2101/9, 812 37, Bratislava*

xborsova@stuba.sk

Úvod

Naviazanie vírusu SARS-CoV-2, spôsobujúceho ochorenie COVID-19, na hostiteľskú bunku je iniciované spike glykoproteínom, ktorý sa v závislosti od pozície receptor viažúcej domény RBD (z angl. Receptor Binding Domain) môže nachádzať v receptorovo neprístupnom (uzavretom) alebo prístupnom (otvorenom) stave. V prípade otvorenej konformácie dochádza k interakcii s angiotenzín-konvertujúcim enzýmom 2 (ACE2) na membráne hostiteľskej bunky, čím sa iniciuje vstup viriónov do bunky. Inhibíciou tohto procesu možno doceliť spomalenie až úplne zastavenie procesu rozmnožovania vírusu v tele hostiteľa, a tým aj k potlačeniu šíreniu infekcie. Predkladaná práca sa zameriava na teoretický popis mechanizmu otvárania RBD spike proteínu a alosterickej inhibície tohto procesu skupinou potenciálnych inhibítorov na báze flavonoidov. V práci boli využité metódy molekulovej dynamiky v programe GROMACS 2023.2 [1] s využitím silového poľa CHARMM36 [2], pričom schopnosť efektívnej inhibície bola vyhodnotená na základe rozdielov v trajektóriách otvárania RBD vyplývajúcich z prítomnosti aktívnej látky.



Obr. 1 Zobrazenie proteínu v receptorovo uzavretom (a) a otvorenom stave (b).

Experimentálna časť

Kryštálové štruktúry spike proteínu v otvorenom (PDB ID: 6VYB) [3] a uzavretom stave (PDB ID: 6VXX) [3] stave boli stiahnuté z RCSB databázy s chýbajúcimi aminokyselinami (149) doplnenými na základe FASTA sekvencie. Systémy boli solvatované vo vode a simulácie prebiehali v boxe tvaru kvádra, ktorého steny sa nachádzali vo vzdialenosti minimálne 1.2 nm od akejkoľvek aminokyseliny systému. Na neutralizáciu systémov boli využité ióny Na a Cl, pričom koncentrácia NaCl bola 0,150M. Systémy predstavovali kanonický štatistický súbor pričom simulácie boli vykonané pri izotermicko-izobarických podmienkach. Energia systémov bola minimalizovaná v menej ako 15 000 krokoch. V prvom kroku boli relaxované iba molekuly vody prítomnosti Berendsenovho termostatu po dobu 2 ns (krok 2 fs), pričom následne bol relaxovaný celý systém pri konštantnej teplote (310 K) s využitím metódy preškálovania rýchlostí „V-rescale“. V treťom kroku bol celý systém relaxovaný za prítomnosti „C-rescale“ barostatu (1 bar) po dobu 5 ns (2 fs). Simulácie molekulovej dynamiky boli spustené po dobu 50 ns (2 fs). Z geometrií vybraných alfa uhlíkov aminokyselín tvoriacich RBD boli pre oba systémy v časoch 10, 20, 30, 40 a 50 ns skonštruované vektory, pozdĺž ktorých bol na tieto alfa uhlíky aplikovaný ťah charakterizovaný pružinovou konštantou 50 kcal/mol/Å² a rýchlosťou 1 Å/ns vyvolávajúci konformačný prechod z uzavretého na otvorený stav.

Aktívne miesta, ako ciele alosterickej inhibície, boli vybrané na základe výsledkov semi-flexibilného slepého dokovania vybraných ligandov na uzavretej štruktúre spike proteínu (6VXX) v programe AutoDock 4.2.6 [4], pričom predikované pózy slúžili ako vstup do molekulovej dynamiky.

Výsledky a diskusia

Ukazuje sa, že konformačný prechod spike proteínu z uzavretého na otvorený stav je spojený so zvýšeným pohybom aminokyselín na pomedzí subdomén SD1 a SD2 vlákna B. Možnosť využitia tohto aktívneho miesta je v súlade s výsledkami z molekulového dokovania, ktoré odhaľujú v danom mieste kavitu, tvorenú aminokyselinami schopnými stabilizovať vznikajúci komplex ligand-proteín polárnymi aj hydrofóbnymi interakciami [5]. Predbežné výsledky poukazujú na zníženú mieru otvárania RBD v dôsledku prítomnosti stéricky objemných ligandov. Je možné predpokladať, že kľúčovú rolu pri tomto type inhibície bude zohrávať stabilita vznikajúceho komplexu ligand-proteín, nakoľko je pravdepodobné, že v niektorých prípadoch bude pozorovaný rozpad komplexu. Štúdiá bude ďalej obohatená o výpočet interakčnej energie vznikajúcich komplexov na úrovni rigoróznějších metód, akými je napríklad MMPBSA (Molecular Mechanics Poisson-Boltzmann Surface Area) [6].

Podakovanie

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] Berendsen, H. J. C.; van der Spoel, D.; van Drunen, R. *Comp. Phys. Comm.* **1995**, 91, 43-56
- [2] Vanommeslaeghe, K. et al. *J. Comput. Chem.*, **2010**, 31, 671-90
- [3] Walls, A.C. et al. *Cell*. **2020**, 181, 281-292
- [4] Morris, G. M. et al. *J. Comput. Chem.*, **2009**, 30, 16, 2785–2791
- [5] Wang, Q. et al. *J. Med. Chem.*, **2022**, 65, 4, 2827–2835
- [6] Wang, Ch. et al. *Front Mol Biosci.*, **2017**, 4, 87

CIELOVO-ŠPECIFICKÁ IZOLÁCIA BIOMARKEROV POMOCOU MODIFIKOVANÝCH POVRCHOV

Viktória Štefancová*, Lucia Uhelská*,
Petra Babiaková, Veronika Némethová, Filip Rázga

Selecta Biotech SE, Istrijská 6094/20, 841 07 Bratislava

xstefancovav@stuba.sk

** autori s rovnocenným príspevkom*

Úvod

Analýza klinicky relevantných biomarkerov je v mnohých ohľadoch kritická, nakoľko má priamy dopad nielen na stanovenie a potvrdenie diagnózy, ale i na stanovenie prognózy daného ochorenia [1,2]. Azda najmarkantnejšia je u onkologických ochorení, ktoré sú zo svojej podstaty častokrát vysoko heterogénne, dynamicky sa meniace a rýchlo progredujúce, a preto je dôležitá ich včasná diagnostika. Jednou z diagnóz, u ktorej bol identifikovaný a validovaný špecifický biomarker pre klinické hodnotenie pacienta je chronická myeloidná leukémia (CML).

CML je klonálne myeloproliferatívne ochorenie, z genetického hľadiska úzko spojené s recipročnou translokáciou medzi chromozómami 9 a 22, čo má za následok vznik chimérického fúzneho *BCR-ABL1* onkogénu. Ten sa následne prepisuje do fúznej *BCR-ABL1* mRNA, ktorá sa prekladá do BCR-ABL1 onkoproteínu [3,4]. Pre potreby klinickej diagnostiky CML sa však v praxi nemonitoruje prítomnosť samotného onkoproteínu, ale prítomnosť a množstvo fúznej *BCR-ABL1* mRNA, ktorá predstavuje templát pre jeho syntézu [5].

Analýza prítomnosti a množstva *BCR-ABL1* mRNA sa uskutočňuje pomocou metodiky využívajúcej polymerázovú reťazovú reakciu s monitorovaním v reálnom čase (RT-qPCR). Ako vstupný materiál pre RT-qPCR analýzu sa štandardne používa celková RNA, avšak konkrétna klinicky relevantná *BCR-ABL1* mRNA predstavuje len zanedbateľnú frakciu celkovej RNA, čo v konečnom dôsledku znamená, že materiál vstupujúci do RT-qPCR analýzy je značne nariadený [6]. Súčasný stav techniky tak otvára priestor pre nové metodické postupy, ktoré by umožnili cieľnú izoláciu konkrétnych biomarkerov v purifikovanej podobe bez prítomnosti klinicky nerelevantných molekúl. Táto práca takýto izolačný postup prináša.

Experimentálna časť

Originálny izolačný postup popísaný v tejto práci je založený na účelovej modifikácii povrchu SiO_2 a Fe_3O_4 nanočastíc sondou s názvom ASP210. ASP210 je vysoko-špecifický terapeutický oligonukleotid vyvinutý pre selektívnu inhibíciu *BCR-ABL1* mRNA. Keďže predpokladom účinku ASP210 je jeho schopnosť špecificky a stabilne sa naviazať na cieľovú mRNA, všetky termodynamické aspekty tejto väzby sa účelovo využili pre potreby predkladaného izolačného postupu.

Robustnosť popísaného izolačného postupu bola testovaná na diametrálne odlišných platformách nanočastíc, z ktorých každá prináša do procesu izolácie jedinečné benefity, ako aj úskalía. Každá platforma bola testovaná v dvoch nezávislých postupoch, kedy sa 1) najprv biotínom funkcionalizovaná ASP210 sonda nechala naviazať na biomarker, a následne sa takto vytvorený duplex izoloval prostredníctvom väzby na streptavidínom modifikovaný povrch nanočastice, alebo 2) najprv sa biotínom funkcionalizovaná ASP210 sonda imobilizovala na streptavidínom

modifikovaný povrch nanočastice, a následne sa biomarker zachytával na sondou modifikovanej častici.

Pre vybraný metodický postup bola účinnosť izolácie stanovená pri koncentráciách analytu v rozsahu $10^3 - 10^7$ molekúl/ μL , a to samostatne, ako aj v modelovej zmesi.

Výsledky a diskusia

V prípade SiO_2 nanočastíc sa bez ohľadu na zvolený metodický postup opakovane dosahovali účinnosti väzby biomarkeru na nanočasticu $>98\%$. V prípade Fe_3O_4 nanočastíc bola účinnosť väzby signifikantne nižšia, $>58\%$ pre metodický postup 1 a $>93\%$ pre postup 2. Výsledná účinnosť izolácie biomarkeru zahrňujúc jeho termickú elúciu bola v prípade SiO_2 $>93\%$, zatiaľ čo v prípade Fe_3O_4 len $\sim 60\%$. Inými slovami, použitie SiO_2 nanočastíc viedlo k takmer kvantitatívnej izolácii biomarkeru bez ohľadu na zvolený metodický postup, v prípade Fe_3O_4 nanočastíc bola výsledná efektívnosť o viac ako 35% nižšia. V každom prípade, obe testované platformy nanočastíc a oba testované postupy umožnili izoláciu biomarkeru, čo by mohlo aj pri najnižšom dosiahnutom čiastkovom výsledku izolácie $\sim 20\%$ stále predstavovať výrazné, $\sim 10\,000$ -násobné, zvýšenie citlivosti nadväzujúcich diagnostických analýz oproti súčasným postupom využívajúcim ako vstupný materiál celkovú RNA.

Záver

Táto práca priniesla pilotné výsledky uskutočniteľnosti originálneho izolačného prístupu definovaného klinicky relevantného biomarkeru, zbaveného klinicky nerelevantných molekúl. Napriek faktu, že sa jedná o prvotné dáta, tieto naznačujú, že navrhnutá stratégia izolácie je uskutočniteľná, navyše v prípade použitia SiO_2 nanočastíc, s kvantitatívnym transferom biomarkeru z pôvodnej vzorky do purifikovaného a zakonzentrovaného eluátu, vhodného na ďalšiu diagnostickú analýzu.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV-15-0215, APVV-19-0070 a grantom VEGA č. 1/0069/20.

Literatúra

- [1] CALIFF RM. Biomarker definitions and their applications. *Exp Biol Med.* **2018**; 243(3), 213-221.
- [2] MAYEUX R. Biomarkers: potential uses and limitations. *NeuroRx.* **2004**; 1(2), 182-188.
- [3] CARELLA AM, DALEY GQ, EAVES CJ, GOLDMAN JM, HEHLMANN R, editors. Chronic myeloid leukemia: biology and treatment. **2001**; London: Martin Dunitz, 73-100.
- [4] DEININGER MW, GOLDMAN JM, MELO JV. The molecular biology of chronic myeloid leukemia. *Blood.* **2000**; 96(10), 3343-3356.
- [5] LUU MH, PRESS RD. BCR-ABL PCR testing in chronic myelogenous leukemia: molecular diagnosis for targeted cancer therapy and monitoring. *Expert Rev Mol Diagn.* **2013**; 13(7), 749-762.
- [6] MOCELLIN S, ROSSI CR, PILATI P, NITTI D, MARINCOLA FM. Quantitative real-time PCR: a powerful ally in cancer research. *Trends Mol Med.* **2003**; 9(5), 189-195.
- [7] RAZGA F, NEMETHOVA V. Selective Therapeutic Intervention: A Challenge against Off-Target Effects. *Trends Mol Med.* **2017**; 23(8), 671-674.
- [8] NEMETHOVA V, RAZGA F. Chronic myelogenous leukemia on target. *Cancer Med.* **2018**; 7(7), 3406-3410.

Chemické a biochemické inžinierstvo

Modelovanie delenia propán-propylénovej frakcie rektifikáciou

Hríbik D., Furda P., Variny M.

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

xhribik@stuba.sk

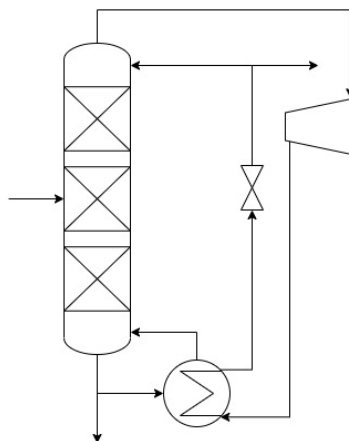
Úvod

Propylén má významné postavenie v petrochemickom priemysle. Jeho globálna výroba vzrástla z 84 miliónov ton ročne na 120 miliónov ton ročne do roku 2022 [1]. V dnešnej dobe je jeho celosvetová výroba pokrytá dvomi procesmi. Viac ako 50 % pochádza z krakovania parou uhl'ovodíkov a 35 % výroby pokrýva fluidné katalytické krakovanie [1].

Technologické spracovanie propylénu kladie vysoké požiadavky na jeho kvalitatívne parametre. Vyžaduje sa propylén s vysokou čistotou, a to rovnou alebo väčšou ako 99,5 hm. % [2]. Táto požiadavka kladie vysoké nároky na jeho separáciu. Propylén sa získava zo zmesi propánu a propylénu, ktorej zložky majú veľmi blízke teploty varu, čo robí separáciu technologicky a energeticky náročnou [2].

Získavanie propylénu destiláciou si vyžaduje vysoký refluxný pomer a veľké množstvo rovnovážnych etáží. Tieto destilačné kolóny sa vďaka rozmerom radia medzi najvyššie kolóny v praxi, pričom môžu dosahovať výšku vyše 100 m [2].

V dnešnej dobe sa do popredia dostáva prevádzkovanie kolóny pri zníženom tlaku (10 bar), pričom sa využíva zapojenie s tepelným čerpadlom zobrazené na Obr. 1. Hlavové pary sú komprimované v kompresore a následne využité na ohrev vo varáku kolóny. Takto zapojená kolóna spája kondenzátor a varák do jedného zariadenia, čím sa znižujú energetické nároky procesu [2].



Obr. 1: Schéma destilačnej kolóny zapojenej s tepelným čerpadlom.

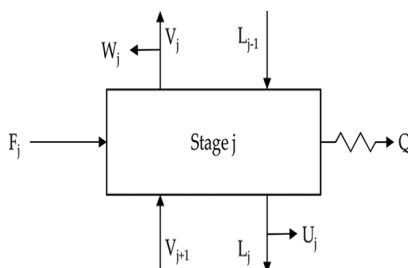
Experimentálna časť

Modelovanie destilačnej kolóny v ustálenom stave má viacero podôb. Štandardným postupom je rovnovážne modelovanie pomocou tzv. „MESH rovníc“: M rovnice sú rovnice materiálovej bilancie, E sú rovnice opisujúce fázovú rovnováhu, S symbolizuje sumačné

vzťahy a nakoniec H rovnice opisujú entalpické bilancie [3]. Spojenie týchto rovníc sa využíva na matematické opísanie procesov na jednotlivých etážach, ktoré sú zobrazené na Obr. 2.

Správne zostavený algoritmus je schopný získať výsledky vo veľmi krátkom čase [3]. Algoritmus výpočtu je tvorený súborom nelineárnych rovníc, ktoré sú riešené pomocou niekoľkých iteračných krokov [3].

Pomocou zostaveného modelu je možné ďalej optimalizovať prevádzku kolóny, napr. voliť optimálny počet etáží, optimálny refluxný pomer a polohu nástrekovej etáže.



Obr. 2: Schematické znázornenie bilancovanej etáže pre model MESH.

Záver

Grafickým porovnaním operačných parametrov boli určené optimálne hodnoty, ktoré zabezpečujú najefektívnejší chod kolóny. Získané parametre boli porovnané s dátami z reálnej prevádzky, pričom bola dosiahnutá uspokojivá zhoda.

Následne bola vykonaná ekonomická analýza destilačnej kolóny s integrovaným tepelným čerpadlom a bez neho. Výsledky ekonomickej analýzy ukázali, že inštalácia kolóny s tepelným čerpadlom si vyžaduje väčšie prvotné investičné náklady. Na druhú stranu, zapojením tepelného čerpadla sa výrazne znížili prevádzkové náklady, čo podporuje návratnosť investície.

PodĎakovanie

Táto práca bola vypracovaná s podporou projektov Vedeckej grantovej agentúry č. VEGA 1/0511/21 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja č. APVV-18-0-134.

Literatúra

- [1] Hussain, A. I.; Aitani, A. M.; Kubů, M.; Čejka, J.; Al-Khattaf, S., Catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives for maximizing propylene yield. *Fuel*, 2016, 167, 226-239.
- [2] Gorák A.; Schoenmakers H., *Distillation, Chapter 5, Distillation of Bulk Chemicals*, 2014; s. 191-253.
- [3] Green W. D. ; Perry H. R., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 2007; s. 30-34.

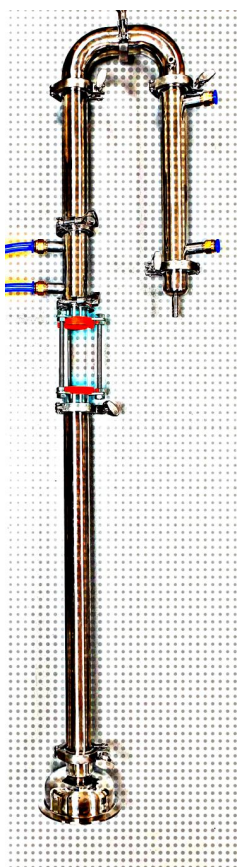
Návrh náplňovej rektifikačnej kolóny s adsorbérom na separáciu zmesi etanol-voda

autor: Lukáš Halabuk

konzultant: Ing. Tomáš Kurák, PhD. a doc. Ing. Miroslav Variny, PhD.

*Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava Slovenská republika*

xhalabuk@stuba.sk



Táto práca sa zaoberá návrhom separácie binárnej zmesi etanol-voda, za použitia rektifikácie a adsorpcie na molekulovom site. Rektifikácia je separčný proces viacnásobnej destilácie, založený na princípe rozdielnosti relatívnych prchavostí látok separovanej zmesi. Pary vznikajúce vo varáku stúpajú kolónou kde sa pri kontakte s kvapalnou fázou stekajúcou nadol obohacujú o prchavejšiu zložku. V prípade náplňovej kolóny sa kontakt fáz neodohráva na etážach, ale na povrchu náplne kolóny. Z hlavy kolóny odchádzajú pary do kondenzátora, kde skondenzujú. Určitý podiel tohto kvapalného destilátu sa vracia na hlavu kolóny ako reflux a zvyšná časť sa odoberá ako produktový prúd požadovaného zloženia.

Etanol-voda je azeotropická zmes, čo znamená, že od určitého zloženia, relatívna prchavosť zmesi je vyššia ako relatívne prchavosti jednotlivých látok. Etanol-voda vytvára azeotrop pri zložení 95% hmotnostných etanolu. Preto, ak chceme vyššiu čistotu etanolu musíme za rektifikačnou kolónou zaviesť inú separačnú metódu. Tu je niekoľko možností, ako napríklad: extrakcia - spôsob oddeľovania látok na základe rôznej rozpustnosti v rozpúšťadle, membránová separácia - proces založený na prestupe látky cez selektívnu membránu. Jednou z ďalších možností je aj využitie molekulových sít ako adsorbenta. Molekulové sítá sú porézne materiály s veľkou mernou plochou. Ich póry sú navrhnuté tak, aby zachytávali len určité molekuly na základe ich veľkosti a tvaru. Pary azeotropickej zmesi po výstupe z hlavy kolóny vstupujú do adsorbéra kde sa na molekulových sitách selektívne zachytávajú molekuly vody na základe špecifickej interakcie (vodíkové väzby, elektrostatické sily). V prípade zmesi etanol-voda, má voda menšiu a oveľa polárnejšiu molekulu ako etanol, taktiež schopnú viazať sa relatívne silným typom interakcií s adsorbentom. Tieto vlastnosti zabezpečujú dostatočnú selektivitu adsorpcie etanol-voda.¹ Po prechode zmesi cez adsorbér sa výstupný prúd obsahujúci len pary etanolu

skondenzuje v totálnom kondenzátore.

Projekt je zameraný nie len na výpočet takejto kolóny ale aj na jej realizáciu ako novej laboratórnej práce pre študentov. Výroba novej kolóny podľa návrhového výpočtu by bola finančne náročná, preto je potrebné na základe výpočtov vhodne upraviť dostupnú kolónu pre potreby navrhovanej separácie. Aparatúra pozostáva z nasledovných častí: varák, náplňová kolóna, parciálny kondenzátor, adsorbér s molekulovým sitom a totálny kondenzátor.

Metodika výpočtu je postavená na vytvorení matematického modelu rektifikačnej kolóny s upravenými MESH rovnicami a modelu adsorbéra s piestovým tokom mobilnej fázy. Nemenné parametre kolóny, ako napríklad priemer, náplň a podobne, je potrebné zohľadniť v matematickom modeli. Parametre, ako prietok chladiacej vody alebo potrebná výška kolóny sa optimalizujú pomocou navrhovaného matematického modelu.

Zámerom projektu je vytvorenie matematického modelu, ktorý poslúži na zostavenie reálnej aparatury, ktorá bude slúžiť ako základ novej laboratórnej práce pre študentov na našej fakulte. Čiastkovým cieľom je aj zhodnotenie rizík a identifikácia nebezpečenstva pri prevádzke takejto aparatury a návrh bezpečnostných opatrení, a postupov.

PodĎakovanie

Táto aktivita sa uskutočnila vďaka podpore z Nadácie EPH.

Literatúra

- (1) Al-Asheh, S.; Banat, F.; Al-Lagtah, N. Separation of Ethanol–Water Mixtures Using Molecular Sieves and Biobased Adsorbents. *Chem. Eng. Res. Des.* **2004**, 82 (7), 855–864. <https://doi.org/10.1205/0263876041596779>.

Optimalizácia podmienok preparatívnej chromatografickej separácie tyrozol β -D-fruktozidu z reakčnej zmesi

Samuel Kuzma, Marta Ostrihoňová, Monika Antošová

*Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37
Bratislava*

xkuzmas@stuba.sk

Úvod

Tyrozol (2-(4-hydroxyfenyl)etanol, Tyr) je bioaktívna látka, ktorá má významné antioxidačné a protinádorové účinky [1,2]. Podobne účinné sú jeho glykozidy, ktoré sú vo vode lepšie rozpustné a teda biologicky dostupnejšie. Zo synteticky pripravovaných glykozidov je významný tyrozol β -D-fruktofuranozid (TF), ktorý sa pripravuje rovnovážnou enzymatickou reakciou z tyrozolu a sacharózy, popri čom vznikajú aj vedľajšie produkty. Zmes po reakcii preto okrem TF obsahuje nezreagovaný Tyr, zmes sacharidov a soli tlmivého roztoku. Vhodnou metódou na čistenie TF je kvapalinová chromatografia. Postup opísaný v literatúre [3] využíva ako rozpúšťadlo chloroform, čo je farmaceutických aplikáciách nepripustné.

Naša práca nadväzuje na predchádzajúcu prácu [4], v ktorej bol vybraný nepolárny polymérny adsorbent Macronet MN270. Tiež boli namerané kompetitívne adsorpčné izotermy Tyr a TF. Cieľom tejto práce bolo určiť optimálne zloženie elučných roztokov v jednotlivých krokoch separácie pomocou frontálnej chromatografie, na dosiahnutie maximálneho výťažok a produktivity TF pri čistote 97 %. Zároveň sme sledovali čistotu a výťažok tyrozolu, ktorý sa môže recyklovať ako reaktant.

Experimentálna časť

Adsorpčné izotermy sme merali vsádzkovou adsorpciou na adsorbente Macronet MN270. Ku 50 mg vlhkého ekvilibrovaného adsorbenta v mikroskúmavke sme pridali 800 μ l roztoku Tyr alebo TF vo vodnom roztoku príslušného alkoholu, etanolu alebo IPA. Mikroskúmavky sme nechali miešať v rotačnej trepačke 24 hodín. Obsah TF a Tyr v roztokoch pred a po adsorpcii sme stanovili pomocou HPLC analýzy a vypočítali sme naadsorbované množstvo.

Experimenty na optimalizáciu chromatografickej separácie sme realizovali na chromatografe ÄKTA FPLC. Adsorbent bol naplnený v kolóne s objemom 15,7 ml. Separácia pozostávala z nasledujúcich fáz: 1. adsorpcia vzorky s objemom 12 ml (0 – 10% EtOH); 2. premytie kolóny 15 ml mobilnej fázy používanej pri adsorpcii; 3. prvá selektívna desorpcia s 50 ml roztoku EtOH (5 - 20%), 4. druhá neselektívna desorpcia so 150 ml 10 % acetónu v etanole, 5. ekvibrácia kolóny v 150 ml mobilnej fázy používanej pri adsorpcii na ďalší cyklus. Objemový prietok počas adsorpcie, premývania a 1. desorpcie bol 2 ml/min a počas 2. desorpcie a ekvibrácie 7 ml/min. Separácia bola monitorovaná UV detektorom pri vlnovej dĺžke 280 nm a vodivostným detektorom. Počas separácie sme zberali frakcie s objemom 2 až 5 ml, v ktorých sme HPLC analýzou stanovili obsah Tyr a TF. Frakcie, ktoré obsahovali zložky s požadovanou čistotou sme spojili a vypočítali čistoty, výťažky a produktivity pre jednotlivé látky v spojených frakciách.

Výsledky a diskusia

Zo vsádzkových adsorpcií sme zistili, že pri oboch alkoholoch (EtOH aj IPA) ich rastúca koncentrácia znižuje naadsorbované množstvo TF aj Tyr. Tento efekt je výraznejší u IPA oproti

EtOH a u TF oproti Tyr. Pre zachovanie kapacity adsorbenta počas adsorpčnej fázy sme ďalej pracovali len s etanolom.

Pri separácii frontálnou chromatografiou sme získali hlavné frakcie obsahujúce TF počas fáz adsorpcie a premývania, pretože TF ako slabšie sa viažuca zložka bol z adsorbenta vytláčaný tyrozolom. Počas prvej desorpcie dochádza k značnému zriedňovaniu TF frakcie pričom navyše získavame len pomerne malé percento z prečisteného TF (5 – 8 % pri optimálnych podmienkach). Avšak na základe rýchlej ekonomickej bilancie sme zistili, že cena takto získaného TF niekoľkonásobne prevyší náklady na odparenie pridaného rozpúšťadla. Na úplnú desorpciu Tyr bolo potrebné použiť až 150 ml etanolu s prídavkom 10 % acetónu. To spôsobilo veľké zriedenie Tyr. Preto sme skúšali použiť IPA na druhú desorpciu, ale úsporu rozpúšťadla sme nedosiahli.

Najlepšie výťažky TF, až okolo 69%, sme dosiahli pri 1. desorpcii s 10% EtOH po adsorpcii v 5% EtOH, a pri desorpcii s 15% EtOH po adsorpcii vo vode, čo je výhodnejšie kvôli ďalšiemu separačnému kroku. Pri oboch týchto podmienkach boli výťažky Tyr vyššie než 90 %.

Získaný roztok TF obsahuje ešte sacharidy a soli z reakčnej zmesi, ktoré sa na adsorbente neviazali. Preto ďalším krokom na získanie čistého TF je ich oddelenie. Ako surovinu sme používali spojené frakcie obsahujúce TF s minimálnou čistotou 97 %, ktorú sme nastrekli do tej istej chromatografickej kolóny ekvilibrovanej vo vode. Do kolóny sme nastrekli 30 ml roztoku TF, premývali sme ju vodou do odstránenia sacharidov a solí, indikovanom vodivostným detektorom. Následne sme eluovali naviazaný TF do čistého 96 % etanolu s výťažkom až 98%, pričom čistota TF voči Tyr (97 %) sa počas tohto kroku nezmenila.

Záver

Cieľom tejto práce bolo nájsť optimálne zloženie elučných činidiel na separáciu tyrozol β -D-fruktozidu z reakčnej zmesi. Na základe vsádzkových adsorpcií sme získali adsorpčné izotermy v EtOH a IPA pri rôznych koncentráciách sme zistili, že adsorpčná kapacita aj afinita s rastúcou koncentráciou alkoholu klesá. Frontálnou chromatografiou s dvojkrokovou elúciou pri rôznych koncentráciách etanolu počas adsorpcie a prvej desorpcie sme zistili, že najlepšie výťažky TF (až 69 %) pri čistote 97 % sú pri adsorpcii z vodného roztoku bez prídavku alkoholu po ktorej nasleduje desorpcia s 15% EtOH. Naš produkt, vodný roztok TF je vhodnou surovinou pre ďalší chromatografický krok na oddelenie sacharidov. Celkový výťažok TF bol 67% a regenerovali sme 93 % nezreagovaného tyrozolu. Podarilo sa nám realizovať oba kroky separácie na jednej chromatografickej kolóne a použili sme len rozpúšťadlá klasifikované ako zelené.

PodĎakovanie

Príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja (APVV-18-0188).

Literatúra

1. ANTER, J. et al. 2014. Evaluation of potential antigenotoxic, cytotoxic and proapoptotic effects of the olive oil by-product “alperujo” hydroxytyrosol, tyrosol and verbascoside In: *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen*. Vol. 772, pp. 25-33.
2. GALANO, A. et al. 2012. A quantum chemical study on the free radical scavenging activity of tyrosol and hydroxytyrosol. In: *Theor. Chem. Acc*. Vol. 131, pp. 1173
3. KARNIŠOVÁ POTOCKÁ, E. - MASTIHUBOVÁ, M. - MASTIHUBA, V. 2019. Enzymatic synthesis of tyrosol and hydroxytyrosol beta-D-fructofuranosides. In *Biocatal. Biotransformation*, Vol. 37, no. 1, pp. 18–24. <https://doi.org/10.1080/10242422.2017.1423060>
4. KAZÁNOVÁ, K. 2021. Adsorpčná separácia tyrozol beta-D-fruktofuranozidu z reakčnej zmesi: diplomová práca. Bratislava: FCHPT STU, 80 s.

POSÚDENIE A NÁVRH TECHNOLOGIE DELENIA REAKČNEJ ZMESI Z VÝROBY CYKLOPENTYLMETYLÉTERU

Lukas Hlavatý¹, Miroslav Variny¹, Tomáš Soták²

¹ Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulte chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 821 37 Bratislava

² Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, Fakulte chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 821 37 Bratislava

xhlavatyl@stuba.sk

Úvod

Cyklopentylmetyl éter (CPME) je asymetricky éter s perspektívnym použitím ako rozpúšťadlo v organickej syntéze. CPME je použiteľný ako rozpúšťadlo pre reakcie ako alkylácia, polymerizácia, oxidačno-redukčné ako aj organometalické reakcie¹. V porovnaní s inými podobnými rozpúšťadlami má CPME viaceré výhody, medzi ktoré patrí napríklad vysoká stabilita v kyslých ako aj zásaditých podmienkach, úzke medze výbušnosti a dobrá odolnosť voči tvorbe peroxidov pri skladovaní. Ďalšími z výhodných vlastností CPME, umožňujúcich jeho dobrú regenerovateľnosť, sú nízke výparné teplo a nízka rozpustnosť vo vode². V súčasnosti existujú dva hlavné spôsoby výroby CPME v priemysle. Prvým spôsobom je substitučná reakcia Me_2SO_4 na cyklopentanol a druhým spôsobom je adičná reakcia metanolu na cyklopentén. Ďalším potenciálne významným spôsobom produkcie CPME môže byť esterifikácia v plynnej fáze³. Pri tomto procese reaguje cyklopentanol a metanol na zeolitoch za vzniku CPME. Výhodou tohto procesu je možnosť produkcie reaktantov z biomasy.

Metodika

Návrh separačného procesu začal analýzou suroviny. Produktový prúd okrem nezreagovaného cyklopentanolu (CYPol), metanolu (MeOH) a CPME obsahuje aj vedľajšie produkty ako cyklopentén (CYPen), dicyklopentyl éter (DCPE), cyklopentyl-cyklopentén (CPCPen), dimetyl éter (DME) a vodu⁴. Okrem týchto produktov v reaktore vznikajú aj sadze, ktoré sa usadzujú na katalyzátore. Zloženie produktového prúdu z reaktora je uvedené v Tab. 1.

	CYPol	MeOH	CPME	CYPen	DCPE	CPCPen	Voda	DME
mol. %	1.68%	76.47%	3.26%	1.07%	0.28%	0.02%	10.94%	6.28%

Tab. 1 Zloženie produktového prúdu z reaktora

Na základe vlastností týchto látok bol navrhnutý predbežný proces separácie. V prvom kroku by sa zmes skondenzovala, čím by sa oddelilo prchavé DME. Následne, vzhľadom na rôznu polaritu látok v zmesi, by po pridaní vody prebehlo oddelenie fáz, čím by sa oddelila voda, MeOH a zvyšky DME od organickej fázy. Následne by sa vodná aj organická fáza rozdelili rektifikáciou.

Výpočet prebiehal v prostredí Aspen+ V12. Prvým krokom bolo stanovenie vhodného termodynamického modelu. Pri výbere modelu boli hodnotené fázové rovnováhy VLE aj LLE, keďže oddelenie vodnej a organickej fázy je kľúčovým krokom procesu. Na základe týchto požiadaviek bol zvolený model Wilson. V prvom kroku bola na simuláciu kolón použitá Winn-Underwood-

Gilliandova rýchlometóda. Tento prvotný návrh však nebol schopný oddeliť jednotlivé zložky zmesi podľa požiadavky, a preto bol proces upravený. Prvou zmenou bolo nahradenie separátora fáz rektifikačnou kolónou, v ktorej sa pri zvýšenom tlaku oddelí DME a CYPen. Ďalšou zmenou bolo zaradenie kolóny oddeľujúcej MeOH z organickej fázy po separácii. Po týchto zmenách boli kolóny v procese modelované rigoróznymi modelmi.

Finálny navrhnutý proces začína kompresiou produktového prúdu z reaktora na tlak 700 kPa, za ktorou nasleduje kolóna oddeľujúca DME, CYPen a malý podiel MeOH. Z tejto zmesi sa následne oddeľuje DME. Ku zvyšku z prvej kolóny sa po ochladení a znížení tlaku pridá voda a dôjde k oddeleniu fáz. Organická fáza sa v troch kolónach rozdestiluje na MeOH, CPME, CYPol a zmes DCPE a CPCPen. MeOH oddelený z organickej fázy sa následne primieša do vodnej fázy. Malé množstvo uhlíkovodíkov z vodnej fázy sa oddeľuje adsorpciou a recyklujú na začiatok separačného procesu. Výsledná zmes vody a MeOH sa oddeľuje rektifikáciou.

Po zapojení simulačnej schémy boli analyzované možnosti rekuperácie tepla v procese. Nakoniec došlo k optimalizácii nastavenia jednotlivých kolón s cieľom minimalizácie nákladov.

Výsledky a diskusia

Predbežný návrh výroby nebol schopný dosiahnuť požadovanú čistotu jednotlivých produktov. Po následnej úprave procesu sa získali produkty, ktorých čistota a výťažok je v Tab. 2.

Zložka	CPME	DME	CYPol	MeOH	CYPen
Čistota [% mol]	99.91%	99.97%	99.69%	99.96%	*
Výťažok [% mol]	99.91%	99.56%	99.69%	98.03%	99.82%

Tab. 2 Čistota a zloženie hlavných produktov

* CYPen opúšťa proces v 50% zmesi z MeOH, z ktorej je možné produkovať CPME v sekundárnom reaktore⁵

Spotreba tepla požadovaná pre tento proces je 1.25 GJ/t, chladu 0.93 GJ/t a el. energie 75.83 kWh/t. Spotreby sú vztiahnuté na tonu spracovanej reakčnej zmesi.

Záver

Tento proces prezentuje alternatívu k existujúcim spôsobom výroby CPME. V porovnaní s ostatnými spôsobmi je omnoho zelenší vzhľadom na použitie obnoviteľných surovín a možnosti plného využitia všetkých vedľajších produktov. Najväčšou nevýhodou tohto procesu je pomerne vysoká spotreba energie, na čo sa zameria ďalší výskum a nadväzujúca diplomová práca.

Podakovanie

Príspevok vznikol s podporou Slovenskej agentúry pre vedu a výskum v projekte č. APVV-18-0134 a s podporou Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR a SAV v projekte č. VEGA 1/0374/23.

Literatúra

- (1) Azzena, U.; Carraro, M.; Pisano, L.; Monticelli, S.; Bartolotta, R.; Pace, V. *ChemSusChem* **2019**, 12 (1), 40–70.
- (2) Watanabe, K.; Yamagiwa, N.; Torisawa, Y. *Org. Process Res. Dev.* **2007**, 11 (2), 251–258.
- (3) Soták, T.; Magyarová, Z.; Shamzhy, M.; Kubů, M.; Gołabek, K.; Čejka, J.; Hronec, M. *Appl. Catal., A* **2021**, 618, 118122.
- (4) Pšidová, L. *Príprava Éterov v Prítomnosti Heterogénnych Katalyzátorov*, STU, Bratislava, 2020.
- (5) Miki, H. *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2019**, 62 (4), 173–180.

Separácia monomérov polyklonálnej protilátky od agregátov pomocou multimodálneho adsorbenta

Bernadett Szenesiová, Simona Kotuličová, Tomáš Molnár, Milan Polakovič

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

tomas.monar1@stuba.sk

Agregácia protilátok počas purifikácie a skladovania predstavuje závažný problém. Za určitých podmienok dochádza k zmenám vo vnútornej štruktúre proteínov. Tieto zmeny porušujú optimálny stav, kedy má molekula najväčšiu stabilitu a najmenej voľnej energie [1]. Narušenie optimálneho stavu napríklad zmenou pH, koncentrácie solí alebo teploty je sprevádzané zhlukovaním monomérov [2]. Agregácia môže byť reverzibilná alebo irreverzibilná. Prítomnosť agregátov pôsobí zníženie kvality produktu v dôsledku nižšej biologickej aktivity a bezpečnosti [3].

Separácia agregátov od monomérov je komplikovaný proces kvôli podobným fyzikálnym a chemickým vlastnostiam. Agregáty majú obvykle viac ionizovateľných skupín a vyššiu hydrofobicitu. Tieto vlastnosti možno využiť počas návrhu purifikačného procesu [4].

Multimodálne chromatografické adsorbenty môžu efektívne náhradiť iónovýmenné a hydrofóbne interakčné adsorbenty. Ligandy multimodálnych adsorbentov sa skladajú z iónovýmenných a hydrofóbných funkčných skupín, preto môžu viazať bielkoviny kombináciou týchto interakcií. Táto vlastnosť im zabezpečí vyššiu selektivitu v porovnaní s klasickými chromatografickými adsorbentmi [5].

Cieľom práce bolo preskúmať účinnosť multimodálnych adsorbentov s BMEA ligandom na separáciu agregátov polyklonálnej protilátky od ich monomérov. Agregáty sa pripravili teplotným šokom a následne sa vsádzkovo stanovila väzobná kapacita adsorbenta. Použitie adsorbenty boli komerčne dostupný adsorbent Capto Adhere so 6%-nou agarózovou maticou a pripravený adsorbent s BMEA ligandom so 4%-nou agarózovou maticou. Väzobná kapacita monomérov bola takmer konštantná v celom rozsahu skúmaného pH, keď sa použil pufr bez prídavku NaCl a pri 50 mM koncentrácii NaCl. So zvýšením koncentrácie NaCl na 150 a 300 mM, sa pozorovala výraznejšia zmena väzobnej kapacity v závislosti od pH. Správanie adsorbenta so 6%-nou agarózovou maticou bolo mierne odlišné. Použitím pufru bez prídavku NaCl väzobná kapacita dosahovala maximálnu hodnotu 26 mg/g adsorbenta pri pH 7, pričom pri 50 a 300 mM koncentráciách dosiahla maximálnu hodnotu 29 mg/g a 27 mg/g pri pH 6. Väzobná kapacita pri 150 mM koncentrácii NaCl klesala s rastúcim pH. Väzobná kapacita agregátov rástla s rastúcou koncentráciou NaCl.

Získané výsledky zo vsádzkových experimentov sa využili pri návrhu metódy na odstránenie agregátov prostredníctvom chromatografickej kolóny. Adsorbencia bola vykonaná pri pH 6, aby sa obmedzila nežiadúca tvorba agregátov, ktorá sa vyskytla počas inkubácie modelovej zmesi pri vyššom pH. Sledoval sa vplyv iónovej sily na čistotu produktu. Kvôli vyššej affinite agregátov k stacionárnej fáze, sa počas adsorpčnej fázy získala čistejšia frakcia monomérov. Čistota monomérov počas purifikácie s komerčným adsorbentom Capto Adhere dosiahla 95% z pôvodných 90% pri 0 mM a 50 mM koncentrácii NaCl, pričom výťažok monomérov bol

60%. Pri 300 mM koncentrácii sa neviazalo 66% proteínov, ale čistota klesla na 93%. Pre multimodálny adsorbent so 4%-nou agarózovou maticou, výtťažok proteínov bol 70% s 95%-nou čistotou.

[1] 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.

[2] Wang, W., Nema, S. & Teagarden, D. Protein aggregation-Pathways and influencing factors. *International Journal of Pharmaceutics* vol. 390 89–99 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.02.025> (2010)

[3] Roberts, C. J. Protein aggregation and its impact on product quality. *Current Opinion in Biotechnology* vol. 30 211–217 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2014.08.001> (2014).

[4] Evans William. Removing Aggregates in Monoclonal Antibody Purification. *Pharmaceutical Technology* **39**, 72–74 (2015).

[5] Gao, D., Wang, L. L., Lin, D. Q. & Yao, S. J. Evaluating antibody monomer separation from associated aggregates using mixed-mode chromatography. *J Chromatogr A* **1294**, 70–75 (2013).

Simulačný výpočet spaľovania alternatívneho tuhého paliva

Maroš Križan, Juma Haydary

Oddelenie chemického a biochemického inžinierstva ÚCHEI, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xkrizanm1@stuba.sk

Tvorba odpadu vytvára záťaž pre životné prostredie. Jednou z možností ako znížiť tento dopad je využitie určitej časti odpadu (refused-derived fuel RDF) ako alternatívneho tuhého paliva. Je to triedená zmes odpadov hlavne zložená z papiera alebo lepenky, kuchynského alebo záhradného odpadu, skla a textilu. Zloženie takejto zmesi sa môže značne líšiť v závislosti od miesta v ktorom bol odpad vyprodukovaný [1]. Jeho výhrevnosť sa uvádza od 18 do 24 MJ/kg čo ho robí vhodným na tepelné spracovanie, okrem spaľovania aj splyňovanie a pyrolýzu kedy sa dokážu získať aj iné produkty [2].

Spaľovanie RDF nám dáva možnosť tepelne spracovať odpad a využiť jeho energetický obsah. Tým pádom sa vyhnúť jeho skládkovaniu a problémom s tým spojeným. Pri spracovaní odpadu ale musíme dodržať prísne emisné normy a predpísaný nadbytok vzduchu potrebný pre spálenie odpadu. Dôležité je čistenie spalín najmä od oxidov dusíka (NO_x), oxidu siričitého (SO_2) a kyseliny chlorovodíkovej (HCl). Pretože na rozdiel od konvenčných palív sa látky ako síra a chlór v RDF môžu nachádzať vo zvýšenej miere [3]. Jednou z nevýhod spaľovania je tvorba CO_2 a teda aj nutnosť platenia poplatkov za jeho vypúšťanie do atmosféry. Na druhej strane veľkou výhodou je že RDF ako primárna surovina spaľovania je zadarmo.

Táto práca je zameraná na simulačný výpočet a optimalizáciu procesu spaľovania RDF ktorý bol realizovaný v prostredí *Aspen Plus V11*, konkrétne 10 t/h RDF. Ďalej sa zaoberá aj čo možno najefektívnejším využitím získaného tepla. Preto bola navrhnutá séria výmenníkov tepla spoločne s parnou turbínou na výrobu elektrickej energie. Okrem elektrickej energie vyrábame aj paru a horúcu vodu ktoré sú našimi produktami. Spálením odpadu sme získali popol o oveľa menšom objeme a množstve aký mala pôvodná surovina. V našom procese sa nám podarilo vyrobiť 8 MW elektrickej energie ktorú môžeme exportovať do siete. Využíva sa na to protitlaková parná turbína do ktorej vstupuje 9 MPa prehriata para. Para ktorú z procesu exportujeme má parametre: teplota 220°C a tlak 3,1 bar jej hmotnostný tok je 12,4 t/h. Horúca voda s parametrami: teplota 100°C a tlak 6 bar má hmotnostný tok 318 t/h. Čistenie splín bolo zabezpečené chemicky a to reakciami sledovaných škodlivých látok tak aby sa ich hodnoty v odchádzajúcich spaliniach nachádzali pod hornou hranicou určenou vyhláškou ministerstva životného prostredia. Tieto chemikálie sa budú musieť nakupovať, a preto sa budú započítavať do prevádzkových nákladov. Ide o malé množstvo takže ich regenerácia sa zdá byť neekonomická.

Z výsledkov tejto simulácie vyplýva že takáto aplikácia môže byť zaujímavá ak je prevádzkovaná správne aj ekologickejšia ako skládkovanie odpadov, samozrejme o uplatnení rozhodne až ekonomická analýza procesu. Počiatočná investícia ale bude najmenšia v porovnaní s inými termickými procesmi spracovania RDF. Ďalej vieme povedať že množstvo vyrobenej teplej vody je použiteľné na vykurovanie okolitých budov. Para zasa môže byť predaná priemyselným odberateľom.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu AVPVV-19-0179 poskytnutým Agentúrou na podporu výskumu a vývoja.

Literatúra

- [1] G. Gaľko *et al.*, “Evaluation of alternative refuse-derived fuel use as a valuable resource in various valorised applications,” *Energy*, vol. 263. Elsevier Ltd, Jan. 15, 2023. doi: 10.1016/j.energy.2022.125920.
- [2] M. Alfè *et al.*, “Pyrolysis and Gasification of a Real Refuse-Derived Fuel (RDF): The Potential Use of the Products under a Circular Economy Vision,” *Molecules*, vol. 27, no. 23, Dec. 2022, doi: 10.3390/molecules27238114.
- [3] E. Jannelli and M. Minutillo, “Simulation of the flue gas cleaning system of an RDF incineration power plant,” *Waste Management*, vol. 27, no. 5, pp. 684–690, 2007, doi: 10.1016/j.wasman.2006.03.017.

Membránová kryštalizácia – metódy zvyšovania výťažku hydroxidu horečnatého

E. Komačková¹, J. Fehér²

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

Odsolňovanie morskej vody sa stalo dôležitým zdrojom čerstvej vody. Avšak, vzniknutý koncentrovaný slaný roztok po procese odsolenia predstavuje značné environmentálne a ekonomické riziko. Solňanky a dokonca aj priemyselné odpadové vody môžu slúžiť ako vhodnejší a ekologickejší zdroj dôležitých minerálov v porovnaní s konvenčnou ťažbou nerastov ako napríklad horčíka a lítia. Horčík môže byť vyvázaný z týchto odpadových vôd vďaka svojej minimálnej rozpustnosti vo forme hydroxidu horečnatého [1], [2].

Cieľom tejto práce bolo skúmať proces membránovej kryštalizácie $Mg(OH)_2$ s využitím anión-výmenných dutých membrán vo forme vlákien na zvýšenie výťažku $Mg(OH)_2$. V dôsledku nadmerného presýtenia v blízkosti vlákien zostávala väčšina produktu zachytená na vláknach.

Na výrobu hydroxidu horečnatého sa používali membránové moduly s dutými vláknami. Proces bol založený na spojení Donnanovej dialýzy a reaktívnej kryštalizácie. Na testovanie jednotlivých modulov sa používali modelové roztoky $MgCl_2$ a NaOH, kde NaOH pretekal vo vnútri vlákien a chlorid horečnatý sa nachádzal v medzi vláknovom priestore. Hydroxid sodný sa v roztoku nachádzal vo štvornásobnom stechiometrickom nadbytku. Počas procesu dochádzalo k samovoľnej výmene hydroxidových a chloridových iónov cez membránu, pričom produkt sa tvoril na vonkajšej strane vlákien, väčšinou na povrchu membrány. Skúmali sa vplyvy rôznych podmienok na celkový výťažok $Mg(OH)_2$. Konkrétne sa skúmal vplyv prídavku roztoku HCl v rôznych koncentráciách (0,5%, 1% a 2%), vplyv prídavku koagulantov - kyseliny etyléndiamintetraoctovej (EDTA) a polyakrylamidu (PAM) a vplyv ultrazvuku.

Výťažok kryštálov bol vyšší, ak sme počas procesu použili koncentrovanejšiu kyselinu chlorovodíkovú. Tiež sme dosiahli vyšší výťažok, keď sme zriedenú HCl privádzali dvakrát počas procesu. Avšak všetky tieto výťažky sa pohybovali iba na úrovniach 2-20% kvôli veľkému množstvu produktu zachytenom na povrchu membrány. Po aplikovaní ultrazvuku nastala pozitívna zmena vo výťažku $Mg(OH)_2$, avšak menej výrazná ako pri aplikovaní zriedenej HCl. Ako najslubnejší výsledok sa ukázal prídavok 0,1M EDTA, kedy sme zaznamenali zväčšenie kryštálov a výťažok až 51%.

Podakovanie

Táto práca bola vykonávaná v rámci projektu IP (rozhodnutie č.6/2023) podporované ministerstvom obchodu a priemyslu Českej Republiky. Projekt využíva infraštruktúru membránových centier.

Literatúra

- [1] F. Vassallo *et al.*, "A pilot-plant for the selective recovery of magnesium and calcium from waste brines," *Desalination*, vol. 517, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.desal.2021.115231.

- [2] G. Battaglia *et al.*, "Analysis of particles size distributions in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipitation from highly concentrated MgCl_2 solutions," *Powder Technol.*, vol. 398, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.powtec.2021.117106.

Vývoj a aplikácia viackriteriálnej analýzy pre vodíkové technológie

M. Mócová, D. Kraviarová, J. Janošovský

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

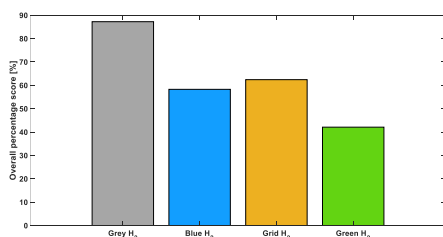
xmocova@stuba.sk

Úvod

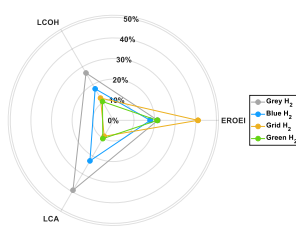
Priemysel pri prechode na udržateľnejšie postupy musí prijímať dôležité rozhodnutia. Zodpovední pracovníci musia analyzovať čoraz väčšie množstvo dát a rôznorodé kritériá. Pomoc môže priniesť využitie MCDA (z angl. Multi-criteria decision analysis), umožňujúcej zohľadniť vplyv viacerých kritérií súčasne a získať objektívne najlepšie rozhodnutie. V článku ukážeme aplikáciu MCDA na príklade výroby vodíka pre trajekt, ktorý sa 7 hodín pohybuje v Jadranskom mori na plne elektrický pohon [1]. Porovnávajú sa štyri metódy produkcie H_2 – parným reformingom zemného plynu (tzv. šedý H_2), parným reformingom spojeným so zachytávaním CO_2 na K_2CO_3 (tzv. modrý H_2), elektrolýzou poháňanou elektrinou zo siete (tzv. sieťový H_2) a elektrolýzou využívajúcou elektrinu zo siete aj z plávajúcich solárnych panelov (tzv. zelený H_2). Pomocou výsledkov zo simulácie sme vypočítali tri kľúčové ukazovatele – energetickú návratnosť investície (EROEI), cenu vodíka (LCOH) a normalizovanú hodnotu LCA (z angl. Life-Cycle Assessment). Uvažovali sme s cenou elektriny (150 €/MWh) a zemného plynu (0,976 €/Nm³) z roku 2022 [2], s ktorými pracovali aj v zdrojovej práci [1].

Praktická časť

V rámci MCDA sme nestanovili dôležitosť jednotlivých kritérií, čím sme dosiahli objektívny výsledok bez vplyvu subjektívneho postoja hodnotiteľa. Vytvorili sa všetky možné konzistentné kombinácie váh a výsledná percentuálna úspešnosť porovnávaných výrob je váženým priemerom ich umiestnenia. Body na Obr.1 b) predstavujú percentuálnu úspešnosť alternatívy z hľadiska jednotlivých kritérií. Oblast' ohraničená trojicami čiar reprezentuje celkové percentuálne hodnotenie. Najväčšia plocha na grafe predstavuje najlepšie umiestnenú alternatívu, čo je viditeľné aj na Obr.1 a). Objektívne najlepšou sa javí byť produkcia sivého vodíka parným reformingom.



(a)

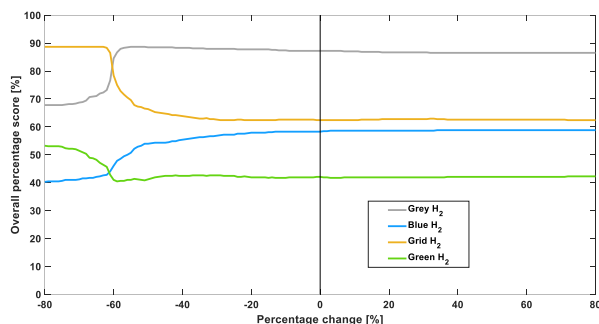


(b)

Obr.1 Percentuálne skóre jednotlivých alternatív (a) so zobrazením podielu jednotlivých kritérií na finálnom hodnotení (b)

Predmetom citlivostnej analýzy bolo sledovanie vplyvu ceny zemného plynu, prevádzkových nákladov a ceny elektriny. Zatiaľ čo prvé dve hodnoty nemali výrazný vplyv na umiestnenie

alternatív, pri poklese ceny elektrickej energie pod 60 % sa atraktívnejšou stáva výroba sieťového H_2 . Rovnako sa zelený vodík dostáva na tretiu priečku (Obr.2).



Obr.2 Vplyv ceny elektriny na výsledné skóre jednotlivých metód výroby H_2

Z aktuálnych trendov vyplýva pokles kvality ropy, zemného plynu aj uhlia [3]. Tým sa energetické náklady na spracovanie zvýšia, a teda klesne EROEI týchto palív. Na druhej strane, vývoj v smere obnoviteľných zdrojov naznačuje možné zlepšenie EROEI v budúcnosti [3]. Na základe toho sme sledovali potenciálne zmeny EROEI výrobných alternatív, avšak výrazné odchýlky v dosiahnutom skóre zaznamenané neboli. Predpokladá sa rozširovanie používania plávajúcich solárnych panelov, čo povedie k pokroku v technológii i materiáloch, a tým aj k minimalizácii environmentálnej záťaže [4]. Pokles vplyvu panelov na konečnú hodnotu LCA v prípade zeleného vodíka by musel prekročiť 60 %, aby dosiahol druhú pozíciu.

Záver

Cieľom práce bolo ukázať možnú aplikáciu MCDA pri výbere metódy produkcie H_2 pre trajekt v Jadranskom mori. Skóre každej alternatívy sa určovalo na základe ceny vodíka, normalizovanej hodnoty LCA a energetickej návratnosti investície. Pri daných cenách surovín a technologickej úrovni jednotlivých metód sa najatraktívnejšou zdá byť stále produkcia vodíka parným reformingom zemného plynu. Až výrazný pokles cien elektriny zvýhodňuje sieťový H_2 . Na základe existujúcich trendov sa predpokladali aj možné scenáre v zmysle zmeny EROEI či LCA zeleného vodíka. Aj táto citlivostná analýza potvrdila dominanciu šedého vodíka.

Literatúra

- [1] E. Barbera, A. Mio, A. Massi Pavan, A. Bertucco, and M. Fermeglia, Sustainability analysis of hydrogen production processes, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2023**, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.122
- [2] Italian Regulatory Authority for Energy Networks and Environment (ARERA). Data and statistics [n.d].
- [3] J.D. Murphy, M. Raugei, M. Carbajales-Dale, B. R. Estrada, Energy Return on Investment of Major Energy Carriers: Review and Harmonization, *Sustainability*, vol. 14, **2022**, doi: 10.3390/su14127098
- [4] S. Gorjian, H. Sharon, H. Ebadi, K. Kant, F. B. Scavo, G. M. Tina, Recent technical advancements, economics and environmental impacts of floating photovoltaic solar energy conversion systems, *Journal of Cleaner Production*, vol. 278, **2021**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124285

Zvyšovanie kapacity redoxnej prietokovej batérie pomocou redoxnej mediácie

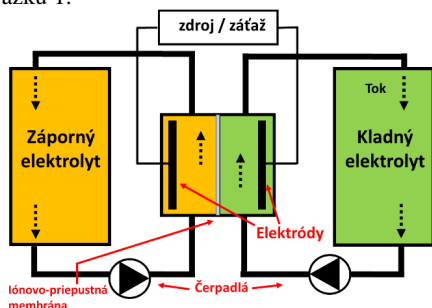
Bc. Martin Spurný, Ing. Petr Mazúr, Ph.D.

Ústav chemického inžinýrství, VŠCHT Praha, Technická 3, Praha 6-Dejvice, 166 28

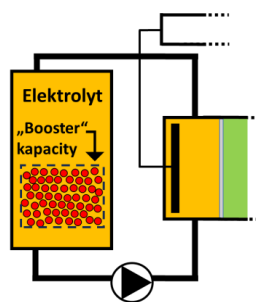
spurnym@vscht.cz

Úvod

Environmentálne problémy súvisiace s využívaním fosílnych palív v energetike sú motiváciou k hľadaniu technických riešení, ktoré by umožnili fungovanie modernej ekonomiky bez emisií skleníkových plynov. Jedným z možných riešení je využitie obnoviteľných zdrojov elektrickej energie. Niektoré obnoviteľné zdroje závisia na počasi alebo dennej dobe, čo so sebou prináša nekonštantné dodávky do rozvodnej siete. To vyžaduje technológiu schopnú túto elektrinu efektívne uskladniť a zaistiť jej nepretržitú plnú dostupnosť. Medzi potenciálnymi kandidátmi na túto úlohu patria aj redoxné prietokové batérie. Redoxná prietoková batéria (RFB, redox flow battery) je systém tvorený dvojicou nádrží s elektrolytmi, ktoré sú potrubím prepojené s prietokovým elektrochemickým článkom, v ktorom na inertných elektródach prebieha premena elektrickej energie na chemickú a naopak. Uprostred článku sa nachádza iónovo-priepustná membrána, ktorá bráni premiešaniu elektrolytov, no zachováva vodivé spojenie [1]. Schéma RFB je k dispozícii na Obrázku 1.



Obrázok 1: Schéma RFB



Obrázok 2: Kapacitný booster v RFB

Kapacita RFB je daná objemom uskladnených elektrolytov a maximálnou možnou koncentráciou v nich rozpustených aktívnych látok. Perspektívnym spôsobom, ako obísť maximálny koncentračný limit, je využitie redoxnej aktívnej látky imobilizovanej v pevnej fáze (tzv. kapacitný booster), ktorá je v kontakte s elektrolytom (Obrázok 2). Elektrolyt tak plní funkciu redoxného mediátora medzi imobilizovanou aktívnou látkou a elektródou a sám uchováva kapacitu až po nabití/vybití imobilizovanej látky [2]. Pre čo najväčšie využitie kapacity boostru je treba optimalizovať spôsob jeho imobilizácie do podoby mechanicky stabilných granúl pomocou vhodného spojiva.

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bolo preskúmať možnosti zvyšovania kapacity záporného elektrolytu RFB pomocou kapacitného boostru. Základnou platformou na testovanie bol laboratórny prietokový

článok s vodnými elektrolytmi. Aktívnou látkou v zápornom elektrolyte bol 2,7-izomér soli kyseliny 9,10-antrachinón disulfónovej so sodným protiíonom (2,7-AQDS-Na, Synthesia).

Kapacitný booster bol pripravený zo zmesi aktívnej látky (vo vode málo rozpustný izomér 2,6-AQDS-Na, Synthesia), polymérneho spojiva, vodivostného činidla (sadze Vulcan XC72R, CABOT) a prípadne porogénneho činidla (Na_2SO_4 , Sigma-Aldrich). Do tejto zmesi bolo pridané rozpúšťadlo za vzniku viskózneho hmoty, z ktorej bol následne odparením rozpúšťadla vytvorený granulát. Granulát bol pri teste vložený do tubusu, skrz ktorý preteká záporný elektrolyt. Boli testované tri skupiny boosteru odlišujúce sa z hľadiska použitého spojiva zabezpečujúceho jeho mechanickú pevnosť. Týmto spojivami boli teflón (PTFE, Sigma-Aldrich), polyetylén (LDPE, Sigma-Aldrich) a sulfónovaný fluoropolymér (Nafion®, Ion Power). Náplňou testov bolo skúmať rôzne hmotnostné podiely spojiva a pomocných činidiel na zvýšenie kapacity prietokového článku. Hmotnostný podiel aktívnej látky mal pri všetkých testoch identickú hodnotu 67% 2,6-AQDS-Na. Merania pozostávali z cyklického nabíjania a vybíjania (prúdová hustota 100 mA/cm^2 , medze potenciálu $-0,55 \text{ V}$ až $+0,05 \text{ V}$ vs. SHE), kedy bola porovnávaná kapacita článku s prídavkom boosteru oproti kapacite článku bez prídavku boosteru.

Výsledky a diskusia

Booster na báze teflónu bol testovaný so štyrmi hmotnostnými obsahmi spojiva a vodivostného činidla, kedy bol pomer (%)teflón:(%)sadze 16:16, 22:11, 11:22 a 33:0. Na vytvorenie granulátu bol použitý izopropanol ako rozpúšťadlo. Vo všetkých prípadoch došlo k navýšeniu kapacity, pričom využitie aktívnej látky v boosteroch bolo 54%, 51%, 44% a 76% teoretickej kapacity imobilizovanej látky. Napriek pozitívnym výsledkom sa tento prístup ukázal ako slepá ulička, keďže vo všetkých prípadoch sa pri dlhodobom pretekaní elektrolytu booster rozpadol.

Na základe týchto výsledkov bol v druhej fáze testovania ako spojivo využitý polyetylén a ako rozpúšťadlo bol použitý toluén (Lach-Ner). V prípade hmotnostných pomerov (%)LDPE:(%)sadze 16:16 a 10:23 nedošlo k navýšeniu kapacity elektrolytu. Následne bol vykonaný test boosteru obsahujúceho porogénne činidlo (Na_2SO_4). Hmotnostný obsah (%)LDPE:(%)sadze:(%) Na_2SO_4 v boosteri bol 10:13:9. V tomto teste sa podarilo navýšiť kapacitu, pričom aktívna látka bola využitá z 51%. Po teste bol tubus s boosterom vybraný z článku, no nedošlo k opätovnému zníženiu kapacity na pôvodnú hodnotu, čo značí vymytie aktívnej látky do elektrolytu.

V poslednom teste bola hmotnosť granulátu tvorená z 16% sulfónovaným polymérom a z 16% sadzami. Sulfónovaný polymér bol do zmesi dodaný vo forme roztoku izopropanolu (Liquion, Ion Power). Pri tomto teste bolo pozorované zvýšenie kapacity s využitím aktívnej látky z 20%. V kontrolnom teste bez boosteru bolo pozorované opätovné zníženie kapacity na pôvodnú hodnotu.

Záver

Pri posudzovaní rôznych možností zvyšovania kapacity redoxnej prietokovej batérie bola objavená možnosť zvýšenia kapacity pomocou granulátu na báze sulfónovaného fluoropolyméru a vodivostného činidla. Toto zloženie sa vyznačovalo 20% využitím aktívnej látky, mechanickou stabilitou v prostredí tečúceho elektrolytu, ako aj stabilitou z hľadiska imobilizácie aktívnej látky.

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. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(88\)80005-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(88)80005-3).
- [2] Cheng, Y.; Wang, X.; Huang, S.; Samarakoon, W.; Xi, S.; Ji, Y.; Zhang, H.; Zhang, F.; Du, Y.; Feng, Z.; et al. Redox Targeting-Based Vanadium Redox-Flow Battery. *ACS Energy Letters* **2019**, 4 (12), 3028-3035. DOI: 10.1021/acsenergylett.9b01939.

Zhodnocení hovězích kostí na přírodní produkty s přidanou hodnotou pomocí zelených rozpouštědel – optimalizace procesu

Nikol Krusberská^{1,2}, Ivana Troppová¹, Lenka Matějová¹

*¹Institut environmentálních technologií, CEET, VŠB– Technická Univerzita Ostrava,
17.listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava, Česká republika*

*²Fakulta materiálově-technologická, VŠB– Technická Univerzita Ostrava,
17.listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava, Česká republika*

nikol.krusberska.st@vsb.cz

Úvod

Biogenní odpad (zejména vedlejší živočišné produkty, zkratkou VŽP - kosti, chrupavky, kůže, peří, paráty atd.) a směs živočišných zbytků/odřezků např. ze supermarketů představují skupinu velkoobjemového biomasového odpadu, který se za poplatek odváží do kafilérií ke zpracování či likvidaci, i když je možné jej dále zpracovat na přírodní produkty s přidanou hodnotou jako je kolagen, aminokyseliny, cholesterol, mastné kyseliny a hydroxyapatit pomocí moderních zelených vysokotlakých technologií (*angl.* green high-pressure technologies). Mezi tyto technologie patří superkritická extrakce oxidem uhličitým (bez nebo s dalším rozpouštědlem) nebo extrakce podkritickou vodou [1,2]. Získané přírodní látky lze využít pro výživu zvířat v zemědělství nebo při výrobě krmiv, doplňků stravy a kosmetiky. Navíc vyvinuté zelené vysokotlaké technologie mohou být alternativní technikou, jak ošetřit/sterilizovat kostní štěpy např. před jejich implantací v ortopedické praxi [3].

Cílem této práce je studovat vliv procesních podmínek superkritické extrakce oxidem uhličitým a extrakce podkritickou vodou na kvalitu a množství získaných přírodních látek. Byl studován vliv teploty, tlaku, přídavku pomocného rozpouštědla (vody) do superkritického CO₂ a extrakce přehřátým etanolem na výtežnost spektra aminokyselin a chemické a texturní vlastnosti pevného kostního zbytku (kostních štěpů), a to pomocí vysokotlaké kapalinové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (HPLC-TQ), termogravimetrické analýzy (TGA), organické elementární analýzy (OEA) a fyzisorpce dusíku při 77 K.

Experimentální část

Hovězí kosti (žebra) byly odebrány z Těšínských jatek, s.r.o. (Slezské uzeniny, Česká Republika). Byly povařeny (2 h) a kryogenně nadrceny na velikostní frakci ~5 mm. Poté bylo extrahováno 11-40 g kostního substrátu i.) pokritickou vodou při 50-225 °C a 10-30 MPa, ii.) superkritickým CO₂ při 60 °C a 10-70 MPa a iii.) superkritickým CO₂ s přídavkem 30 hm.% nebo 50 hm.% H₂O jako pomocného rozpouštědla při 60 °C nebo 150 °C při 10 MPa. Použitá zařízení pro extrakce jsou znázorněna na Obr. 1a,b.

Chemická analýza extrahovaných kostí zahrnující stanovení vlhkosti, těkavých látek, fixního uhlíku a popela v hm. % byla stanovena pomocí termogravimetrického analyzátoru TGA 701 (LECO, USA) podle standardu ASTM D7582. Stanovení elementárního složení (tj. C, H, N v hm. %) extrahovaných kostních bylo provedeno pomocí analyzátoru CHNS 628 (LECO, USA) podle standardu ASTM D3172-13 a D5373-16. Texturní vlastnosti extrahovaných kostí jako je specifický povrch a distribuce velikostí pórů byly stanoveny pomocí fyzisorpce dusíku při 77 K na aparatuře

3Flex (Micromeritics, USA) Stanovení aminokyselin v kapalných extraktech bylo měřeno pomocí HPLC-TQ na Shimadzu (Nexera X2).



Obr. 1 (a) Zařízení pro extrakci podkritickou vodou, (b) zařízení pro extrakci superkritickým CO₂ (s nebo bez pomocného rozpouštědla), (c) kostní štěpy po extrakci, (d) extrahovaný produkt na bázi mastných kyselin.

Výsledky a diskuze

Vzhledem k tomu, že teplota a tlak významně ovlivňují dielektrickou konstantu rozpouštědla charakterizující jeho polaritu a rozpouštěcí schopnost, ovlivňují i rozpustnost cenných přírodních látek v testovaných rozpouštědlech (tj. H₂O, CO₂ a vodou obohaceném CO₂). Byl zkoumán vliv těchto parametrů na výtěžek aminokyselin a kvalitu kostních štěpů. Při použití extrakce podkritickou vodou bylo dosaženo nejvyšších výtěžků alaninu, isoleucinu a glycinu, zatímco při extrakci superkritickým CO₂ byly nejvyšší výtěžky aminokyselin tyrosin, threonin a fenylalanin. Zvýšená teplota podkritické vody v rozmezí 50–225 °C při 10 MPa zvýšila výtěžky aminokyselin, což odpovídalo sníženému množství těkavých látek a zvýšenému množství popela v extrahovaných kostních štěpech. Přídavek H₂O jakožto pomocného rozpouštědla k superkritickému CO₂ zvýšil výtěžky všech aminokyselin (v µg/g) o jeden řád. Byl prokázán vliv teploty (60 °C vs. 150 °C při 10 MPa) na výtěžky aminokyselin i kvalitu kostních štěpů.

Závěr

Extrakce podkritickou vodou a extrakce superkritickým CO₂ (bez i s pomocným rozpouštědlem) s recyklací CO₂ představují ekologicky šetrné a udržitelné způsoby získávání cenných přírodních látek/produktů z odpadu živočišného původu, a případně nabízí alternativní způsob efektivního ošetření kostních štěpů pro ortopedickou praxi.

Poděkování

Experimentální výsledky byly dosaženy pomocí Velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT ČR (projekty č. LM2018098 a LM2023056). Autoři také děkují Jaroslavu Kuchyňovi z IET, CEET, VŠB-TUO za HPLC analýzu.

Literatura

- [1] Baiano, A. *Molecules* **2014**, 19, 14821–14842.
- [2] Silva, J.C., Barros, A.A., Aroso, I.M., Fassini, D., Silva, T.H., Reis, R.L., Duarte, A.R.C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, 6922–6930.
- [3] Fages, J., Jean, E., Frayssinet, P., Mathon, D., Poirier, B., Autefage, A., Larzul, D. J. *Supercrit. Fluids*, **1998**, 13, 351–356.

Modelovanie a optimalizácia splyňovania tuhého alternatívneho paliva

Matej Koritár, Juma Haydary

Oddelenie chemického a biochemického inžinierstva ÚCHEI, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xkoritar@stuba.sk

Spracovanie a recyklácia odpadu sa stáva stále dôležitejšou témou v spoločnosti. Jednou z možností tohto spracovania je splyňovanie. Je to termo-chemický proces energetického zhodnotenia suroviny. Jedná sa o jej parciálnu oxidáciu, pričom sa generuje teplo, ktoré je následne využité na termický rozklad zvyšnej časti suroviny. Ako splyňovacie médium bol v tejto práci použitý čistý vzduch, avšak je možné použiť vzduch obohatený kyslíkom alebo čistý kyslík za účelom zvýšenia výhrevnosti produktového plynu. Hlavným produktom splyňovania je syntézny plyn, ktorý je ďalej spracovávaný. Dôležitými zložkami v tomto plyne sú vodík a oxid uhoľnatý, ktoré sa dajú spáliť v spaľovacej turbíne a takto sa využije tepelný obsah plynu na výrobu elektrickej energie. Alternatívna možnosť je čistenie a separácia zložiek zo syntézneho plynu, ktoré sa dajú využiť ako suroviny v ďalších procesoch.

Cieľom tejto práce je vytvorenie modelu samostatnej jednotky, ktorá bude splyňovať tuhé alternatívne palivo za účelom maximalizácie využitia jeho energetického obsahu na výrobu elektrickej energie. Tuhé alternatívne palivo (RDF) bolo použité ako surovina pre proces splyňovania. Toto palivo predstavuje frakciu komunálneho odpadu, ktorá má vhodné fyzikálne vlastnosti pre termické spracovanie. Získava sa z komunálneho odpadu separáciou vhodných zložiek, ako napríklad plasty a papier. Výsledné tuhé alternatívne palivo sa vyznačuje lepšou výhrevnosťou v porovnaní s neupraveným komunálnym odpadom. [1]

Problémom pri splyňovaní odpadových palív sú nežiaduce produkty, ktoré sa nachádzajú v syntéznom plyne. Najčastejšie sú to zlúčeniny síry (H_2S), chlóru (HCl) a dechty. Tieto zlúčeniny budú kondenzovať a usadzovať sa v jednotlivých zariadeniach. Budú ich upchávať a spôsobovať koróziu. Preto je nutné neustále monitorovať ich koncentráciu v syntéznom plyne a ak je príliš vysoká, treba plyn čistiť. Dechty je možné z plynu odstrániť pomocou absorpcie, napríklad do esterov vyšších organických kyselín. Je viacero možností ako odstrániť nežiaduce plynné zlúčeniny síry a chlóru. Dá sa využiť absorpcia do roztokov kvapalných látok – mokrá metóda, alebo suchá metóda založená na chemisorpcii plynu do tuhých látok. [2] V tejto práci bola použitá suchá metóda.

Na modelovanie splyňovacej jednotky bol použitý program Aspen Plus. Ako základ výpočtu bolo zvolených 10 t/h vlhkého tuhého alternatívneho paliva. Pred vstupom do splyňovacieho reaktora bola surovina upravená sušením na nižší obsah vlhkosti. Celý proces splyňovania prebieha pri zvýšenom tlaku 36 bar. Pri zvýšenom tlaku celého procesu má kompresor spaľovacej turbíny nižší výkon, lebo nemusí stláčať syntézny plyn, ale len vzduch použitý na splyňovanie, ktorého objem je menší. Splyňovanie prebieha pri teplote 1185 °C. Množstvo splyňovacieho vzduchu bolo sytadené tak, aby konverzia uhlíka v surovine dosiahla 100% a obsah vodíka a oxidu uhoľnatého v syntéznom plyne bol čo najvyšší. Plyn obsahoval 24,13% obj. vodíka a 29,44% obj. oxidu uhoľnatého.

Z horúceho syntézneho plynu sú odseparované tuhé častice a jeho tepelný obsah je využitý na výrobu vysokotlakovej vodnej pary. V tejto časti procesu prebieha aj čistenie plynu. Syntézny plyn obsahuje 0,16% obj. HCl , 0,072% obj. H_2S a 0,055% obj. dechtov, ktoré boli reprezentované zlúčeninou naftalénu. Na čistenie zlúčenín síry a chlóru boli použité oxid zinočnatý

a hydrogénuhličitan sodný. Dechty boli absorbované do metylesteru kyseliny olejovej. Vyčistený a ochladený plyn vstupuje do spaľovacej komory turbíny, kde sa spáli za vzniku ďalšieho tepla a spalín. Horúce spaliny expandujú v turbíne, generujú elektrickú energiu a poháňajú kompresor. Spaľovacia turbína vyrába 14MW elektrickej energie. Spaliny na výstupe z turbíny majú 730 °C, takže ich tepelný obsah je využitý na výrobu vodnej pary. Taktiež obsahujú oxidy dusíka, ktoré musia z nich byť odstránené. Toto sa dosiahne suchou chemisorpciou pomocou močoviny, za vzniku plynného dusíka, vody a oxidu uhličitého.

Využitím tepla spalín a syntézneho plynu sa vyrobí 49600 kg/h prehriatej vodnej pary o teplote 600 °C a tlaku 9 MPa. Para je expandovaná v parnej turbíne na 0,2 MPa, pričom sa vyrobí 10,2 MW elektrickej energie. Para je následne skondenovaná, pričom jej zvyšné teplo je použité na výrobu horúcej vody o teplote 90 °C a prietoku 349 m³/h. Straty vody a pary zo systému odplynom a odluhom sú kompenzované prívodom čerstvej vody o prietoku 0,48 m³/h.

Z výsledkov modelu jednotky splyňovania tuhého alternatívneho paliva vyplýva, že tento proces je vhodný na získanie energie z takejto suroviny. Výhodou splyňovania oproti spaľovaniu je možnosť použitia spaľovacej turbíny, a teda výroby väčšieho množstva elektrickej energie vzhľadom na dané množstvo suroviny. Nevýhody pri porovnaní so spaľovaním sú komplikovanosť procesu splyňovania, vysoké investičné náklady a prísne limity na nežiaduce látky v syntéznom plyne.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV-19-0179 poskytnutým Agentúrou na podporu výskumu a vývoja.

Literatúra

- [1] Montejo, C.; Costa, C.; Ramos, P.; Márquez, M. del C. Analysis and Comparison of Municipal Solid Waste and Reject Fraction as Fuels for Incineration Plants. *Applied Thermal Engineering* **2011**, 31 (13), 2135–2140.
- [2] Haydary, J.; Rapčanová, E.; Škulec, M. Purification of Syngas from Refuse-Derived Fuel (RDF) Gasification: Techno-Economic Analysis. *Thermal Science and Engineering Progress* **2023**, 44, 102024.

Potravinárska a kozmetická chémia a technológia

3D tlač potravín

Zuzana Vašeková, Lucia Minarovičová

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

xvasekova@stuba.sk

3D tlač, označovaná aj ako aditívna výroba alebo rapídne modelovanie, je vznikajúca digitalizovaná technológia, ktorá si v poslednej dobe získava široký záujem zo strany výskumníkov, priemyslu a verejnosti. Využitie nachádza v rôznych oblastiach, ako napríklad v strojárstve, medicíne, umení, ale aj v gastronómii [1].

Podobne ako v iných technológiách 3D tlače, tlač potravín vytvára 3D objekt postupným vrstvením série 2D obrazcov. Medzi hlavné spôsoby tlače potravín patria technológie využívajúce práškové lôžka, extrúziu tlač alebo metódy založené na princípoch 2D atramentovej tlače [2].

V oblasti potravinárstva je 3D tlač používaná z niekoľkých dôvodov - poskytuje možnosť vlastného návrhu modelu a textúry jedla, dokáže zlepšiť vzhľad výsledného jedlého produktu dizajnovaním komplexných štruktúr a kontrolovaním ich konštrukcie na mikro aj makro úrovni, a je schopná vývinu nových potravinových materiálov [3].

Pomocou tejto technológie môžu byť vhodné ingrediencie zmiešané a spracované do rôzne zložitých tvarov a štruktúr, ktoré by nebolo možné vytvoriť tradičnými postupmi výroby. Je dokonca možné vytvárať úplne nové textúry a príchute. Existuje preto predpoklad, že 3D tlač má potenciál povzniesť úroveň spracovania a prípravy jedla v dnešnej modernej dobe [4].

Materiály určené pre tlač, inak označované aj ako "potravinové atramenty" je možné rozdeliť do jednotlivých skupín podľa rôznych kritérií. Jeden z mnohých klasifikačných systémov atramenty delí podľa ich tlačiteľnosti na prirodzene a neprirodzene tlačiteľné. Medzi prirodzene tlačiteľné materiály patria cukrárenské atramenty, akými sú napríklad čokoláda alebo cesto, či mliečne alebo jedlé hydrogélové atramenty. Do kategórie neprirodzene tlačiteľných materiálov zaraďujeme atramenty pripravené z rastlín alebo z mäsa [5], či už vo forme mäsovej pasty, alebo priamo zo živých buniek, ktoré sa následne kultivujú v bioreaktore [6].

Na zlepšenie reologických vlastností používaných potravinových zmesí sa často využívajú rôzne aditíva. Vďaka svojej schopnosti zadržiavať veľké množstvo vody prostredníctvom fyzikálnych a chemických mechanizmov sa v 3D tlači často uplatňujú hydrokoloidy a niektoré proteíny, ktoré dokážu zabezpečiť vhodné štruktúrne vlastnosti zmesi [7].

Technológia tlače potravín sa vyvíja smerom, ktorý sa snaží uspokojiť rozmanité požiadavky rôznych kategórií spotrebiteľov. Deti, športovci, ľudia so špeciálnymi diétami, starší ľudia či budúce matky majú rozličné potreby príjmu jednotlivých zložiek potravy. Pre starších ľudí, ktorí majú problémy so žuvaním a prehĺtaním je možné vytlačiť jedlo hladkej konzistencie v tvare pôvodného pokrmu, čo pomáha zvyšovať úroveň ich každodenného stravovania [3].

Spolu s nárastom svetovej populácie narastá aj snaha zabezpečiť udržateľné zdroje výživy a príťažlivých potravín. 3D tlač ponúka možnosť využiť nové nutrične bohaté potravinové materiály, vrátane exotických potravín (napr. hmyz), ktoré sú pre väčšinu ľudí neakceptovateľné v pôvodnej forme. 3D tlač môže slúžiť aj ako nový spôsob varenia. Predpokladá sa, že výroba niektorých tradičných potravín, ako čokoláda, zmrzlina či sušienky, bude pomocou 3D tlače inovovaná o nové textúry a príchute [4].

Literatúra

- [1] Dankar, I.; Haddarah, A.; Omar, F. E. L.; Sepulcre, F.; Pujolà, M. Trends Food Sci. Technol. **2018**, *75*, 231–242.
- [2] Lanaro, M.; Forrestal, D. P.; Scheurer, S.; Slinger, D. J.; Liao, S.; Powell, S. K.; Woodruff, M. A. J. Food Eng. **2017**, *215*, 13–22.
- [3] Vithani, K.; Goyanes, A.; Jannin, V.; Basit, A. W.; Gaisford, S.; Boyd, B. J. Pharm. Res. **2018**, *36* (1), 1–20.
- [4] Yang, F.; Zhang, M.; Bhandari, B Crit. Rev. Food Sci. Nutr. **2015**, *57* (14), 3145–3153.
- [5] Voon, S. L.; An, J.; Wong, G.; Zhang, Y.; Chua, C. K. Virtual Phys. Prototyping **2019**, *14* (3), 203–218.
- [6] Dick, A.; Bhandari, B.; Prakash, S. Meat Sci. **2019**, *153*, 35–44.
- [7] Tejada-Ortigoza, V.; Cuan-Urquiza, E. Foods **2022**, *11* (9), 1191.

Ochrana pokožky pred digitálnym smogom

Zuzana Turányiová, Jarmila Hojerová

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

xturanyiova@stuba.sk

Úvod

Práca sa venuje hodnoteniu účinnosti látok pri ochrane pokožky pred digitálnym smogom zapríčineným modrým svetlom (MS) z elektronických zdrojov.

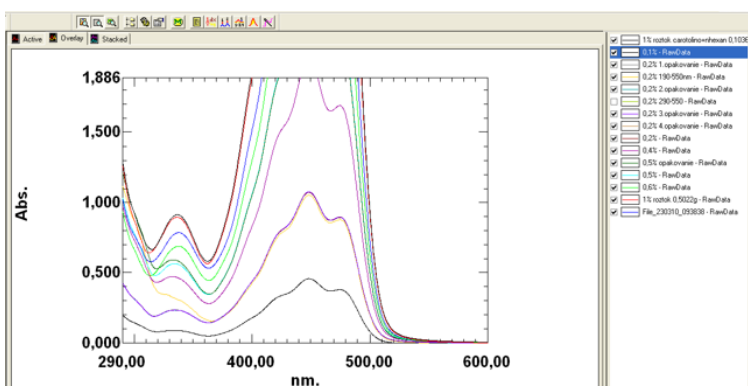
V prirodzenej forme je MS súčasťou slnečného žiarenia. Keďže v jeho viditeľnom spektre má najkratšiu vlnovú dĺžku (400–480 nm) a teda najvyššiu energiu¹, predstavuje vysokoenergetické viditeľné svetlo. S človekom je MS v symbióze od začiatku jeho existencie: pôsobí ako dôležitý regulátor cirkadiálneho rytmu², bdlosti a dobrej nálady. Problém nastal v ostatných rokoch, keď sme MS v extrémnej miere „priniesli“ do interiérov umelými zdrojmi. Vyžarujú ho smartfóny, tablety, počítače a televízory s LED (z angl. *Light Emitting Diode*) podsvietením. Na jednej strane tieto technológie nám zjednodušili život a priniesli nové vizuálne zážitky, na strane druhej extrémne zvýšili úroveň vystavenia MS a priniesli obavy z jeho zdravotných rizík. Preukázalo sa, že podobne ako UV žiarenie aj MS generuje reaktívne formy kyslíka (angl. *Reactive Oxygen Species*, ROS) a vyvoláva oxidačné poškodenie kože³. V porovnaní s UV žiarením má MS dlhšiu vlnovú dĺžku, takže do kože preniká hlbšie, kde môže vyvolať bunkovú dysfunkciu a poškodenie DNA³. To môže negatívne ovplyvniť fotostarnutie a zápalové stavy kože. Nadmiera MS sa dáva do súvislosti aj s poškodením sietnice očí. Najmä počas večerných hodín, keď by sa telo v rámci prirodzeného cirkadiálneho rytmu malo pripravovať na spánok, expozícia MS spôsobuje poruchy so zaspávaním a zdravým spánkom^{1,4}. Z tohto dôvodu kozmetologický výskum sa zameriava na hľadanie a produkciu látok, ktoré by poskytli ochranu kože pred nadmernou expozíciou MS. Snaha overiť pravdivosť marketingových tvrdení o účinnosti niektorých takýchto látok aktuálne uvádzaných na trh v Európe nás viedla ku výskumu prezentovanému v rámci ŠVK 2023.

Experimentálna časť

Keďže zatiaľ neexistuje štandardizovaná metóda na testovanie ochrany proti MS^{3,4}, spektrofotometria, meranie oxidačného stresu a vizuálne hodnotenia sú v súčasnosti najčastejšie používané metódy^{3,4}. Cieľom práce bolo overiť vypovedaciu schopnosť spektrálnej analýzy pre hodnotenie absorpcie MS a to na modele piatich látok, ktoré producenti prezentujú ako účinné pri ochrane proti MS: (1) **Synastol® TC** (extrakt z jedlého plodu *Terminalia chebula*): Syntheon, USA; (2) **Carotollino®** (extrakt z koreňa mrkvy, oleja z mrkvových semienok a β -karoténu): Lipoid Cosmetic AG, Švajčiarsko; (3) **InfraGuard®** (výhonky slnečnice a antioxidanty z plodov stromu *Caesalpinia spinosa*): Mibelle Biochemistry, Švajčiarsko; (4) **Ektoin®** (extrakt extrémofilných mikroorganizmov): Bitop AG, Nemecko a (5) **Tinosorb® S** (hybridný UV filter): BASF Personal Care, Nemecko. Látky nám poskytli ich európski distribútori. Pretože roztoky pre spektrálnu analýzu musia byť číre, prvým krokom bolo selektovať vhodné rozpúšťadlo. Druhým krokom bolo samotné hodnotenie absorbančie vhodne nariadených roztokov na dvojúččom spektrofotometri UV/VIS Shimadzu UV-1800 (Japonsko) so softwarom UV Probe PC. Ak stanovené hodnoty absorbančie v oblasti 400–480 nm boli väčšie ako 0,8, zásobné roztoky sme zriedili.

Výsledky a diskusia

Spektrofotometrická analýza preukázala, že roztoky troch z piatich hodnotených látok (*Synastol*, *Tinosorb S* a *Carotollino*) už v nízkych koncentráciách (0,1; 0,1 a 0,4 %) sú schopné absorbovať MS vo významnej miere. Všetky tri látky, ale najmä *Tinosorb S*, ktorý je zároveň aj účinným hybridným UV filtrom^{5,6}, sú perspektívne pre riešenie ochrany pokožky pred digitálnym smogom. Keďže významným aspektom fotoprotektívnych látok je fotostabilita, zatiaľ len modelovo sme látku *Carotollino* (0,2 % roztok) podrobili 4-násobnej expozícii UV lúčom spektrofotometra. Keďže miera absorpcie sa takmer nezmenila, látku môžeme považovať za fotostabilnú. Ďalšie dve hodnotené látky (*Ektol* a *InfraGuard*) nepreukázali schopnosť absorpcie MS ani pri koncentrácii 10 % v roztoku. To však neznamená, že nemajú schopnosť biologického účinku proti modrému svetlu, ktorý sme v našej práci nesledovali.



Obr. 1
Ilustratívne zobrazenie
interesantnej absorpčnej
schopnosti látky
Carotollino pri rôznych
koncentráciách
v oblasti vlnových
dĺžok modrého svetla
400–480 nm.

Záznam obrazovky PC:
Spektrofotometer
UV/VIS Shimadzu
UV-1800 (Japonsko) so
softwarom
UV Probe PC.

Vlastné výsledky.

Záver

V práci sme potvrdili vhodnosť spektrofotometrickej metódy pre posúdenie fyzikálnej účinnosti látky absorbovať modré svetlo produkované digitálnymi displejmi. Tri z piatich hodnotených látok (*Synastol*, *Carotollino* a *Tinosorb*) už v nízkych koncentráciách (0,1; 0,1 a 0,4 %) preukázali interesantnú schopnosť absorpcie pri vlnových dĺžkach MS. Avšak aj látky, ktoré nemajú priamy účinok na absorpciu MS môžu mať schopnosť blokovať modré svetlo rôznymi biologickými mechanizmami. Tento aspekt nebol predmetom doterajšieho výskumu. V rámci nastávajúceho výskumu sa však bude skúmať ich antiradikálny potenciál.

Literatúra

- [1] Coats, J. G.; Maktabi, B.; Abou-Dahech, M. S.; Baki, G. J. *Cosmet. Dermatol.* **2021**, 20(3), 714-717.
- [2] Coats, J. G.; Maktabi, B.; Abou-Dahech, M. S.; Baki, G. J. *Cosmet. Dermatol.* **2021**, 20(3), 718-723.
- [3] Pissavini, M.; Pujos, M.; Doucet, O. *C&T* **2018**, 133(4), 26-34.
- [4] Hojerová, J.; Martiniaková, S. *Kozmetická chémia a technológia 1. časť. Kozmetická chémia. Druhé (aktualizované) vydanie.* Bratislava: Spektrum STU **2023**, 242 s.
- [5] Turányiová, Z. Aktuálne aspekty kozmetiky na ochranu pred nadmerným slnečným žiarením. *Bakalárska práca, FCHPT STU v Bratislave* **2022**, 56 s.

BIOLOGICKY AKTÍVNE LÁTKY MUCHOVNÍKA (*AMELANCHIER*)

Natália Smolárová, František Kreps

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 37 Staré Mesto*

xsmolarovan@stuba.sk

Používanie prírodných zložiek pri výrobe potravín je v súčasnosti jedným z hlavných trendov vo výžive a potravinárskych technológiách. Ako prírodné zložky možno použiť nielen rastlinné suroviny a ich zvyšky, ale aj z nich získané biologicky aktívne látky [1]. Alkaloidy, flavonoidy, glykozidy, vitamíny, polysacharidy, triesloviny a iné biologicky aktívne látky sú v malých dávkach potrebné na metabolické reakcie [2]. V poslednom období sa prejavuje značný záujem o rastlinné zdroje biologicky aktívnych látok v oblasti ľudského zdravia. Jedným z týchto zdrojov sú aj plody rastlín muchovníka [3].

Muchovník pochádza z časti kanadských prérii a Severnej Ameriky [4]. V závislosti od druhu sa táto rastlina vyskytuje ako krík, alebo ako strom. V súčasnosti poznáme približne 25 odrôd tejto rastliny [5]. V Kanade patrí medzi najobľúbenejšie odrody Honeywood, Martin, Northline, Pembina, Regent, Smoky a Thiessen [6].

Plody muchovníka sa vyznačujú sladkou chuťou, oválnym tvarom a modrofialovým sfarbením. Chuťou a vzhľadom pripomínajú čučoriedky [7]. Sú dobrým zdrojom fenolov vrátane flavonoidov, antokyánov, vitamínov a minerálnych látok. Tieto látky majú vysokú výživovú hodnotu a pre ľudí sú prospešné. Obsah nutričných látok závisí od podmienok pestovania, zrelosti, zberu plodov a podmienok skladovania. Plody je možné konzumovať čerstvé, mrazené alebo spracované ako želé, džemy, či sirupy [8].

V kanadských odrodách a šľachtených klonoch muchovníka sa obsah fenolových zlúčenín určoval pomocou UPLC-PDA-FL. Plody skúmaných genotypov obsahovali množstvo fenolových zlúčenín: flavan-3-oly (46,0 %), antokyány (30,0 %), fenolové kyseliny (18 %) a flavonoly (4 %). Plody genotypov pestovaných v Poľsku mali priemerný obsah fenolov 4 946,1 mg/100 g sušiny. Pri odrode "Pembina" a šľachtenom klone typu "S" sa obsah fenolov pohyboval od 2 992,4 do 6 390,4 mg/100 g sušiny [9]. Zdraviu prospešné účinky fenolov v bobuliach muchovníka sú spôsobené ich schopnosťou vykazovať antioxidačné a protizápalové účinky, čo potvrdili aj niektoré štúdie [10].

V listoch muchovníka sa nachádzajú fenolové látky, v ktorých flavonoly tvoria približne 41 %, katechíny 18 % a hydroxyškoricové kyseliny 36 %. V listoch muchovníka sa zistilo deväť rôznych flavonolov, pričom ich hlavné zložky tvorili glykozidy kvercetínu. Hodnoty kvercetínov sa pohybovali v rozmedzí od 0,24 mg/100 g (sušina) v odrode "Northline" až po 0,32 mg/100 g (sušina) v odrode "Honeywood". Ako menej významné zložky sa zistili kaempferol 3-glukozid a dva deriváty kaempferolu, kde bol celkový obsah kaempferolov nižší ako 0,01 mg/100 g (sušina) [lavola]. V zreých plodoch muchovníka boli hlavné flavonoly kvercetínové diglykozidy (kvercetín 3-O-rutinozid, kvercetín 3-O-robinobiozid a kvercetín 3-O-arabinoglukozid) a kvercetínové monoglykozidy (kvercetín 3-O-galaktozid, kvercetín 3-O-glukozid, kvercetín 3-O-arabinozid a kvercetín 3-O-xylozid) [11]. Plody obsahovali v priemere 288,9 mg/100 g sušiny flavonolov [9]. Biologicky aktívne látky, ktoré sa nachádzajú v listoch muchovníka môžu znižovať hladinu glukózy v krvi, a tým byť užitočné pri liečbe a prevencii cukrovky a kardiovaskulárnych ochorení [12]. Kvercetín je účinný proti mnohým ochoreniam vrátane rakoviny, či neurologickým poruchám [9].

Šupka bobúľ muchovníka je bohatá na antokyány vrátane derivátov kyanidínu, flavonoly vrátane derivátov kvercetínu. V zreých plodoch muchovníka sa nachádzajú najmenej štyri druhy antokyánov. Sú to kyanidín 3-O-galaktozid, kyanidín 3-O-glukozid, kyanidín 3-O-arabinozid a kyanidín 3-O-xylozid. Hlavnými zlúčeninami medzi antokyánmi sú kyanidín 3-O-galaktozid (75 %) a kyanidín 3-O-glukozid (20 %). Priemerný obsah antokyánov v šupke bol 1 231 mg/100 g sušiny, nezávisle od skúmaného genotypu. Najväčšie zastúpenie 677,0 mg/100 g sušiny kyanidín-3-O-galaktozidu sa nachádzalo v šupke odrody Martin, pričom najmenšie zastúpenie 411,8 mg/100 g sušiny sa nachádzalo v odrode Smoky [13].

Podľa vedcov sú bobule muchovníka dobrým zdrojom biologicky aktívnych látok a výživnou potravinou s vysokým obsahom antioxidantov. Okrem toho ovocie muchovníka priaznivo ovplyvňuje kardiovaskulárny systém, znižuje krvný tlak a zlepšuje zrak. V dôsledku toho môže byť muchovník veľmi užitočným doplnkom stravy pre tých, ktorí vedú zdravý životný štýl [14].

Literatúra

- [1] Nilova, L. P.; Malyutenkova, S. M.; Kruchina-Bogdanov, I. V.; Shmakova, L. N. *Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **2021**, 640 (2), 022085.
- [2] Khatko, Z. N.; Kolotiy, T. B. In *The Republic of Adygea Environment*; Bedanokov, M. K., Lebedev, S. A., Kostianoy, A. G., Eds.; The Handbook of Environmental Chemistry; Springer International Publishing: Cham, **2020**, pp 653–665.
- [3] Lavola, A.; Karjalainen, R.; Julkunen-Tiitto, R. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, 60 (4), 1020–1027.
- [4] Rop, O.; Řezníček, V.; Miček, J.; Juríková, T.; Sochor, J.; Kizek, R.; Humpolíček, P.; Balík, J. *Hortic. Sci.* **2012**, 39 (3), 123–128.
- [5] Szpadzik, E.; Krupa, T. *Agriculture* **2021**, 11 (9), 824.
- [6] de Souza, D. R.; Willems, J. L.; Low, N. H. *Food Chem.* **2019**, 290, 168–177.
- [7] Lim, T. K. Amelanchier Alnifolia. In *Edible Medicinal and Non-Medicinal Plants: Volume 4, Fruits*; Lim, T. K., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, **2012**, pp 358–363.
- [8] Gorzelany, J.; Michałowska, D.; Pluta, S.; Kapusta, I.; Belcar, J. *Molecules* **2022**, 27 (6), 1976.
- [9] Lachowicz, S.; Oszmiański, J.; Seliga, Ł.; Pluta, S. *Molecules* **2017**, 22 (5), 853.
- [10] Anantharaju, P. G.; Gowda, P. C.; Vimalambike, M. G.; Madhunapantula, S. V. *Nutr J.* **2016**, 15 (1), 99.
- [11] Jin, A. L.; Ozga, J. A.; Kennedy, J. A.; Koerner-Smith, J. L.; Botar, G.; Reinecke, D. M. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, 63 (5), 1601–1614.
- [12] Meczarska, K.; Cyboran-Mikolajczyk, S.; Wloch, A.; Bonarska-Kujawa, D.; Oszmianski, J.; Kleszczynska, H. *Acta Pol Pharm* **2017**, 74 (2), 660–669.
- [13] Lachowicz, S.; Seliga, Ł.; Pluta, S. *Food Chem.* **2020**, 305, 125430.
- [14] Gorzelany, J.; Kapusta, I.; Zardzewiały, M.; Belcar, J. *Molecules* **2022**, 27 (19), 6446.

VYUŽITIE BIELKOVÍN IZOLOVANÝCH ZO STRUKOVÍN V POTRAVINÁRSKOM PRIEMYSLE

Kristína Srnková, Lucia Minarovičová

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.*

kristinasrnkova187@gmail.com

Strukoviny zohrávali v histórii stravovania dôležitú úlohu a v ľudskej výžive sa používajú už tisícky rokov. Boli súčasťou každodennej stravy [1]. Strukoviny sú pre ľudskú stravu nenahraditeľné vzhľadom na ich cenné a výživné bioaktívne látky. Sú bohaté na bielkoviny, vlákninu, vitamíny a niektoré fytochemikálie, ktoré vykazujú dôležité biologické vlastnosti [2]. Konzumácia strukovín má pre ľudské zdravie mnoho pozitívnych účinkov, pretože pôsobia proti vzniku rôznych ochorení, ako sú diabetes mellitus, rakovina hrubého čreva, ischemická choroba srdca, gastrointestinálne problémy a hypertenzia [3].

Strukoviny zohrávajú dôležitú úlohu pri hľadaní alternatívnych zdrojov bielkovín. Strukovinové bielkoviny by mohli byť potenciálnou náhradou bielkovín získaných zo živočíšnych zdrojov [4]. Majú nezvyčajne vysoký obsah bielkovín v porovnaní s inými rastlinami a sú bohaté na živiny a bioaktívne látky [5]. Neobsahujú však úplne všetky esenciálne aminokyseliny potrebné pre ľudské telo, konkrétne sírne aminokyseliny metionín, cysteín a tryptofán. Preto sa v prípade vegetariánskeho alebo iného spôsobu stravovania odporúča ich konzumácia v kombinácii s inými rastlinnými zdrojmi obsahujúcimi sírne aminokyseliny, najčastejšie s obilninami [6].

Strukovinové bielkoviny sú relatívne lacné, udržateľné, nie sú vysoko alergénne a sú široko prijateľné. Tieto vlastnosti ich predurčujú na použitie v rôznych potravinových systémoch a aplikáciách, v ich prirodzených formách, ako aj ich modifikovaných formách [5]. Pridaním bielkovinových izolátov a koncentrátov zo strukovín do rôznych potravín sa zlepšujú ich nutričné a organoleptické vlastnosti. Bielkoviny izolované zo strukovín majú široké uplatnenie v potravinárskom priemysle vďaka svojim užitočným vlastnostiam, ako sú schopnosť gélovania, emulgovania a penenia a tiež vďaka svojej výživovej hodnote [5]. Strukoviny sú veľmi vhodné na prípravu proteínových izolátov kvôli ich vysokému obsahu bielkovín a nízkej cene. V súčasnosti sa zvyšuje záujem o separáciu zložiek strukovín (bielkoviny, škrob a vláknina) a ich použitie ako prísad v potravinách. Pre aplikáciu proteínových koncentrátov a izolátov do potravín je veľmi dôležité poznanie ich chemických, fyzikálnych a funkčných charakteristík. Vďaka svojim fyzikálno-chemickým vlastnostiam a emulgačným schopnostiam sú strukovinové bielkoviny užitočné v mnohých formuláciách, ako sú pekárske výrobky, polievky, mliečne výrobky, bezlepkové potraviny, majonézy, šalátové dresingy, mäsové analógy, extrudované jedlá, fermentované potraviny, roztierateľné potravinové gély a nutrične vhodné bielkovinové obcerstvenie [7,5].

Súčasťou mojej práce bol aj dotazník, ktorého cieľom bolo zistiť informovanosť verejnosti o bielkovinách obsiahnutých v strukovinách. Dotazník vyplnilo spolu 100 respondentov. Položila som otázky týkajúce sa funkcií bielkovín v našom tele, zastúpenia bielkovín v rôznych potravinách, ale aj v konkrétnych druhoch strukovín. Taktiež som zisťovala obľúbenosť jednotlivých strukovín a preferovaný spôsob stravovania respondentov. Napriek všetkým výhodám strukovín, pomerne málo ľudí siahá po týchto perspektívnych plodinách vo svojich jedálnych lístkoch, čo môže byť

zapríčinené nízkou informovanosťou konzumentov o ich blahodarných účinkoch pre organizmus. Polovica odpovedajúcich respondentov zaraďuje strukoviny do svojho jedálneho lístka len párkrát do mesiaca, čo je z môjho pohľadu nedostatočné.

Literatúra

- [1] Kopčeková, J.; Gažarová, M. *Náuka o potravinách*. 2. vyd. Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita **2020**, 182 p. ISBN 978-80-552-2224-0.
- [2] Çakir, Ö.; Uçarlı, C.; Tarhan, Ç.; Pekmez, M.; Turgut-Kara, N. *Food Sci. Technol.* **2019**, 39, 1 – 12.
- [3] Sharif, H. R.; Williams, P. A.; Sharif, M. K.; Abbas, S.; Majeed, H.; Masamba, K. G.; Safdar, W.; Zhong, F. *Food hydrocoll.* **2018**, 76, 2 - 16.
- [4] Semba, R. D.; Ramsing, R.; Rahman, R.; Kraemer, K.; Bloem, W. M. *Glob. Food sec.* **2021**, 28, 100520.
- [5] Goldstein, N.; Reifen, R. *Grain Oil Sci. Technol.* **2022**, 5, 167 – 178.
- [6] Jedlička, J.; Juríková, T.; Balla, Š. *Strukoviny, obilniny, orechy, koreniny a byliny v prevencii a liečbe ochorení ľudí*. 1. vyd. Nitra: Univerzita Konštantína Filozofa, Fakulta stredoeurópskych štúdií **2014**, 192 p. ISBN 978-80-558-0645-7.
- [7] Ladjal-Ettoumi, Y.; Boudries, H.; Chibane, M.; Romero, A. *Food Biophys.* **2015**, 11, 43 – 51.

MOŽNOSTI ZVÝŠENIA OBSAHU BIELKOVÍN V CEREÁLNYCH PRODUKTOCH

Bence Bartos, Zlatica Kohajdová, Tatiana Holkovičová

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR.*

bartosbence15@gmail.com

Úvod

Bielkoviny predstavujú jednu z troch hlavných zložiek ľudskej výživy, hlavne preto, že sú významným zdrojom esenciálnych aminokyselín potrebných pre správne fungovanie organizmu. Vďaka narastajúcim nárokom spotrebiteľov je v potravinárskom priemysle súčasným trendom zvyšovanie výživovej hodnoty potravín [1]. Hlavnou surovinou používanou na výrobu cereálnych výrobkov je pšeničná múka, ktorá sa vyznačuje najmä vysokým obsahom škrobu a nevyrovnaným zastúpením esenciálnych aminokyselín [2]. Preto bolo vyvinuté úsilie na zlepšenie nutričnej kvality cereálnych výrobkov, predovšetkým chleba. Jednou z možností je čiastočné nahradenie pšenice alternatívnymi surovinami, ktoré sú cenené vďaka obsahu zložiek, ktoré sa v tradičných chleboch nevyskytujú [3].

Táto práca sa zaoberá dvomi takýmito surovinami: strukovinami a hmyzom. Hlavným cieľom práce bolo preskúmať možnosti zvýšenia obsahu bielkovín v cereálnych výrobkoch a posúdiť vhodnosť vybraných surovín na prípravu nových cereálnych výrobkov so zvýšenou výživovou hodnotou.

Výsledky a diskusia

Strukoviny ako hrach, cicer, fazuľa, šošovica a lupina sa používajú ako alternatívne suroviny vhodné na inkorporáciu do tradičných pekárskech výrobkov na báze cereálií (sušienky a chlieb) [4]. Tieto plodiny predstavujú lacný zdroj bielkovín. Ich obsah v semenách je výrazne vyšší (17 - 40 %) v porovnaní s bežnými cereáliami (7 - 13 %) a podobný obsahu bielkovín v mäse (18 - 25 %) [5]. Inkorporáciou strukovín do cereálnych produktov je možné dosiahnuť zvýšenie podielu bielkovín, vlákniny, rezistentného škrobu, vybraných minerálnych látok a vitamínov vo finálnych produktoch [6]. Okrem zvýšeného obsahu výživovo dôležitých zložiek sa strukoviny vyznačujú aj funkčnými vlastnosťami (schopnosť viazať a zadržiavať vodu, schopnosť viazať a zadržiavať tuk, emulgačné vlastnosti, zahusťovanie a penotvorná schopnosť), ktoré zohrávajú dôležitú úlohu pri výrobe cereálnych výrobkov [7,8]. Bolo preukázané, že cereálne výrobky obsahujúce strukoviny majú v porovnaní s produktmi pripravovanými z pšenice alebo raže vyššiu nutričnú hodnotu. Limitujúcim faktorom pre využitie strukovín pri výrobe cereálnych produktov je prítomnosť antinutričných látok. Hlavnými antinutričnými faktormi nachádzajúcimi sa v strukovinách sú lektíny, alkaloidy, saponíny, inhibítory tráviacich enzýmov a kyselina fytová, ktoré sa však dajú odstrániť napríklad máčaním vo vode alebo tepelným ošetrením [9,10].

Hmyz/bezstavovce majú obrovskú biodiverzitu a ich biomasa predstavuje 95 % živočíšnej ríše. Môžu sa konzumovať v rôznych životných štádiách: vajíčka, larvy, kukly alebo dospelí jedinci a od praveku až po súčasnosť sa používajú ako potrava pre ľudí [11]. Celosvetovo sú najčastejšie konzumovaným hmyzom chrobáky (*Coleoptera*) (31 %), húsenice (*Lepidoptera*) (18 %), ako aj včely, osy a mravce (*Hymenoptera*) (14 %) [12]. Jedlý hmyz má vysoký obsah bielkovín a obsahuje

všetky esenciálne aminokyseliny a preto môže predstavovať sľubný alternatívny zdroj bielkovín pre rastúcu svetovú populáciu [13].

Chemické zloženie hmyzu je rôznorodé, závisí predovšetkým od druhu hmyzu ako aj od jeho vývojového štádia [14]. Odborná literatúra uvádza, že najvyšší obsah bielkovín a celkovej vlákniny obsahuje prášok získaný z cvrčkov (62,51 %, resp. 9,48 %), zatiaľ čo najvyšší obsah tuku bol stanovený v prášku získanom z múčnych červov (29,64 %). Vďaka vysokému obsahu lyzínu a vyváženej hladine ostatných aminokyselín (konkrétne treonínu, tyrozínu, valínu metionínu) majú bielkoviny hmyzu vysokú biologickú hodnotu [15].

Záver

Strukoviny a hmyz patria medzi alternatívne potravinárske suroviny vyznačujúce sa vysokým obsahom bielkovín a preto v budúcnosti môžu aplikované ako receptúrne zložky inovatívnych cereálnych produktov so zvýšenou nutričnou hodnotou.

Napriek spomenutým pozitívam produkcia hmyzu pre potravinárske využitie čelí dvom veľkým výzvam: jednak je to nízka akceptácia zo strany spotrebiteľov ako aj fakt, že v súčasnosti nie sú k dispozícii právne normy týkajúce sa chovu hmyzu a jeho využitia v potravinárskom priemysle [11].

Podakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci projektu VEGA č. 1/0583/20.

Literatúra

- [1] Sarmadi, B. H.; Ismail, A. *Peptides*. **2010**, 31(10), 1949-1956.
- [2] Bojňanská, T.; Musilová, J.; Vollmannová, A. *Foods*. **2021**, 10(5), 1087.
- [3] Jones, J. M.; Poutanen, K. S. *Breakfast Cereals and How They Are Made*. **2020**, 391-413.
- [4] Kohajdová, Z.; Karovičová, J.; Magala, M. *Acta Chimica Slovaca*. **2011**, 4 (2), 98-107.
- [5] Čuboň, J.; Kačániová, M.; Haščík, P.; Foltys, P.; Baláž, B.; Prívarová, L. *Proteiny (Zborník príspevků VI. ročníku medzinárodí conference)*. **2011**, 40-52.
- [6] Bojňanská, T.; Frančáková, H.; Líšková, M.; Tokár, M. *J. of Microb. Biotech. Food Sci.* **2012**, 876-886.
- [7] Magala, M.; Kohajdová, Z.; Karovičová, J.; Kuchtová, V. *Potravinarstvo Slovak J. Food Sci.* **2012**, 6(2), 33-35.
- [8] Kohajdová, Z.; Karovičová, J.; Magala, M. *Chemical Papers*. **2013**, 67(4), 398-407.
- [9] Musco, N.; Cutrignelli, M. I.; Calabro, S.; Tudisco, R.; Infascelli, F. *J. Animal Physiol. Animal Nutri.* **2011**, 101(6), 1227 - 1241.
- [10] Süli, J.; Sobeková, A.; Bujdošová, Z. *Chemicke Listy*, **2017**, 111, 789-797.
- [11] De Castro, R. J.; Ohara, A.; Aguilar, J. G.; Domingues, M. A. *Trends Food Sci. Amp Tech.* **2018**, 76, 82-89.
- [12] Zielińska, E.; Baraniak, B.; Karaš, M.; Rybczyńska, K.; Jakubczyk, A. *Food Res. Internat.* **2015**, 77, 460-466.
- [13] Gravel, A.; Doyen, A. *Innov. Food Sci. Emerg. Tech.* **2020**, 59, 102272.
- [14] De Oliveira, L. M.; Da Silva Lucas, A. J.; Cadaval, C. L.; Mellado, M. S. *Innov. Food Sci. Emerg. Tech.* **2017**, 44, 30-35.
- [15] Roncolini, A.; Milanocić, V.; Cardinali, F.; Osimiani, A.; Garofalo, C.; Sabbatini, R.; Clementi, F.; Pasquini, M.; Mozzon, M.; Foligni, R.; Raffaelli, N.; Zamporlini, F.; Minazzato, G.; Trombetta, M. F.; Van Buitenen, A.; Van Campenhout, L.; Aquilanti, L. *PLOS ONE*. **2019**, 14, (2).

Laboratórna príprava vaječných cestovín so zníženým obsahom cholesterolu

Anton Gašparík, Lukáš Kolarič

*Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav
potravinárstva a výživy, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

xgasparik@stuba.sk

Úvod

Cholesterol vzniká syntézou v pečeni a iných orgánoch a cirkuluje v krvi. Ľudia denne skonzumujú značné množstvo cholesterolu ako súčasť výživy [1]. Zvýšená hladina cholesterolu v organizme však zvyšuje riziko vzniku kardiovaskulárných ochorení a je spájaná s jednou tretinou všetkých prípadov ischemickej choroby srdca [2]. Vajcia môžu tvoriť významnú súčasť zdravej výživy. Obsahujú dôležité vitamíny, minerály a stopové prvky. Vajcia obsahujú najbohatšiu zmes aminokyselín, ktorých príjem je dôležitý pre správny rast a budovanie svalovej hmoty u detí, adolescentov a mladých dospelých osôb. Konzumácia kvalitných proteínov tiež slúži ako prevencia proti degradácii kostrového svalstva u starších osôb. Vajcia však obsahujú vysoký podiel cholesterolu, približne 391 mg/100 g [3]. Kvôli dopytu spotrebiteľov sa výrobcovia potravín snažili znižovať obsah cholesterolu vo viacerých produktoch, skúmali sa rôzne spôsoby, ako odstrániť cholesterol z vajec podávaním hypocholesterolemických látok nosniciam [4, 5], extrakciou rozpúšťadlom [6, 7] alebo olejom [8] a superkritickou fluidnou extrakciou [5]. Alternatívnou cestou je absorpcia cholesterolu na β -cyklodextrín (β -CD), pričom je možné vyrábať vaječné produkty s obsahom cholesterolu nižším o 80 % [9].

Experimentálna časť

Cholesterol sa odstraňoval z vaječnej melanže modifikovaným postupom [10]. Vaječná melanža sa miešala v kadičke na magnetickom miešadle 20 min pri 400 rpm s prídavkom β -CD v rôznom množstve: 5, 10 alebo 15 %. Po uplynutí tohto času sa vaječná zmes preliala do centrifugačných skúmaviek a pri 1600 x g sa centrifugovala 20 min. Potom sa supernatant preliadol do čistej kadičky, pričom na dne skúmaviek ostal usadený sediment s β -CD. Z takto opracovanej vaječnej melanže sa pripravili 3 druhy vaječných cestovín a kontrolná vzorka. Obsah cholesterolu vo vzorkách sa stanovil modifikovanou metódou podľa Kolariča [11]. Zhomogenizovaná vzorka sa saponifikovala za horúca s roztokom KOH ($c = 1 \text{ mol/dm}^3$) a následne sa 2-násobne extrahovala ekvimolárnou zmesou chloroformu a n-hexánu. Extrakt vysušený na vákuovej odparke sa po opätovnom rozpustení v metanole analyzoval na HPLC-DAD (1260 Infinity System, Agilent Technologies, USA).

Výsledky a diskusia

Najviac cholesterolu, 92,06 %, sa podarilo z vaječnej melanže odstrániť s 10 %-ným prídavkom β -CD. Takmer identický výsledok dosiahol aj Jeong et al. [10], kedy sa z celého vajca pomocou β -CD zosieťovaného kys. adipovou odstránilo 92,76 % cholesterolu, použilo sa však až 25 % β -CD (w/v) a podmienky odstraňovania boli tiež odlišné. Pri použití 10 %-ného prídavku β -CD sa však v štúdiu odstránilo iba 80,00 % (w/v) cholesterolu. Ak sa pridalo do melanže 15 % β -CD, zníženie obsahu cholesterolu prebehlo iba na 87,67 %. Tento jav mohol nastať v dôsledku tvorby väzieb medzi samotnými molekulami cyklodextrínu v zmesi pri jeho zvýšenej koncentrácii [10]. Alonso et al. [12] odstránili z čistého vaječného žltku 80,21 % a zo sušeného vaječného prášku 82,15 % cholesterolu s použitím 5 % β -CD. Vzorky boli zriedené vo vode v pomere 1:2 (w/v). V tejto práci sa s prídavkom 5 % β -CD podarilo odstrániť z melanže 72,58 % cholesterolu. Chiu [13] odstránil z vaječného žltka

92 % cholesterolu s použitím β -CD imobilizovaného na chitozánových guľôčkach pri 30-násobnom zriedení žltku vo vode. Pri nižšom zriedení, 10- a 20- násobnom, sa nedosiahli uspokojivé výsledky, v žltku ostala väčšina cholesterolu. Tento fenomén možno vysvetliť tým, že zriedením sa zníži odpor hmoty k presunu, zvýši sa pohyblivosť častíc. Vaječná melanž bola od výroby zriedená vodou v množstve 7 %, ďalším zriedením by sa mohlo dosiahnuť lepšie odstránenie cholesterolu, avšak pridaný objem vody by mohol neskôr predražiť proces znižovania obsahu cholesterolu vo vaječnej melanži prípadnou potrebou jej odstránenia [13, 14]. Najväčšie množstvo cholesterolu sa odstránilo v porovnaní s kontrolnými cestovinami z tých s prídavkom 10 % β -CD (91,06 %) a najmenej sa odstránilo z cestovín s 5 % β -CD (70,92 %), čo neboli významne štatisticky odlišné hodnoty od výsledkov nameraných na vaječnej melanži.

Záver

V tejto práci sa z vaječnej melanže (obsah vajec 93 %) s prídavkom 10 % β -CD podarilo odstrániť 92,06 % cholesterolu iba pomocou miešania na magnetickom miešadle a následnej centrifugácii (1600 x g, 20 min). Oproti iným prácam nebolo potrebné vzorku zriediť ani pridať látku upravujúcu pH, či iónovú silu roztoku. Cestoviny pripravené z takto opracovanej vaječnej melanže, s obsahom cholesterolu nižším o 91,06 % sa od kontrolnej vzorky nelíšili farbou, textúrou ani vlastnosťami pri varení.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou projektov APVV-18-0061 a Operačný program integrovanej infraštruktúry v rámci projektu: Dopytovo-orientovaný výskum pre udržateľné a inovatívne potraviny Drive4SIFood 313011V336 spolufinancovaným z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

1. Holmes, M.V.; Ala-korpela, M. *Nat. Rev. Cardiol.* **2019**, *16*, 197-198.
2. WHO. **2023**. Raised cholesterol. <https://www.who.int/data/gho/indicator-metadata-registry/imr-details/3236>
3. Ruxton, C.H.S.; Derbyshire, E.; Gibson, S. A. *Nut. Food Sci.* **2010**, *40*, 263-279.
4. Griffin, H. D. *World Poultry Sci. J.* **1992**, *48*, 101-112.
5. Haberstroh, C.; Morris, C.E. *Fat and cholesterol reduced foods* **1991**, 308 p. ISBN 09-4325-515-5
6. Melnick, D. United States Patent Office: Low cholesterol dried egg yolk and process **1967**, US3563765A.
7. Merchant, Z.; Gaonkar, A.G.; Krishnamurthy, R.G. United States Patent: Functional decholesterolized egg yolks **1991**, US5037661A.
8. Prioriti, J.A.; Stahl, H.D.; Sims, R.J.; Spotholz, C.H. United States Patent: Low cholesterol egg product and process **1978**, US4103040A.
9. Cully, J.; Vollbrecht, H-R. United States Patent: Process for the removal of cholesterol from egg yolk **1994**, US5292546A.
10. Jeong, H.J.; Sun, H.; Chogsom, C.; Kwak, H.S. *Asian-australas. J. Anim. Sci.* **2014**, *27*, 537-542.
11. Kolarič, L.; Šimko, P. *Foods* **2020**, *9*, Article 1378.
12. Alonso, L.; Calvo, M.V.; Fontecha, J. *Foods* **2019**, *8*, Article 241.
13. Chiu, S-H.; Chung, T-W.; Giridhar, R.; Wu, W-T. *Food Res. Internat.* **2004**, 217-223.
14. Jung, T-H.; Park, H-S.; Kwak, H-S. *Food Sci. Biotechnol.* **2005**, *14*, 793-797.

VPLYV PRÍTOMNOSTI MIKROPLASTOV V POTRAVINÁCH NA ĽUDSKÉ ZDRAVIE

Katarína Rusinková, Lukáš Kolarič

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

xrusinkovak@stuba.sk

Úvod

Znečisťovanie plastmi je veľmi diskutovanou a znepokojujúcou témou v poslednom desaťročí, kvôli ich všadeprítomnosti v ekosystémoch. Menšie častice, mikroplasty (MP), už spôsobili rozsiahle znečistenie najmä v morských a suchozemských ekosystémoch, kde sa hromadia a v prostredí sú veľmi perzistentné [1,2]. Nesprávne nakladanie s plastovým odpadom, ktorého rozklad trvá desaťročia až stáročia, vedie k tomu, že v životnom prostredí pretrvávajú stovky miliárd ton plastových častíc prakticky nerozlíšiteľných voľným okom. MP majú širokú škálu veľkostí, nízku hustotu a mnoho živých organizmov ich vníma ako potravu. Plasty sa nedajú rozložiť v tráviacom trakte a samotné ich prehltnutie môže byť pre organizmy škodlivé až fatálne. Znečisťujúce látky sa prenášajú nahor v potravinovom reťazci a môžu sa hromadiť v telách vysokých predátorov a ľudí [3]. Výskyt MP sa potvrdil v mnohých potravinárskych komoditách, ako ryby, morské plody (krevety, lastúrniky, mušle), soľ, cukor, med, čerstvé ovocie a zelenina, mäso, vajcia, ryža, pitná voda, pivo, víno, mlieko a nealkoholické nápoje (energetické nápoje, ľadové čaje). Ročný príjem MP u ľudí môže byť od 39 000 do 52 000 častíc [4]. Najčastejšie sa v potravinách vyskytoval polyetylén, polypropylén, akryl, polyester, polyetyléntereftalát a polystyrén [5].

Hlavná problematika

Hlavným problémom je, že MP môžu interagovať s inými znečisťujúcimi látkami prostredníctvom fyzikálno-chemických mechanizmov vyvolaných sorpciou. Sorpcia tak premieňa MP na účinné vektory pre prenos iných chemických látok, ktoré môžu byť po požití a/alebo vdýchnutí pre organizmy potenciálne toxické [6]. MP pôsobia ako vektory najmä pre perzistentné, bioakumulatívne a toxické zlúčeniny (napr. PCB, DDT), kontaminanty prenášané vodou (ťažké kovy) a patogénne mikroorganizmy [1]. Kvôli veľkosti a hydrofóbnosti povrchu môžu MP pôsobiť ako vektory aj pre hydrofóbné antibiotiká, toxické stopové prvky a hydrofóbné perzistentné organické polutanty. Vystavenie ľudí kontaminovaným MP prostredníctvom potravín a nápojov predstavuje vysoké riziko pre bioakumuláciu mikropolutantov zvyšujúcich kombinované toxické účinky [2].

Vo všeobecnosti sa MP do ľudského tela dostávajú tromi hlavnými cestami, a to požitím (potravou a vodou), vdýchnutím (interiérový a exteriérový vzduch) a kontaktom s pokožkou (výrobky osobnej starostlivosti, prach, textil) [1]. Na ľuďoch sa doteraz nevykonala žiadna štúdia, ktorá by sa zaoberala expozíciou ľudí MP a ktorá by skúmala skutočné zdravotné riziko vyplývajúce pre ľudí. Na základe pokusov na zvieratách možno postulovať potenciálne zdravotné riziká MP a na ne naviazaných znečisťujúcich látok. Dôležité je pozorovať najmä dlhodobú expozíciu MP, ktorá by mohla mať vplyv na ľudské zdravie a preto je lepšie poznať informácie o riziku požitia MP a na ne viazaných kontaminujúcich látok [2]. Najvýznamnejším problémom MP je systematické vystavenie

človeka prieniku plastových častíc do črevného epitelu, čo predstavuje potenciálny toxický účinok pre črevný mikrobióm [1,6]. Črevná nerovnováha spôsobená prítomnosťou MP môže viesť k narušeniu rovnováhy črevných funkcií, ako je metabolická aktivita alebo imunitná regulácia [1]. Hlavnou a najčastejšou biologickou reakciou po vystavení MP býva oxidačný stres buniek. Príčinou je, že MP obsahujú rôzny počet reaktívnych foriem kyslíka, ktoré aktivujú reaktívne dráhy a tie môžu viesť k zápalu [5]. Keď organizmus nedokáže regulovať nadmerný oxidačný stres, môže to viesť k poškodeniu pečene a metabolickej poruche. MP môžu potláčať dôležité funkcie pečene vrátane energetického metabolizmu, metabolizmu glukózy a metabolizmu lipidov. V MP pochádzajúcich z elektronického odpadu sa zistili karcinogénne polycyklické aromatické uhľovodíky, čo predstavuje potenciálne riziko rakoviny z MP u ľudí. Karcinogénne účinky MP teda súvisia najmä s obsahom organických kontaminantov, resp. prítomnosťou ťažkých kovov [1].

Záver

V súčasnej dobe sa čoraz viac organizácií, výskumníkov ale i jednotlivcov zaoberá tematikou MP, pretože ich obsah v potravinách vyvoláva osobitné obavy, pokiaľ ide o ohrozenie bezpečnosti potravín a ľudského zdravia. Preto je potrebné pochopiť rozsah kontaminácie životného prostredia MP a zistiť podrobnosti o toxikologických účinkoch MP na ľudský organizmus. Na základe prehľadu literatúry a štúdií sa predpokladá, že MP predstavujú veľké riziko najmä pri adsorbovaní polutantov na ich povrch a preto by bolo vhodné mať dohľad nad plastami od ich výroby až po ich konečnú životnosť.

Literatúra

1. Mamun, A. Al; Prasetya, T. A. E.; Dewi, I. R.; Ahmad, M. Sci. Total Environ. **2023**, 858, 1-17, Article No. 159834.
2. Sewwandi, M.; Wijesekara, H.; Rajapaksha, A. U.; Soysa, S.; Vithanage, M. Environ. Pollut. **2023**, 317, 1-18, Article No. 120747.
3. Surendran, U.; Jayakumar, M.; Raja, P.; Gopinath, G.; Chellam, P. V. Chemosphere **2023**, 318, 1-14, Article No. 137946.
4. Cox, K. D.; Covernton, G. A.; Davies, H. L.; Dower, J. F.; Juanes, F.; Dudas, S. E. Environ. Sci. Technol. **2019**, 53, 7068–7074.
5. Garrido Gamarro, E.; Constanzo, V. Microplastics in food commodities: A food safety review on human exposure through dietary sources **2022**, 1-124.
6. Ricardo, I. A.; Alberto, E. A.; Silva Júnior, A. H.; Macuvelo, D. L. P.; Padoin, N.; Soares, C.; Gracher Riella, H.; Starling, M. C. V. M.; Trovó, A. G. Chem. Eng. J. **2021**, 424, 1-15, Article No. 130282.

KOLKO KOFEÍNU OBSAHUJE MOJA ŠÁLKA KÁVY?

Erika Hrašková, Eva Hybenová, Anna Mikulajová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

xhraskova@stuba.sk

Úvod

Kofeín (1,3,7-trimetyl xantín) je alkaloid, ktorý sa nachádza v rôznych druhoch rastlín, najmä v kávovníku, čaji a kakaovníku [1]. Má na organizmus viaceré účinkov. Okrem toho, že zvyšuje bdelosť, môže zlepšiť náladu, zvýšiť fyzickú výkonnosť a zrýchliť metabolizmus. Nadmerná konzumácia kofeínu však môže viesť k neprijemným vedľajším účinkom, ako sú nervozita, nespavosť a zvýšená srdcová frekvencia [2]. Káva, jeden z najobľúbenejších nápojov na svete, obsahuje okrem kofeínu aj množstvo ďalších bioaktívnych látok, ktoré môžu mať pozitívne aj negatívne účinky [3].

Experimentálna časť

Cieľom práce bolo porovnať obsah kofeínu v rôznych druhoch káv, a tým poskytnúť prehľad o množstve kofeínu v nich. Analyzovali sme 16 vzoriek káv; išlo o instantnú a zrnkovú kávu z rôznych zdrojov – z maloobchodnej siete, z automatov na nápoje a z kaviarní (typ kávy espresso). Výsledky ukázali, že obsah kofeínu sa líšil v závislosti od druhu kávy a bol ovplyvnený aj spôsobom prípravy. Taktiež sme stanovili obsah kofeínu v bezkofeínovej káve a zhodnotili, či prídanie mlieka do kávy ovplyvňuje obsahu kofeínu [4].

V práci bola použitá metóda vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC), čo je separačná metóda, ktorá je najpoužívanejšia na stanovenie kofeínu. Experimentálny postup zahŕňal výber vzoriek rôznych druhov kávy, ich prípravu, stanovenie a vyhodnotenie obsahu kofeínu z kalibračnej čiary pripravenej zo štandardného roztoku kofeínu [5].

Výsledky a diskusia

Namerané hodnoty kofeínu v analyzovaných kávach sa pohybovali v pomerne širokej škále. Potvrdilo sa, že obsah kofeínu závisí od druhu a spôsobu prípravy kávy. V dvoch druhoch instantných káv zakúpených v maloobchodnej sieti a pripravených v laboratóriu sme namerali hodnoty v priemere 45 mg/100 ml (Jacobs Velvet Crema 44,7 mg/100 ml a Bellarom Gold 46,4 mg/100 ml). Instantné kávy Nescafé a Dahlmayer (z kávového automatu) obsahovali 70,5 mg/100 ml resp. 120,07 mg/100 ml kofeínu.

Obsah kofeínu v bezkofeínovej káve, káve arabica a robusta pripravených metódou espresso sme stanovovali v kávach z kaviarní v Nitre a Bratislave. Zo všetkých uvedených káv, s výnimkou bezkofeínovej, sme pripravili aj zalievajú kávu a mokka kávu.

Pre vzorky, u ktorých sme vedeli hodnoty použitého návažku kávy pripravovaných metódou espresso, sa obsah kofeínu pohyboval v rozmedzí od 15,15 do 17,37 mg/g kávy. Pre zalievajú kávy sa hodnoty pohybovali od 13,66 do 15,79 mg/g a pre kávu pripravenú v mokka kanvičke od 11,67 do 17,09 mg/g. Najvyšší obsah kofeínu sme namerali v kávach typu espresso pripravených v kaviarňach. V súbore analyzovaných káv bola jedna vzorka bezkofeínovej kávy. Vo všeobecnosti všetky kávy bez kofeínu obsahujú zvyškový kofeín a podľa normy by mal byť v rozmedzí 1 - 6 mg kofeínu na 100 ml kávy. V EÚ môže byť ako káva bez kofeínu označená káva s obsahom kofeínu nižším ako 0,1 % [4]. Vo vzorke bezkofeínovej kávy sme namerali 17,6 mg/100 ml kofeínu.

Záver

Kofeín sa považuje za bezpečnú látku, ale po prekročení odporúčanej maximálnej dennej dávky (400 mg) sa môžu u konzumenta vyskytnúť napríklad stavy úzkosti, nespavosť, problémy s trávením, bolesti hlavy a podobne. Dávkovanie závisí od každého jednotlivca individuálne. Pre citlivejších a pre ľudí so srdcovocievnyimi ochoreniami sa odporúča obmedziť príjem kofeínu [2]. Podľa Nariadenia Európskeho parlamentu a Rady EÚ č. 1169/2011 sa neodporúča deťom ani tehotným a dojčiacim ženám konzumovať nápoje ani výrobky v koncentrovanej alebo sušenej podobe s obsahom kofeínu vyšším ako 150 mg/l [6].

Analytické stanovenie kofeínu pomocou HPLC chromatografie nám poskytlo cenné poznatky o hodnotách a závislostiach obsahu kofeínu vo vzorkách kávy. Zistili sme, že obsah kofeínu závisel hlavne od druhu kávy, návažku, dĺžky lúhovania, spôsobu prípravy a ďalších faktorov.

Výsledky práce môžu byť užitočné pre spotrebiteľov, ktorí chcú vedieť viac o obsahu kofeínu v konzumovanom nápoji. Môžu informovať o vplyvoch rôznych faktorov na obsah kofeínu a zároveň môžu slúžiť ako východisko pre ďalšie štúdie v tejto oblasti.

Literatúra

- [1] Bizzo, M.; Farah, A.; Kemp, J.; Scancetti, L. Chapter 2 - Highlights in the History of Coffee Science Related to Health, Coffee in Health and Disease Prevention, San Diego: Academic Press. 2015, s. 11-17. ISBN 978-0-12-409517-5.
- [2] Barcelos, R.; D Lima, F.; Carvalho, N.; Bresciani G.; Royes, L. Nutr Res. 2020, 80, 1-17.
- [3] Franca, A.S. Coffee: Decaffeination. Encyclopedia of Food and Health. 2016, s. 232–236. ISBN 978-0-12-384953-3.
- [4] Pössl, M. Čaj jako životní styl. Grada Publishing as. 2010, 88 s. Dostupné na: <https://books.google.sk/books?id=MgBbAgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=sk#v=onepage&q&f=false> (21.4.2023).
- [5] Labuda, J. a kol. Analytická chémia. Bratislava: Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU. 2019, s. 217-228. ISBN 978-80-8208-012-7.
- [6] Nariadenie Európskeho parlamentu a Rady (EÚ) č. 1169/2011 z 25. októbra 2011 o poskytovaní informácií o potravinách spotrebiteľom, ktorým sa menia a dopĺňajú nariadenia Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 1924/2006 a (ES) č. 1925/2006 a ktorým sa zrušuje smernica Komisie 87/250/EHS, smernica Rady 90/496/EHS, smernica Komisie 1999/10/ES, smernica Európskeho parlamentu a Rady 2000/13/ES, smernice Komisie 2002/67/ES a 2008/5/ES a nariadenie Komisie (ES) č. 608/2004. Úradný vestník Európskej únie. Dostupné na: <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/SK/TXT/?uri=CELEX:02011R1169-20180101>
- [7] EFSA NDA Panel (EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies), EFSA J., 2015, 13(5), 4102.

ŠTÚDIUM DEGRADÁCIE ÓPIOVÝCH ALKALOIDOV TEPELNOU ZÁŤAŽOU

Monika Pšenáková, Kateřina Šebelová, Jana Hajšlová

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

psenakom@vscht.cz

Úvod

Ópiové alkaloidy patria medzi prírodné rastlinné toxíny. Vyskytujú sa v maku siatom (*Papaver Somniferum* L.), ako prirodzená súčasť mliečneho latexu rastliny. Ide o biologicky aktívne látky syntetizované rastlinou ako sekundárne metabolity. Z chemického hľadiska ide o dusikaté heterocyklické zlúčeniny. [1, 2] Mak, ako taký, má významné postavenie vo výžive človeka. Preto by produkty s obsahom maku, ktoré sú poskytované konečnému spotrebiteľovi, nemali predstavovať zdravotné riziká. [3] Európska únia má zakotvený limit obsahu OA v potravinárskom maku ako tzv. morfinový ekvivalent na hladinu $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pre pekárske výroby s obsahom maku siateho je daný legislatívny limit $1,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Morfinový ekvivalent je definovaný ako suma morfin + $0,2 \cdot$ kodeín. [4] Legislatívne limity poskytujú oporu pre samotné makové semená, prípadne pekárske výrobky s obsahom makových semien. Odborná literatúra naznačuje, že vplyvom tepelnej námahy dochádza k výraznému ovplyvneniu obsahu prítomných OA, avšak nie je presne známe, do akej miery. Ópiové alkaloidy, ktorým sa venuje najväčšia pozornosť (morfin, kodeín či tebain) vplyvom vysokých teplôt degradujú. Taktiež je potreba sledovať aj ostatné OA (laudanozín, papaverín, noskapín či oripavín). To vedie k potrebe určiť komplexný mechanizmus degradácie týchto látok a identifikovať degradačné produkty ópiových alkaloidov. Je taktiež potrebné stanoviť ich prípadnú toxicitu pre ľudský organizmus. [5]

Cieľom tejto práce bolo stanoviť vplyv tepelnej záťaže na ópiové alkaloidy. Skúmané boli samotné pekárske výrobky s obsahom makových semien v spolupráci so spoločnosťou Penam. Degradácia ópiových alkaloidov bola skúmaná na vysoko alkaloidových makoch a na makovine. Bol monitorovaný vplyv vysokých teplôt v spojení s rôznym prostredím degradácie. Okrem toho, bola snaha identifikácie degradačných produktov ópiových alkaloidov vplyvom tepelného zaťaženia.

Experimentálna časť

Ópiové alkaloidy boli extrahované z makových semien a pekárskeho výrobkov okysleným metanolom 0,1 % kyselinou octovou a z makoviny pomocou 80 % acetonitrilu. Pre tepelnú záťaž bola vybraná teplota 180°C v bezvodom prostredí a vo vode. Výsledné hladiny OA boli stanovené metódou vysoko účinnej kvapalinovej chromatografie v spojení s vysokorozlišovacou hmotnostnou spektrometriou (U-HPLC-HRMS). Separované boli kvapalinovým chromatografom Acquity (Waters, USA) na chromatografickej kolóne Atlantis HILIC Silica ($100 \times 3,0 \text{ mm}$; $3 \mu\text{m}$, Waters, USA). Mobilnú fázu, na elúciu analytov, tvoril 50 mM mravčan amónny o $\text{pH} = 3$ a acetonitril. Na detekciu analytov bol využitý hmotnostný spektrometer Exactive (Thermo Scientific, USA). Analyzátor iónov bol typu orbitrap. Ópiové alkaloidy boli identifikované pomocou porovnania presnej hmoty v kombinácii s porovnávaním retenčných časov analytov a štandardov. Ku kvantifikácii analytov bola využívaná metóda kalibračnej krivky.

Vzorky boli podrobené tiež cieľovému screeningu metódou vysoko účinnej kvapalinovej chromatografie v spojení s vysokorozlišovacou tandemovou hmotnostnou spektrometriou (U-HPLC-HRMS/MS). Látky boli separované kvapalinovým chromatografom DionexUltiMate 3000 (Thermo Fisher Scientific, USA). Použitá bola chromatografická kolóna s reverznou fázou typu Acquity HSS T3 ($2,1 \times 100 \text{ mm}$; $1,8 \mu\text{m}$). Zložky mobilnej fázy tvoril 5mM mravčan amónny vo vode s 0,1 % kyselinou mravčou a 5mM mravčan amónny v metanole s 0,1 % kyselinou mravčou.

Hmotnostný spektrometer Sciex TripleTOF 6600 (SCIEX, Canada) bol použitý na detekciu látok. Samotný analyzátor iónov bol kvadrupól – analyzátor dobu letu (Q-TOF). Na identifikáciu látok boli využité softvéry ako SciexMS, MSDial, MSFinder a rôzne online databáze ako HMDB.

Výsledky a diskusia

Stanovený obsahu OA v pekárskych výrobkoch s obsahom makových semien vyhovoval legislatívnemu limitu danému pre tento typ výrobku. Rozborom analyticky stanoveného obsahu a teoretického zloženia týchto produktov bol pozorovaný trend degradácie jednotlivých ópiových alkaloidov. Percentuálny pokles jednotlivých analytov bol rôzny, v priemere klesol ich obsah o 51 %.

Pre potvrdenie trendu tepelnej degradácie boli vybrané vzorky vysokoalkaloidových makových semien a makovín, ktoré boli podrobené tepelne záťažovým testom. Vo vzorkách boli stanovené hladiny siedmich ópiových alkaloidov, pre znalosť referenčnej úrovne. Následne boli extrakty tepelne zaťažené v prostredí varu vody a v bezvodom prostredí pri 180°C. Záťažovým testom boli pozorované výrazné poklesy hladín OA až pri teplote 180°C v bezvodom prostredí. V prostredí s teplotou 100°C, vo vodnom prostredí, nebola tepelná degradácia OA významná v porovnaní s pôvodnými hladinami OA vo vybraných vzorkách. Priemerný pokles v prostredí varu vody bol 11 %, naopak v bezvodom prostredí s teplotou 180°C až 87 %. Ópiové alkaloidy extrahované z povrchu makových semien poklesli tepelnou záťažou o 95 % zatiaľ čo ópiové alkaloidy extrahované z makoviny klesli o 79 %. Samotná makovina je prirodzeným zdrojom týchto biologicky aktívnych látok a obsahuje ich v porovnaní s kontaminovaným povrchom makových semien násobne viac.

Cieľovým screeningom tepelne zaťažených extraktov, bolo identifikovaných niekoľko potenciálnych látok, ktoré by mohli vzniknúť ako produkty tepelnej degradácie ópiových alkaloidov. Štruktúrne ide o látky, ktoré vznikajú napríklad izomeráciou či rozpadom pôvodných ópiových alkaloidov. Odbornou literatúrou bola potvrdená nadväznosť a súvis identifikovaných molekúl s ópiovými alkaloidmi a samotným makom siatym.

Záver

Touto prácou došlo k potvrdeniu trendu tepelnej degradácie ópiových alkaloidov. Ku degradáciou týchto biologicky aktívnych látok, vykazujúcich podľa EFSA akútnu toxicitu, dochádza až pri vyšších teplotách, okolo 180 °C. V doterajšom prehľade existujúcej odbornej literatúry neboli stanovené nijaké degradačné dráhy ópiových alkaloidov ako ani samotné degradačné produkty. Našou prácou sme priniesli niekoľko potencionálnych návrhov zlúčenín, ktoré by mohli vzniknúť z ópiových alkaloidov pri tepelnom zaťažení. Dôležitým krokom v budúcnosti nášho výskumu bude nie len ich potvrdenie ale tiež stanovenie ich prípadnej toxicity pre ľudský organizmus, ktorá by hrozila po konzumácii tepelne opracovaného produktu s obsahom makových semien.

Literatúra

- [1] Pushpangadan, P.; George, V.; Singh, S.P. Poppy. In *Handbook of Herbs and Spices*, 2nd ed.; Woodhead Publishing, **2012**; 37-448. 978-0-85709-040-9.
- [2] Labanca, F.; Ovesná, J.; Milella, L. *Phytochem. Rev.* **2018**, 17, 853-871.
- [3] Mikšík, V.; Lohr V. The czech republic the largest producer of breadseed poppy. *Ministerstvo zemědělství ČR*. **2020**, 978-80-7434-584-5.
- [4] NARIADENIE KOMISIE (EÚ) 2021/2142 z 3. decembra 2021, ktorým sa mení nariadenie (ES) č. 1881/2006, pokiaľ ide o maximálne hodnoty obsahu alkaloidov ópia v určitých potravinách. Úradný vestník Európskej únie. **2021**.
- [5] Casado, N.; Casado-Hidalgo, G.; González-Gómez, L.; Morante-Zarcero, S.; Sierra, I. *Appl. Sci.* **2023**, 13, 1704.

Hodnotenie potenciálu repkových šrotov ako suroviny na produkciiu proteínových koncentrátov a izolátov

Valentína Kafková¹, Zlatica Kohajdová¹, Petra Ondrejčíková²

¹*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 8123 37 Bratislava*

²*Centrum výskumu a vývoja, s. r. o., Trnavská cesta 1033, 920 41 Leopoldov*

valentinakafkova@gmail.com

Repkové šroty (RŠ) sú vedľajším produktom, ktorý sa získava pri výrobe repkového oleja¹. V súčasnosti sa RŠ využívajú predovšetkým ako jedna zo zložiek do krmovínarských zmesí². Vďaka vysokému obsahu proteínov v RŠ (~35 %), by sa mohli použiť pre výrobu produktov s vyššou pridanou hodnotou, čím by sa plne využil ich nutričný a funkčný potenciál^{1,3}.

V semenách repky sú zastúpené najmä dva hlavné zásobné proteíny, a to kruciferín (12S globulín s veľkosťou 300-310 kDa) a napín (2S albumín s veľkosťou 12,5-14,5 kDa)⁴. Medzi ďalšie významné proteíny nachádzajúce sa v repkovom semene patria lipofilné proteíny, oleozíny (18–25 kDa). Získavanie proteínov z repkových semien alebo repkových šrotov/výliskov sa uskutočňuje ich izoláciou (proteínové izoláty sú definované obsahom proteínov ≥ 80 %) alebo koncentraciou (proteínové koncentráty sú definované obsahom proteínov ≥ 65 %) z daných surovín. V závislosti od použitej metódy sa získavajú kruciferíny a napíny v rôznych pomeroch a čistote^{5,6}. Použitie správnych izolačných/separačných krokov vplyva na finálne nutričné a funkčné vlastnosti proteínových izolátov a koncentrátov (napr. obsah proteínov v produkte, chemické zloženie a stupeň denaturácie a pod.), preto je výber procesných krokov pre prípravu kvalitného produktu dôležitý⁷.

Najbežnejší postup na prípravu proteínových izolátov zahŕňa alkalickú extrakciu proteínov s NaOH a následnú izoelektrickú precipitáciu a purifikačnými metódami, ako je zrážanie alebo ultrafiltrácia. V závislosti od typu použitej suroviny, hodnoty pH, koncentrácie solí a teploty sa získajú proteínové extrakty rôzneho zloženia. Repkové proteínové izoláty sa vyznačujú relatívne vyváženým zložením aminokyselín a výhodnými funkčnými vlastnosťami, vďaka ktorým sú považované za alternatívu k rastlinným proteínovým zložkám, ktoré sa v súčasnosti využívajú v potravinárskom priemysle^{7,8}. Di Lena a kol.¹ uvádzajú, že proteíny získané z RŠ predstavujú sľubný komponent pre formuláciu nových potravín, kde je žiaduce zvýšiť obsah proteínov vo finálnom produkte, upraviť reologické vlastnosti alebo nahradiť živočíšne bielkoviny. Ďalšie výhody použitia repkových proteínov v potravinových formuláciách sú spojené s ich schopnosťou zadržiavať vodu, schopnosťou tvoriť gély a emulgačnými vlastnosťami³.

Proces izoelektrickej precipitácie v kyslom prostredí, kde proteíny vykazujú najnižšiu rozpustnosť, obmedzuje funkčnosť proteínových izolátov a ich následnú aplikáciu do potravín². Kalaydzhev a kol.⁹ použili pre produkciu proteínového izolátu sekvenčnú izoelektrickú precipitáciu, pričom získali dva proteínové izoláty z priemyselných RŠ so zvýšenou rozpustnosťou. Rozpustnosť proteínov je rozhodujúcou funkčnou vlastnosťou s pridanou hodnotou pre potravinársky, poľnohospodársky a farmaceutický priemysel. Tieto dva proteínové izoláty tiež obsahovali fenoly (napr. kyselinu sinapovú), ktoré by mohli prispieť k funkčnosti proteínov, aj napriek ich nižšej čistote^{2,9}.

Odborná literatúra uvádza, že nižšia čistota proteínových produktov môže byť tiež spôsobená prítomnosťou vlákniny a antinutričných látok, napr. fytátov, alyl-izotiokyanátov, glukozinolátov

a polyfenolov. Antinutrienty vo finálnom produkte môžu negatívne ovplyvniť jeho nutričnú kvalitu a funkčné vlastnosti¹⁰. Aby sa znížila hladina antinutrientov v repkových šrotoch a zvýšila sa použiteľnosť tohto vedľajšieho produktu, boli študované rôzne prístupy predúpravy, napr. parná explózia¹¹, extrakcia s organickými rozpúšťadlami, napr. etanolom^{7,12}. Úprava vodným roztokom etanolu je jedným z najpoužívanejších prístupov predúpravy repkových šrotov využívaných pre zníženie obsahu fenolov a glukozinolátov vo výslednom produkte, a to aj v potravinárskom priemysle¹⁰.

Výroba proteínových koncentrátov a izolátov z RŠ nie je rozsiahlo študovaná. Svetoví producenti repkových proteínov, akými sú napr. DSM, Burcon, BioExx⁴, majú výroby proteínových izolátov využitelných v potravinách založené najmä na produkcii z repkových výliskov vznikajúcich po lisovaní za studena. Repkové proteíny spoločnosti Burcon (Puratein®, Supertein™) je možné využívať v cereálnych produktoch do koncentrácie 2 %⁸. Di Lena a kol.³ hodnotili vlastnosti potravín s modifikovanou textúrou a s prídavkom repkového proteínového izolátu. Výsledky ukazujú, že úprava textúry potravín v kombinácii s prídavkom repkového proteínového izolátu (do 5 hm. %) má pozitívny vplyv na nutričný a senzorický profil potravín, napr. v prípade využitia kuracích prísad a chleba ako matrice vykazovali finálne produkty nezmenené alebo zlepšené senzorické vlastnosti a vyššiu nutričnú hodnotu, najmä s ohľadom na bielkoviny (+20 – 40 %) a minerály (+10 – 16 %)³.

Na Slovensku sa spoločnosť ENVIRAL, a.s. zaoberá pilotnou výrobou proteínového izolátu z RŠ prostredníctvom chemickej separácie – alkalického extrakcie a kyslej precipitácie repkových šrotov³. Výhodou tohto geneticky nemodifikovaného repkového proteínu je jeho udržateľnosť, nutričná kvalita, lokálny pôvod, nealergénnosť a i. Výroba repkového proteínu s takýmito vlastnosťami môže tiež v budúcnosti prispieť k zabezpečeniu potravinovej a proteínovej sebestačnosti Slovenska. Použitie správnych výrobných procesov a optimalizácia celého procesu produkcie repkového proteínu bude kľúčovou pre uplatnenie repkového proteínu na trhu s rastlinnými proteínmi s vysokou kvalitou a nutričnou a funkčnou hodnotou.

Literatúra

- (1) Di Lena, G.; Sanchez del Pulgar, J.; Lucarini, M. a kol.: *Molecules* **2021**, 26 (22), 6787.
- (2) Georgiev, R.; Kalaydzhiev, H.; Ivanova, P.; Silva, C. L. M.; Chalova, V. I.: *Foods* **2022**, 11 (4), 541.
- (3) Di Lena, G.; Schwarze, A.-K.; Lucarini, M. a kol.: *Foods* **2023**, 12 (6), 1326.
- (4) Ottens, M.; Chilamkurthi, S. v knihe *Separation, Extraction and Concentration Processes in the Food, Beverage and Nutraceutical Industries* (Rizvi, S. S. H., Ed.), kap. 4. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition; Woodhead Publishing, 2013.
- (5) Wanasundara, J. P. D.: *Crit Rev Food Sci Nutr* **2011**, 51 (7), 635–677.
- (6) Bárta, J.; Bártová, V.; Jarošová, M.; Švajner, J.: *Chemické listy* **2021**, 115 (9), 472–480.
- (7) Fetzer, A.; Müller, K.; Schmid, M.; Eisner, P.: *Ind. Crops Prod.* **2020**, 158, 112986.
- (8) Wanasundara, J. P. D.; McIntosh, T. C.; Perera, S. P.; Withana-Gamage, T. S.; Mitra, P.: *OCL* **2016**, 23 (4), D407.
- (9) Kalaydzhiev, H.; Georgiev, R.; Ivanova, P.; Stoyanova, M.; Silva, C. L. M.; Chalova, V. I.: *Foods* **2020**, 9 (6), 703.
- (10) Kalaydzhiev, H.; Ivanova, P.; Silva, C. L. M.; Chalova, V. I.: *Pol. J. Food Nutr. Sci.* **2019**, 69 (2), 129–136.
- (11) Gu, X.; Dong, W.; He, Y.: *J Am Oil Chem Soc* **2011**, 88 (11), 1831–1838.
- (12) Das Purkayastha, M.; Gogoi, J.; Kalita, D.; Chattopadhyay, P.; Nakhuru, K. S.; Goyary, D.; Mahanta, C. L.: *J. Agric. Food Chem.* **2014**, 62 (31), 7903–7914.

Prírodné a syntetické polyméry

VÝVOJ NOVÝCH TYPOV BIODEGRADOVATEĽNÝCH POLYMÉRNÝCH MATERIÁLOV VHODNÝCH PRE 3D TLAČ

Matúš Medžo

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

xmedzo@stuba.sk

Úvod

V posledných desaťročiach sa do popredia dostáva záujem o vývoj nových typov polymérnych materiálov, ktoré budú na rozdiel od ich fosílnych predchodcov biodegradovateľné, a teda nebudú v takej dramatickej miere škodiť našej planéte. Nemenej dôležitá je však aj požiadavka na ich možnosť recyklovania a ďalšieho využitia. Biodegradovateľné materiály často vykazujú viaceré nevýhody ako napríklad: vyššia krehkosť, slabá tepelná stabilita, či vyššia citlivosť na vodu a vlhkosť. Kvôli týmto negatívam, ktoré bránia širokospektrálnemu používaniu bioplastov, sa súčasný výskum v tejto oblasti zameriava na minimalizáciu, prípadne až elimináciu týchto negatívnych vlastností. Ako najslubnejšia možnosť sa v tejto oblasti javí vytváranie polymérnych zmesí z rôznych biodegradovateľných polymérov. Takto pripravené biodegradovateľné polymérne zmesi majú vo väčšine prípadov potlačené vyššie spomenuté negatívne vlastnosti, a teda výrobky z nich sú v praxi viac využiteľné, ako keby boli vyrobené len z jedného typu polyméru.

Biodegradácia je zadefinovaná ako biologicky katalyzovaná chemická transformácia komplexnejších zlúčenín na triviálnejšie látky.

Biodegradovateľné polyméry sú najčastejšie organického pôvodu a sú to napr. polysacharidy, nukleové kyseliny alebo bielkoviny. Ich rozklad prebieha prostredníctvom základných procesov hydrolýzy a/alebo oxidácie.

Kyselina polymliečna je rozložiteľný hydrofóbny termoplast. Vyrába sa polykondenzáciou kyseliny D-/L-mliečnej alebo polymerizáciou dilaktidu kyseliny mliečnej.

Poly-3-hydroxybutyrát je lineárny termoplastický polyester. Najčastejšie sa vyrába bakteriálnym fermentačným procesom, nakoľko slúži v bunkách baktérií ako zásobná jednotka energie a uhlíka. Svojimi vlastnosťami je podobný polypropylénu. [2,3]

Fused Deposition Modeling, je technológia jedného z typov aditívnej výroby – extrúzie materiálu. Princíp tejto technológie spočíva v čiastočnom roztavení vlákna (filamentu) z termoplastického polyméru a jeho následnom vytlačení z tenkej trysky na tlačovej hlave tlačiarne. [4,5]

Experimentálna časť

Na prípravu polymérnych zmesí sme použili nasledovné suroviny: Kyselina polymliečna (PLA L175 – PLA1), výrobca: Total Corbion, Holandsko; Kyselina polymliečna (PLA L130 – PLA2), výrobca: Total Corbion, Holandsko; Polyhydroxybutyrát (PHB) - výrobca: TianAN Biologic, Čína. Dané dva typy kyseliny polymliečnej a polyhydroxybutyrát boli miešané v 13 rôznych pomeroch.

Prípravu zmesí sme realizovali pomocou laboratórneho dvojzávitkového vytlačacieho zariadenia (zn. LabTech, Thajsko). Filamenty pre 3D tlač sme pripravili pomocou jednozávitkového vytlačacieho zariadenia Plasticorder Brabender.

Telieska na testovanie mechanických vlastností sme vytlačili na 3D tlačí typu PRUSA i3 MK3. Ideálnu teplotu tlače sme stanovovali pomocou testu teplotnej veže s 10 poschodiami.

Výsledky a diskusia

Z analýzy ideálnej teploty tlače materiálov sme zistili, že vyšší obsah PLA v zmesi spôsobuje nárast ideálnej teploty 3D tlače. Tá sa pohybuje v rozmedzí od 175 do 200 °C.

Ďalej sme zistili, že napriek rozdielnej teplote tlače sa viskozita materiálu pohybuje v úzkom pracovnom rozsahu, pričom sme pozorovali pokles komplexnej viskozity so vzrastajúcim obsahom PLA.

Nárast obsahu PHB spôsoboval nárast kryštalinity a entalpie materiálu počas chladenia, čo malo následne priamo súvis s úžitkovými vlastnosťami výrobkov.

Výrobky s vyšším obsahom PHB mali horšie pevnostné charakteristiky v ťahu aj ohybe, čo bolo spôsobené slabšou adhéziou vrstiev vytlačených objektov v porovnaní s materiálmi s vyšším podielom PLA.

Záver

Zo získaných výsledkov možno konštatovať, že všetky testované materiály bolo možné spracovať FDM technológiou 3D tlače a ako najvhodnejšia polymérna zmes sa javí polymérna zmes obsahujúca 50 a 75% vytlačacieho typu kyseliny polymliečnej (PLA 1).

Rovnako môžeme potvrdiť, že vytváranie polymérnych zmesí z biopolymérov do značenej miery potláča negatívne vlastnosti samotných biopolymérov a sú vďaka tomu vhodnejšie aplikáciách aditívnej výroby.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantov APVV 20 0193 a APVV 20 0256.

Literatúra

- [1] MITAŠOVÁ Anita, RUSKO Miroslav. MOŽNOSTI VERIFIKÁCIE DEGRADÁCIE NÁKUPNÝCH TAŠIEK Z BIODEGRADOVATEĽNÝCH PLASTOVÝCH OBALOV, 2013, http://www.sszip.eu/wp-content/uploads/2013_conference_IB_p101_Mitasova-Rusko_.pdf (online)
- [2] HUDEC Ivan, KRUMP Henrich, KRUŽELÁK Ján, PLAVEC Roderik, HRICOVÁ Marcela, MARCINČIN Anton, UJHELYIOVÁ Anna. Technológia materiálov, 2022, STU v Bratislave, ISBN 978-80-8208-093-6
- [3] ONDREJKOVIČOVÁ Iveta a kol. Alternatívne zdroje energie, vodíkové technológie, 2021, STU v Bratislave, ISBN 978-80-8208-059-2
- [4] ONDREJKOVIČOVÁ a kol. Materiály a technológie pre budúcnosť, STU Bratislava, 2017, ISBN 978-80-89597-66-6
- [5] KYNCELOVÁ Karolína. 3D tisk lékových forem s obsahem biopolymerů, 2021, Univerzita Pardubice, https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/78409/KynclovaK_3D_tisk_VL_2021.pdf?sequence=1&isAllowed=y (online)

VPLYV ZLOŽIEK BIODEGRADOVATELNEJ POLYMÉRNEJ ZMESI NA BÁZE KYSELINY POLYMLIEČNEJ A POLYHYDROXYBUTYRÁTU NA JEJ RECYKLOVATEĽNOSŤ

Dominika Mlynárová, Slávka Hlaváčiková, Roderik Plavec

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

xmlynarova@stuba.sk

Úvod

Polymérne materiály sú počas svojej prvej fázy životného cyklu vystavované viacerým faktorom, ktoré môžu spôsobiť ich degradáciu, preto je veľmi dôležité z akých zložiek a v akých podmienkach sú dané polyméry vyrobené [1]. Keďže degradácia polymérov je komplex nevratných zmien, tak degradačné reakcie sú vo všeobecnosti nežiaduce. Často je potrebné ich eliminovať. Vplyvom viacnásobného fyzikálno-mechanického spracovania polymérnych materiálov, dochádza k štiepeniu reťazcov, následne k zhoršeniu termických vlastností, ale aj k viditeľnej optickej zmene farby jednotlivých polymérnych komponentov [2;3]. Výsledne vlastnosti ako je najmä pokles molekulovej hmotnosti, má za následok zníženie viskozity, čo prispieva celkovo k zhoršeniu úžitkových vlastností polymérnych materiálov. Práve viskozita je jedným z dôležitých faktorov, ktorá pri biodegradovateľnom polyméri môže spôsobovať ťažkosti súvisiace s opätovnou recykláciou [3]. V rámci predkladanej vedeckej práce sa študoval vplyv polymérnych entít obsiahnutých v komerčnej biodegradovateľnej polymérnej zmesi pod obchodným názvom NONOILEN, ktoré sú na báze kyseliny polymliečnej a polyhydroxybutyrátu.

Počas viacnásobného spracovania, ktorým sa simuloval proces materiálovej recyklácie, sa testovalo, ktorý z komponentov biodegradovateľnej polymérnej zmesi typu NONOILEN môže ovplyvniť spracovateľskú stabilitu a tým pádom aj potenciálnu recyklovateľnosť testovaných polymérnych zmesí.

Experimentálna časť

Surovinový základ biodegradovateľných polymérnych zmesí tvorí kyselina polymliečna (PLA) a polyhydroxybutyrát (PHB) a takisto ďalšie aditíva zlepšujúce spracovateľské a úžitkové vlastnosti biodegradovateľných polymérnych zmesí typu NONOILEN. Viacnásobná extrúzia testovaných vzoriek, simulujúca proces materiálovej recyklácie, sa vykonala na jednozávitkovom vytlačovacom zariadení (*Plasticorder Brabender*). Spracovateľská stabilita testovaných polymérnych vzoriek bola testovaná na oscilačnom reometri-*RPA2000*. Následne sa vyhodnotili fyzikálno – mechanické (*Zwick/Roell*), termické (*Mettler-Toledo Inc*) a optické charakteristiky (spektrofotometer -*Techkon SpectroDens*) v závislosti od viacnásobného termomechanického namáhania komponentov testovanej biodegradovateľnej polymérnej zmesi, čím sa simulovali podmienky ich materiálovej recyklácie.

Záver

Vďaka získaným výsledkom nám táto štúdia vplyvu spracovateľskej stability jednotlivých potenciálnych komponentov biodegradovateľných polymérnej zmesi typu PLA/PHB na jej výsledné vlastnosti a recyklovateľnosť umožnila získať prehľad o degradácii polymérneho materiálu v podmienkach podobných viacnásobného spracovania a tým pádom aj mechanickej recyklácii. Bolo dokázané, že vhodnou kombináciou polymérov a prídavkom vhodných aditív biodegradovateľnej polymérnej zmesi na báze kyseliny polymliečnej (PLA) a polyhydroxybutyrátu (PHB), je možné do veľkej miery potlačiť nežiadúce účinky degradácie počas jeho viacnásobného spracovania, čím sa takýto materiál stáva potenciálne vhodný na jeho materiálovú recykláciu.

PodĎakovanie

Predpokladaná práca vznikla s podporou projektu APVV 20 – 0193.

Literatúra

- [1] Schyns, Z. O. G.; Shaver, M. P. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromolecular Rapid Communications* **2020**, 42 (3), 2000415.
- [2] Aydemir, D.; Gardner, D. J. Biopolymer Blends of Polyhydroxybutyrate and Polylactic Acid Reinforced with Cellulose Nanofibrils. *Carbohydrate Polymers* **2020**, 250, 116867.
- [3] Plavec, R.; Hlaváčiková, S.; Omaníková, L.; Feranc, J.; Vanovčanová, Z.; Tomanová, K.; Bočkaj, J.; Kruželák, J.; Medlenová, E.; Gálisová, I.; Danišová, L.; Přikryl, R.; Figalla, S.; Melčová, V.; Alexy, P. Recycling Possibilities of Bioplastics Based on PLA/PHB Blends. *Polymer Testing* **2020**, 92, 106880.

Vývoj nových typov biodegradovateľných polymérnych materiálov vhodných pre 3D tlač

Bc. Tamara Škoriková, doc. Ing. Roderik Plavec, PhD., Ing. Vojtech Horváth

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 37 Staré mesto, Bratislava

xskorikova@stuba.sk

Úvod

V priebehu posledných desiatkach rokov svet zaznamenal významný pokrok v oblasti využitia polymérov v rôznych smeroch ich využitia. Viedlo to však aj k zvýšenému znečisteniu životného prostredia [1]. V dôsledku toho sa biodegradovateľné polymérne materiály javia ako vhodná alternatíva, ktorá by mohla nahradiť syntetické polyméry v rôznych aplikáciách a zároveň by sa zminimalizovala environmentálna záťaž pre naše prostredie.

Biodegradovateľné polymérne materiály môžu byť vyrobené z obnoviteľných zdrojov a ich výhodou je biodegradácia v biologicky aktívnom prostredí. Biodegradácia je proces, pri ktorom pôsobením mikróbov, ktoré sa nachádzajú v životnom prostredí, sa biologicky odbúrateľné polyméry môžu postupne odbúrať až na nízkomolekulové látky, ako je CO_2 , voda a na biomasu [2].

Medzi dobre preskúmané biodegradovateľné polyméry z obnoviteľných zdrojov surovín patria kyselina polymliečna (PLA) a polyhydroxybutyrát (PHB). Kyselina polymliečna je termoplastický biologicky odbúrateľný polyester vyrobený z kukuričného škrobu alebo cukrovej trstiny, ktorá je charakteristická vysokou pevnosťou. Nevýhodou je mechanická odolnosť, pomalá kryštalizácia a nedostatočná spracovateľská stabilita [3]. Polyhydroxybutyrát patrí do skupiny mikrobiálnych polyesterov, ktorý je syntetizovaný bakteriálnou fermentáciou cukrov a lipidov. PHB je biokompatibilný a biologicky odbúrateľný polymér s vysokým podielom kryštalickej fázy vďaka svojej lineárnej štruktúre a vysokou pevnosťou, ale je krehký s nízkou tepelnou stabilitou [4].

Keďže PLA a PHB majú niektoré vlastnosti nedostatočné na to, aby boli samostatne využívané, je ich potrebné modifikovať [5]. Po modifikácii polymérnych zmesí môžeme polyméry používať v rôznych aplikáciách ale aj v 3D tlači.

Experimentálna časť

Experimentálna časť sa zamerala na vývoj nových typov biodegradovateľných polymérnych materiálov vhodných pre 3D tlač. Použili sme dva typy biodegradovateľných polymérov. Prvým bola kyselina polymliečna, ktorú sme použili v dvoch formách ako PLA 1 (vytláčací typ) a PLA 2 (vstrekovací typ). Ako druhý polymérny materiál sa používal polyhydroxybutyrát (PHB).

Z polymérnych materiálov sa pomocou dvojzávitkového vytlačovacieho zariadenia vytvárali zmesi, následne na jednozávitkovom vytlačovacom zariadení sa pripravili testovacie vzorky vo forme filamentu. Realizovali sa analýzy reologických, fyzikálno-mechanických a termických vlastností a takisto sa analyzovala tlačiteľnosť testovaných filamentov.

Výsledky

Biodegradovateľné polymérne materiály typu PLA/PHB vplyvom termomechanického namáhania degradujú. Na začiatku merania dochádza pri PLA 1 k strmsiemu poklesu viskozity, čo indikuje

výraznejšiu degradáciu materiálu obsahujúceho PLA 1 ako v prípade použitia PLA 2. Môžeme konštatovať, že polymérne zmesi s PLA 2 majú lepšiu spracovateľskú stabilitu ako samotné PHB a zmesi PLA/PHB obsahujúce kyselinu polymliečnu typu PLA 1.

Pri analýze DSC sa vyhodnocovalo správanie sa materiálov počas chladenia a druhého ohrevu. Vyšší obsah PLA v polymérnej zmesi zapríčiňuje nárast teploty kryštalizácie materiálu, pričom typ PLA nemá vplyv na teplotu kryštalizácie. Naopak entalpia kryštalizácie výrazne rastie so znižujúcim sa obsahom PLA v polymérnej zmesi.

Maximálna pevnosť pri fyzikálno-mechanických vlastnostiach narastá v závislosti od zvyšujúceho sa obsahu PLA v polymérnej zmesi. Samotné polyméry PLA a PHB sú relatívne krehké materiály z dôvodu nižších hodnôt predĺženia pri pretrhnutí v porovnaní s polymérnymi zmesami PLA/PHB.

Pomocou teplotnej veže sme skúmali optimálne teploty tlače jednotlivých polymérnych zmesí. Zistili sme, že so zvyšujúcim sa obsahom PLA v polymérnej zmesi narastá optimálna teplota tlače a pri porovnaní PLA 1 a PLA 2 vieme zhodnotiť, že PLA 1 vykazuje vyššie optimálne teploty ako v prípade vytlačovacieho typu PLA. Zo všetkých testovaných zmesí boli úspešne vytlačené teplotné veže bez vzniku defektov počas tlače.

Záver

Na základe výsledkov získaných z experimentálnej časti sme zistili, že z hľadiska spracovateľskej stability testovaných biodegradovateľných polymérnych zmesí PLA/PHB daná polymérna zmes počas termomechanického namáhania degraduje. Typ polymérneho materiálu PLA ovplyvňuje rýchlosť degradácie materiálu a maximálnu pevnosť. Pri analýze termických vlastností testovaných zmesí sme zistili, že termické vlastnosti závisia od množstva PLA v polymérnej zmesi. Predĺženie pri pretrhnutí a termické vlastnosti nezávisia od typu použitej PLA v polymérnej zmesi. Meraním fyzikálno-mechanických vlastností v ťahu sme zistili, že maximálna pevnosť a predĺženie pri pretrhnutí narastajú so zvyšujúcim množstvom PLA v polymérnej zmesi. Na základe tlače teplotnej veže sme zistili, že všetky testované materiály sú spracovateľné FDM technológiou a zmesi obsahujúce PLA 2 vykazujú vyššie hodnoty optimálnej teploty tlače ako PLA 1.

Je možné konštatovať, že biodegradovateľné polymérne zmesi typu PLA/PHB majú vhodné spracovateľské a úžitkové vlastnosti pre ich aplikáciu v FDM technológii 3D tlače a ako výhodnejší typ PLA pre FDM technológiu sa javí vstrekovací typ. Bolo dokázané, že typ použitého polyméru PLA, ale aj vzájomný pomer PLA a PHB ovplyvňujú spracovateľské a úžitkové vlastnosti polymérnych zmesí typu PLA/PHB.

Literatúra

- [1] Ahmed, A. S., Negm, A. N., Mohammed, M., et al. **2023**. Biodegradable polymers for industrial applications. *Handbook of Biodegradable Materials*, 451.
- [2] Gu, J. D. **2007**. 'Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration: A review', *Int Biodeterior Biodegrad*, 59, 170–9. 26.
- [3] Pretula, J.; Slomkowski, S.; Penczek, S. **2016**. Polylactides—Methods of synthesis and characterization. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 3–16.
- [4] Markl, E.; Grünbichler, H.; Lackner, M. **2018**. PHB—Bio Based and Biodegradable Replacement for PP: A Review. *Nov. Tech. Nutr. Food Sci.* 2018, 2, 206–209.
- [5] Kervran, M. et al. **2022**. Thermal degradation of polylactic acid(PLA)/polyhydroxybutyrate (PHB) blends: A systematic review, 2022.

Kompostovateľné obalové materiály ako náhrada syntetických plastov

Bc. Laura Palkovičová, prof. Ing. Pavel Alexy, PhD., Ing. Andrej Baco

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9

xpalkovicova@stuba.sk

Úvod

Znečistenie plastovým odpadom predstavuje globálny environmentálny problém, ktorý by sa dal vyriešiť biodegradovateľnými materiálmi vyrobenými z obnoviteľných zdrojov. Táto vedecká práca bola zameraná na vývoj biodegradovateľných obalov na báze zmesi práve takýchto polymérov, a to kyseliny polymliečnej a polyhydroxybutyrátu, ktoré sa získavajú napríklad z kukuričného škrobu (1), degradujú bez vzniku škodlivých vedľajších produktov (2) a ich vlastnosti sú často porovnateľné s polymérmi syntetického pôvodu. (3) Tieto polymérne zmesi boli určené na výrobu obalu technológiou vytlačacieho vyfukovania. Pri výrobe fľašiek touto metódou sú kľúčovými spracovateľské vlastnosti ako napríklad viskozita, od ktorej závisí, či sa parizón pod svojou váhou pretrhne alebo naopak bude tiecť až príliš pomaly. (4)

Experimentálna časť

Sledované boli polymérne zmesi kyseliny polymliečnej (PLA) a polyhydroxybutyrátu (PHB) v kombinácii s anorganickým plnivom (mastencom) a modifikátorom húževnatosti v rôznom zastúpení. Obsah anorganického plniva bol buď 1,00 % alebo 22,35 % hmotnostných (10 % objemových). Modifikátor húževnatosti mal zastúpenie od 10 % do 50 % hmotnostných. Cieľom experimentálnej časti bolo preskúmať vplyv zloženia zmesí na ich mechanické, termické a spracovateľské vlastnosti s ohľadom na ich použitie a technológiu spracovania.

Výsledky a diskusia

Hodnotili sa reologické, fyzikálno-mechanické a termické vlastnosti zmesí. Pri pozorovaní reologických vlastností sme sledovali zmenu komplexnej viskozity zmesí v závislosti od teploty pomocou oscilačného reometra (RPA). Bez ohľadu na obsah anorganického plniva, pri nízkych teplotách mali zmesi s nižším obsahom modifikátora húževnatosti vyššiu viskozitu. Pri vyššom obsahu anorganického plniva boli hodnoty viskozity vyššie ako pri nižšom obsahu plniva. Zo spracovateľského hľadiska je potrebné, aby v danom intervale teplôt viskozita nenarastala exponenciálne. Je to dôležité z hľadiska dostatočne širokého spracovateľského okna z pohľadu teploty pri výrobe produktu technológiou vytlačacieho vyfukovania.

Počas spracovania polymérneho materiálu na fľašu technológiou EBM je jednou z dôležitých fáz tuhnutie taveniny vo forme. Počas tuhnutia vo forme sa kreuje kryštalická fáza a logicky v závislosti od teploty kryštalizácie bude k tomu dochádzať rýchlejšie alebo pomalšie. Termické vlastnosti sme zmerali pomocou diferenciálnej skenovacej kalorimetrie (DSC). Zistili sme, že zmesi obsahujúce vyššie percento anorganického plniva majú vyššiu teplotu kryštalizácie ako zmesi s nižším prídavkom plniva. V prípade zmesí obsahujúcich 30 % modifikátora húževnatosti, anorganické plnivo nemalo

vplyv na teplotu kryštalizácie. Z výsledkov je zrejmé, že dochádza k nárastu komplexnej viskozity pri nižších teplotách v dôsledku tvorby kryštálov.

Mechanické vlastnosti v ťahu sú dôležité z aplikačného hľadiska. Fľaška by mala mať dostatočné pevnosti a nízke predĺženia, aby pri naplnení fľašky nedochádzalo k naťahovaniu a deformácii. Fyzikálno-mechanické vlastnosti sa merali z vyrezanej zadnej strany fľašky a stanovovali sa na trhácom zariadení Zwick/Roell Z2.5. Zmesi s vyšším obsahom anorganického plniva boli pevnejšie než tie s menším zastúpením plniva, a to najmä pri nižšom obsahu modifikátora. Táto skutočnosť môže mať spojitosť s obsahom kryštalickej fázy, keďže sa ukázalo, že na vyšší obsah kryštálov v zmesi je potrebné vyššie percento anorganického plniva. Pri vysokej pevnosti majú zmesi nízku flexibilitu reprezentovanú predĺžením pri pretrhnutí a naopak. Flexibilitu výsledného produktu tiež reprezentuje Youngov modul, ktorý vykazoval vyššie hodnoty pri vyššom obsahu plniva rovnako ako pevnosť v ťahu.

Modul pružnosti v ohybe reprezentuje opäť flexibilitu fľašiek. Nízke hodnoty modulu v ohybe znamenajú nízke sily potrebné na vytlačenie obsahu fľašky a naopak. Pri nízkom obsahu modifikátora boli hodnoty modulu najvyššie a s jeho zvyšovaním sa klesali. Zmesi s vyšším obsahom plniva vykazovali vyššie hodnoty modulu, no zvyšovaním sa modifikátora húževnatosti sa hodnoty modulu zmenšovali a zhodovali s hodnotami zmesí s nižším obsahom plniva. Skúška trojbodovým ohybom sa vykonávala na zariadení UMZ-3K od firmy MICRO-EPSILON.

Záver

Neplnené zmesi majú porovnateľnú viskozitu v rozhraní teplôt od 130 °C do 150 °C nezávisle od množstva modifikátora húževnatosti v zmesi, čo má pravdepodobne vplyv aj na lepšiu spracovateľnosť v porovnaní s plnenými zmesami. Vyhodnotením fyzikálno-mechanických vlastností sme dospeli k záveru, že obsah anorganického plniva v zmesiach s obsahom modifikátora húževnatosti nad 30 % nemá vplyv na pevnosť v ťahu a Youngov modul v ťahu. Pre predĺženie pri pretrhnutí to platí naopak. Obsah anorganického plniva pri najvyššom obsahu modifikátora húževnatosti nemal vplyv na fyzikálno-mechanické vlastnosti v ohybe.

Na základe získaných výsledkov je možné konštatovať, že zložením zmesi PLA/PHB/modifikátor/plnivo je možné nastaviť mechanické vlastnosti materiálu, najmä jeho tuhosť, v širokom rozpätí, čo umožní vývoj presnej receptúry pre pomerne širokú škálu produktov.

Literatúra

- [1] Pang, X.; Zhuang, X.; Tang, Z.; Chen, X. Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization. *Biotechnology journal*, **2010**, 1125-1136.
- [2] Fašianok, J. Biologicky odbourateľné polymerní materiály, **2010**.
- [3] Shima, M. Biodegradation of plastics. *Current opinion in biotechnology*, **2001**, 242-247.
- [4] Blow Moulding Machine Manufacturer & Exporter in India, **2021**
<https://www.cmppin.com/blog/the-process-of-extrusion-blow-moulding-machine/>

RECYKLÁCIA VYSOKOHUSTOTNÉHO POLYETYLÉNU PRE 3D TLAČ

Mária Straková

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

xstrakovam@stuba.sk

Úvod

Plasty sa stali nenahraditeľnou súčasťou ľudského života. Sú to väčšinou nebiodegradovateľné polyméry obsahujúce uhlík, vodík a niekoľko ďalších prvkov. Rýchly rast svetovej populácie a rovnako veľký rozmach vo výrobe a spracovaní plastových materiálov viedol celosvetovo k zvýšenému dopytu po komoditných plastoch, ktoré sa od druhej polovice 20. storočia začínajú používať v takmer všetkých oblastiach priemyslu ale aj služieb a bežného života obyvateľov. Vysoký dopyt bežných komoditných plastov však spôsobil problém s ich likvidáciou po skončení funkčnej životnosti takýchto výrobkov. Preto je potrebné vyvíjať technológie, ktoré by znižovali množstvo vyprodukovaného plastového odpadu. Jednou z možností je recyklácia plastových materiálov. Vysokohustotný polyetylén je jedným z najpoužívanějších plastov, pretože má široké uplatnenie v mnohých oblastiach. Vzhľadom na svoju nebiologickú odbúrateľnosť a nízku životnosť HDPE významne prispieva k problému nakladania s komunálnym odpadom. Aby sa predišlo znečisteniu životného prostredia odpadmi z HDPE, musia sa recyklovať, prípadne iným spôsobom zhodnotiť [1].

HDPE, vysokohustotný polyetylén sa vyrába pri relatívne nízkom tlaku (15-30 atm) pomocou Ziegler-Nattových katalyzátorov. Za týchto podmienok sú molekuly polyetylénu lineárne a molekulový reťazec je veľmi dlhý s molekulovou hmotnosťou až niekoľko stotisíc [2]. HDPE má malé rozvetvenie, čo mu dáva silnejšie medzimolekulové sily a pevnosť v ťahu. Je tiež tvrdší, menej transparentný, s lepšou tepelnou odolnosťou ako nízkohustotný polyetylén [1], [3]. Materiál sa spracováva najčastejšie vstrekom alebo vyfukovaním. Jeho hlavné využitie je pri výrobe fólií, hračiek, prepravičiek, rúr, zásobníkov na plyny, obalov pre domácnosti, pre potraviny a detergenty [4]. Plasty na mlieko a iné duté výrobky vyrobené vyfukovaním sú najdôležitejšou oblasťou uplatnenia pre HDPE – viac ako 8 miliónov ton, čo predstavuje takmer tretinu celkovej svetovej produkcie, sa využije práve v tomto odvetví. HDPE sa bežne recykluje pomocou materiállovej recyklácie [5]. Okrem toho, že sa dá recyklovať, môže byť HDPE spracovaný aj vo forme filamentu vhodného na FDM technológiu 3D tlače. Spojením jeho výhod možnej materiállovej recyklácie a následnej výroby filamentov pre 3D tlač z regnanulátu môže dochádzať k zníženiu objemu vznikajúceho plastového odpadu.

Potenciálna možnosť recyklácie HDPE

V konvenčnom procese recyklácie (Schéma 1) je plastový výrobok, napríklad plastová fľaša z HDPE, po zakúpení a použití, ak je určený na recykláciu, zozbieraný a prevezený do zberného strediska. V zbernom stredisku sa HDPE triedi, aby sa vytvorili balíky. Po separácii sú balíky z HDPE odoslané do zariadenia na recykláciu, kde sú čistené a granulované, aby mohli byť predané výrobcovi na vytváranie nových výrobkov.

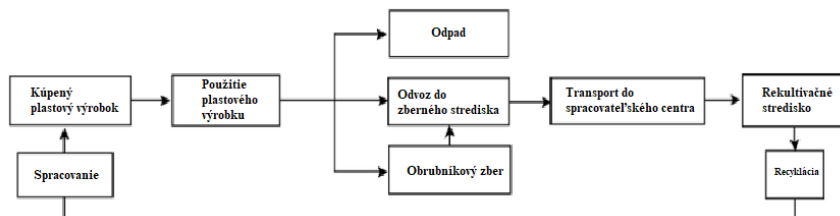


Schéma 1: Konvenčná recyklácia HDPE [6]

V prípade distribuovanej recyklácie (Schéma 2) sa plastový odpad od spotrebiteľov najprv zozbiera, naseká sa a následne sa drví pomocou o drviča. Napríklad z fľaše na mlieko je možné takto získať 49g recyklátu HDPE, čo zodpovedá 20 fľašiam na kilogram. Tieto odrezky sa potom vložia do extrudéra, ktorý dokáže vytvoriť filament pre 3D tlač.

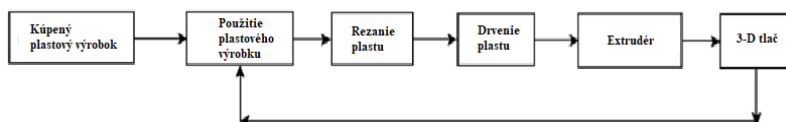


Schéma 2: Distribuovaná recyklácia HDPE [6]

Záver

Rast využívania aditívnej výroby (3D tlače) podnecuje záujem o recyklované 3D tlačové materiály na zníženie vstupných nákladov a zvýšenie ekologizácie aditívnej výroby. Po spočítaní energetických nákladov a emisií oxidu uhličitého pre recykláciu vysokohustotného polyetylénu výsledky ukázali, že distribuovaná recyklácia používa menej energetických nákladov než najlepší scenár použitý pre konvenčnú recykláciu. Záverom je, že rýchle rozširovanie siete 3D tlačiarňí predstavuje potenciál pre novú cestu k budúcnosti distribuovanej recyklácie vhodnej pre rozvíjajúci sa svet s nižšími environmentálnymi dopadmi než súčasný systém [6].

Literatúra

- [1] Kumar, S.; Panda, A. K.; Singh, R. K. A Review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling* **2011**, 55 (11), 893-910.
- [2] Zhong, X.; Zhao, X.; Qian, Y.; Zou, Y. Polyethylene plastic production process. *Materials Science: Materials Review* **2017**, 1 (1).
- [3] Typical Properties of Polyethylene (PE) (http://www.ides.com/generics/PE/PE_typical_properties.htm).
- [4] Dermnet.org.nz (<http://www.dermnet.org.nz/procedures/polyethylene.html>).
- [5] Baechler, C.; DeVuono, M.; Pearce, J. M. Distributed recycling of waste polymer into RepRap feedstock. *Rapid Prototyping Journal* **2013**, 19 (2), 118-125.
- [6] Kreiger, M. A.; Mulder, M. L.; Glover, A. G.; Pearce, J. M. Life cycle analysis of distributed recycling of post-consumer high density polyethylene for 3-D printing filament. *Journal of Cleaner Production* **2014**, 70, 90-96.

VPLYV VYBRANÝCH ANTIOXIDANTOV NA SPRACOVATEĽSKÚ STABILITU BIODEGRADOVATEĽNÝCH POLYMÉRNÝCH ZMESÍ

Michal Ďurfina, Leona Omaníková, Roderik Plavec

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

xdurfinam@stuba.sk

Úvod

Počas spracovania sú termoplasty vystavované faktorom ako zvýšená teplota, mechanické namáhanie či prítomnosť atmosférického kyslíka. Tieto faktory, ako aj ich kombinácia, sú jedny z hlavných príčin degradácie polymérov [1]. Degradácia je proces, kedy dochádza k nevratnej zmene fyzikálno-mechanických a chemických vlastností či štruktúry polyméru [2]. Degradácia polyméru môže mať viacero dôsledkov, najčastejšie však zníženie prípadne zvýšenie molekulovej hmotnosti makromolekúl či zmena distribúcie molekulových hmotností, čo sa prejaví na materiáli vizuálne (zmena farby, sfarbenia, priehľadnosti) ale aj ako zmena pevnostných charakteristík, ohybnosti výrobku či ako pokles viskozity taveniny pri spracovaní. Najmä pokles viskozity taveniny materiálu môže spôsobovať komplikácie počas spracovania termoplastov [1; 3].

Jednou z možností inhibície vplyvu degradácie polymérov je použitie antioxidantov. Použitím vhodných látok a ich správnym dávkovaním do polymérnej zmesi je možné doceliť zvýšenie spracovateľskej stability materiálu, ktorú pozorujeme ako zníženie poklesu viskozity taveniny pri podmienkach vhodných na spracovanie daného typu polymérneho materiálu [4].

Experimentálna časť

Na prípravu polymérnych zmesí boli použité nasledovné suroviny: Kyselina polymliečna (PLA 4060D) - výrobca: Nature Works, LLC, USA; Polyhydroxybutyrát (PHB) - výrobca: Tianan, Čína; Irganox 1010 (Pentaerytritol tetrakis(3-(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenyl)propionát) - výrobca: BASF Schweiz AG, Švajčiarsko; Irgafos 168 (Tris(2,4-di-terc-butylfenyl)fosfit) - výrobca: BASF Schweiz AG, Švajčiarsko. Kyselina polymliečna a polyhydroxybutyrát boli vždy miešané v pomere 80/20. Kombinácia antioxidantov bola v pomere 1:1.

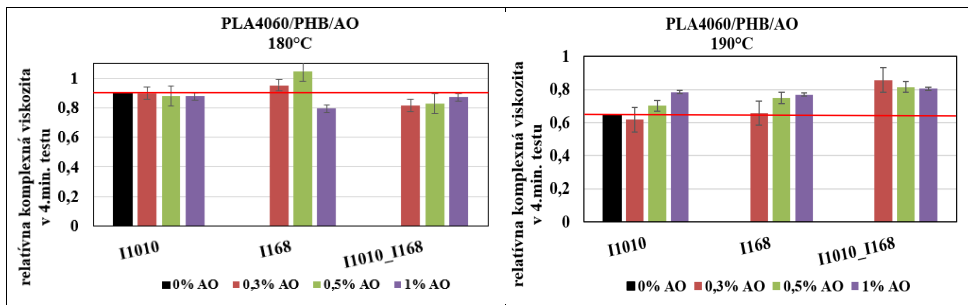
Príprava polymérnych zmesí bola realizovaná pomocou laboratórneho dvojzávitkového vytlačovacieho zariadenia (zn. LabTech, Thajsko).

Testovanie spracovateľskej stability biodegradovateľných polymérnych zmesí bolo vyhodnotené na oscilačnom reometri RPA 2000 pomocou časového testu. Stanovili sa závislosti komplexnej viskozity od doby namáhania vzorky v oscilačnom poli reometra.

Výsledky a diskusia

Pokles relatívnej komplexnej viskozity vyjadruje mieru degradácie polymérnej zmesi. Pre lepšie porovnanie vplyvu rôznej koncentrácie antioxidantu v polymérnych zmesiach sa zostrojili porovnania relatívnej komplexnej viskozity (obr. 1) v 4. minúte testu (horná hranica doby zádrže polyméru v spracovateľskom zariadení) od obsahu AO v zmesiach.

Z výsledkov je zrejmé, že zvolené antioxidanty majú výraznejší vplyv pri vyššej teplote spracovania, 190 °C, kde zmesi vykazujú vyššie hodnoty relatívnej komplexnej viskozity v porovnaní so vzorkou bez AO. Pri teplote 180 °C zlepšuje spracovateľskú stabilitu najmä antioxidant typu I168 ale len do koncentrácie 0,5 %. Najvýraznejšie zlepšenie spracovateľskej stability možno pozorovať pre zmes s kombináciou oboch antioxidantov, pri každej skúmanej koncentrácii (ale len pri vyššej zo zvolených teplôt).



Obr. 1 Závislosti relatívnej komplexnej viskozity v 4. minúte testu pre zmesi PLA 4060/PHB/AO pri teplotách 180 °C a 190 °C

Záver

Z výsledkov možno konštatovať, že vhodným výberom antioxidantu vieme ovplyvniť spracovateľnosť a znížiť degradáciu zmesi počas jej spracovania, prípadne recyklácie, pričom v niektorých prípadoch sa inhibuje pokles viskozity až o 20 % oproti neaditívovanej zmesi.

Z pohľadu reologických vlastností možno konštatovať, že výberom antioxidantu či ich kombinácie je možné regulovať viskozitu zmesi, podľa potreby danej technológie spracovania, čo možno považovať za pozitívny efekt.

PodĎakovanie

Táto záverečná práca vznikla s podporou projektov APVV 20 - 0193 a APVV 20-0256.

Literatúra

- [1] Ceretti, D. V. A.; Edeleva, M.; Cardon, L.; D'hooge, D. R. Molecular Pathways for Polymer Degradation during Conventional Processing, Additive Manufacturing, and Mechanical Recycling. *Molecules*, **2023**, 28 (5), 2344.
- [2] Vohlídal, J. Polymer Degradation: A Short Review. *Chemistry Teacher International*, **2020**, 3 (2), 213–220.
- [3] Aldhafeeri, T.; Alotaibi, M.; Barry, C.F. Impact of Melt Processing Conditions on the Degradation of Polylactic Acid. *Polymers*, **2022**, 14, 2790.
- [4] Abd El-Wahab, M.; El-Desouky, M. G. Study the Effect of Antioxidants on Biological Activity and on Homopolypropylene; Mechanical and Physical Properties. *Journal of the Indian Chemical Society*, **2022**, 99 (12), 100764.

MODIFIKOVANÁ BAKTERIÁLNÍ CELULÓZA: NEPŘEBERNÉ MOŽNOSTI V BIOMEDICÍNĚ

Markéta Sobková, Radim Stříž, Adriana Kovalčík

*Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie potravin a biotechnologií,
Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika*

Marketa.Sobkova@vut.cz

Bakteriální celulózu (BC) můžeme bez obav zařadit do skupiny biopolymerů s velkým aplikačním potenciálem. BC je přírodní polysacharid mikrobiálního původu. Na rozdíl od rostlinné celulózy je BC syntetizovaná beze zbytků jiných molekul, jako je lignin a hemicelulóza. BC je strukturně tvořena hustou a organizovanou trojrozměrnou sítí fibril, které tvoří porézní vrstvy. Vlákná BC jsou přibližně stokrát menší než vlákná rostlinné celulózy a mezi její hlavní přednosti patří schopnost absorbovat vysoké množství vody, je netoxická, nealergenní a biologicky odbouratelná [1].

Díky svým specifickým vlastnostem, má BC velký potenciál v mnoha aplikacích, z toho nejdiskutovanější je její aplikační potenciál v oblasti biomedicíny. Největší pozornost si ve výzkumu BC vydobyla v oblastech jako jsou nové obvazové materiály a kryty ran, cévní štěpy, tkáňové inženýrství nebo umělé cévy [1; 2; 3].

Čistá a nemodifikovaná BC má jedinečné vlastnosti, které jsme schopni pomocí modifikací regulovat různými metodami pro konkrétní aplikaci. Jsme tedy schopni ovlivnit například chemickou strukturu, pórovitost, krystalinitu nebo hustotu vláken [4].

V tomto výzkumu jsme se zabývali srovnáním čisté nemodifikované a modifikované BC. Modifikace byla v tomto případě provedena pomocí síťovacího činidla. Oba kompozity byly charakterizovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, byl stanoven obsah vody ve struktuře, profil bobtnání a viskoelastické vlastnosti. V neposlední řadě byly provedeny experimenty za účelem stanovení absorpční kapacity připravených kompozitů. Absorpční kapacita byla testována pomocí methylořanže

Bylo prokázáno, že BC má schopnost absorbovat testovanou methylořanž i methylenovou modř nebo jiná aniontová/kationtová barviva. Hodnota adsorpční kapacity úzce souvisí se strukturou membrány BC a konkrétní absorbovanou látkou.

Pro využití v biomedicině byly na základě testů adsorpční kapacity také připraveny kompozity určené k cílené distribuci léčiv. Ty byly připraveny s obsahem antibiotika jako modelovou aktivní látkou. Bylo stanoveno množství antibiotika inkorporovaného do kompozitu.

Závěrem lze říci, že adsorpční kapacita BC jak závisí na porozitě a funkčních skupinách přítomných na jejím povrchu, tak na vybrané aktivní látce. Správně zvolenou úpravou dokážeme připravit kompozit, který bude splňovat zadané požadavky konkrétních aplikací.

Poděkování

Prezentovaný výzkum byl finančně podpořen z interního projektu FCH VUT č. FCH-S-23-8303.

Literatura

- [1] MUIRURI, Joseph Kinyanjui; YEO, Jayven Chee Chuan; ZHU, Qiang; YE, Enyi; LOH, Xian Jun et al. Bacterial cellulose: Recent advances in biosynthesis, functionalization strategies and emerging applications. online. *European Polymer Journal*. 2023, roč. 199. ISSN 00143057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112446>.
- [2] FERNANDES, Isabela de Andrade Arruda; PEDRO, Alessandra Cristina; RIBEIRO, Valéria Rampazzo; BORTOLINI, Débora Gonçalves; OZAKI, Mellany Sarah Cabral et al. Bacterial cellulose: From production optimization to new applications. online. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020, roč. 164, s. 2598-2611. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.255>.
- [3] MOHAMMADI, Sajad; JABBARI, Farzaneh a BABAEIPOUR, Valiollah. Bacterial cellulose-based composites as vehicles for dermal and transdermal drug delivery: A review. online. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023, roč. 242. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124955>.
- [4] MORADI, Mehran; JACEK, Paulina; FARHANGFAR, Azra; GUIMARÃES, Jonas T. a FOROUGH, Mehrdad. The role of genetic manipulation and in situ modifications on production of bacterial nanocellulose: A review. online. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021, roč. 183, s. 635-650. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.173>.

Riadenie procesov podporené informačnými technológiami

Automation and Management of Process Data Streams

Bc. Viktória Koncserová

Faculty of Food and Chemical Technology STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xkoncserova@stuba.sk

Introduction

The objective of this project is to design and develop a comprehensive management system for industrial telemetry that can efficiently transform, select, and integrate data from several sources, including smart meters, weather forecasts, and electricity prediction. The work involves an open-source data management platform, Apache Nifi, which enables real-time data processing using different kinds of protocols, such as Message Queuing Telemetry Transport and HyperText Transfer Protocol. Moreover, it involves an accurate prediction and forecasting model development based on real-time data from these sources and a monitoring system to compare predictions and real production. The outcome of this work is an automated system, that can effectively manage and predict industrial data in real-time making it a valuable asset for industrial operations.

Practical part

The created management system contains three main parts:

1. Design of Data Management System
2. Creation of Forecasting Models and Comparison
3. Model Monitoring

The first part of the work contains the design of the data management system for weather condition data flows and electricity consumption data coming from three smart meters of a company, TESLA Liptovský Hrádok a.s. All data flows are constructed in Apache NiFi with the help of processors available on the platform. The data flows are coming in different time intervals, the aim is to transform and make data selections, according to the requirements. Finally, the selected data is loaded into a time series database called InfluxDB.

The objective of the second part is to prepare prediction models of the electricity output generated by solar panels according to real-time weather conditions and historical photovoltaic power (PV) production. As a forecasting model, the machine-learning approach was chosen, represented as artificial neural networks. For comparison, two kinds of neural networks were trained – deep neural network (DNN) and recurrent neural network (RNN) with long-short term memory (LSTM). The aim was to find the most suitable choice for this particular scenario for real-time power prediction.

The third part of the work is connected to drift detection and model monitoring. The predicted PV production values are compared to the real values every 24 hours and a drift report is created with the help of a Python library called Evidently and with two manually added evaluation measures (sum of squares (SSE), and mean squared error (MSE)).

All the forecasted PV power production values and the model monitoring are also loaded into the time series database.

Results

The electricity consumption dataset was coming from three separate meters and Apache Nifi was reading them every 5 seconds with the help of an MQTT Broker. The weather data was coming from a Third Party Weather Forecast API every hour for the next 240 hours. The data was divided, transformed, and then saved in the database.

With the help of Pearson's Correlation Method, we identified which weather variables have a bigger impact on electricity production. To create the two forecasting models, the input data, was divided into three parts: 70% of the data was used for training the neural network, while the other 15-15% was used for validation and testing. For the evaluation of the neural networks, we used three accuracy measures: sum of squares (SSE), mean absolute error (MAE), and mean squared error (MSE). The recurrent neural network showed better performance in the case of evaluation measures, and while it is also more commonly used in the case of time series data, the selected model for real-time forecasting was the recurrent neural network with long-short-term memory (LSTM).

The real-time forecasting was done with the help of the created model, every hour. Finally, the forecasted PV power values were transformed in Apache Nifi and loaded into the database.

For the data drift detection, two kinds of datasets were used. One of them was power prediction data created by the neural network and real power measurements of the solar panel. This comparison was done every day, for the previous 24 hours. During the data monitoring drift was detected not just visually but also according to the metrics. However, in this case, where the input data were not measurements, but predicted weather conditions, the detected drift must be taken with a certain degree of flexibility.

Overall we can say, that the created model is predicting correctly, however, it is still important to retrain the network periodically, to maintain the performance. In this way, the model can adapt to new weather patterns and other factors that have an impact on the accuracy of the system.

Conclusion

To summarize, a data management system was created, that is organized, efficient, and innovative. This system helps to have a better understanding of the created data coming from various processes and can help with the automation of various data-related tasks, for example: forecasting. A prediction model was created, which can predict future PV power production on the solar panels according to future weather conditions. With the help of the monitoring system, the decay rate of the decadence of the model can be easily followed.

Literature

- [1] **Apache Nifi**. Apache Nifi Documentation. Available at: <https://nifi.apache.org/docs.html>. Accessed: 2023.
- [2] **AD Dongare, RR Kharde, Amit D Kachare, et. al.** „Introduction to artificial neural network.“ Available at: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=04d0b6952a4f0c7203577afc9476c2fcab2cba06>.
- [3] **Rob J Hyndman and George Athanasopoulos.** „Forecasting: principles and practice“, OTexts, 2018.
- [4] **Aurélien Géron.** „Hands-on machine learning with Scikit-Learn, Keras and TensorFlow.“ O'Reilly Media, Inc., 2022.
- [5] **Syeda Noor Zehra Naqvi, Sofia Yfantidou, and Esteban Zimányi.** „Time series databases and influxdb.“ Studienarbeit, Université Libre de Bruxelles, 201

NÁVRH DISTRIBUOVANÉHO PREDIKTÍVNEHO RIADENIA POMOCOU METÓDY ALADIN

Bc. Richard Fodor

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave

xfodorr@stuba.sk

Cieľom tohto projektu je návrh a implementácia pokročilého riadenia pre daný model využitím metód prediktívneho riadenia (MPC, z angl. Model Predictive Control), distribuovanej optimalizácie a zavedenia zjednodušenia problému, pomocou ktorého bola znížená výpočtová náročnosť.

Prediktívne riadenie patrí medzi pokročilé metódy riadenia, ktoré nachádzajú uplatnenie v rôznych odvetviach priemyslu, vrátane chemického, energetického a automobilového priemyslu. Pri neočakávaných udalostiach a meniacich sa požiadavkách umožňuje rýchle rozhodovanie sa a prijímanie správnych krokov. Avšak, riešenie zložitého problému v obmedzenom čase môže byť výpočtovo a časovo náročné. Z tohto dôvodu, zavedenie metód distribuovanej optimalizácie môže viesť k zníženiu výpočtovej náročnosti problému, a to vďaka schopnosti rozdelenia problému na menšie a jednoduchšie podproblémy, ktoré je možné riešiť paralelne.

Jednou z metód, ktorá je schopná riešiť problémy distribuovanej optimalizácie je metóda ALADIN (z angl. Augmented Lagrangian based Alternating Direction Newton Method) [1]. Algoritmus metódy ALADIN bol implementovaný v prostredí MATLAB. Pre ďalšie zníženie výpočtovej náročnosti je zavedený jednoduchý posun optimalizovaných premenných v účelovej funkcii. Toto umožňuje znížiť počet agentov potrebných na riešenie čiastkových problémov [2].

Literatúra:

- [1] B. Houska, J. Frasch, and M. Diehl: An augmented lagrangian based algorithm for distributed nonconvex optimization. V SIAM Journal on Optimization, vol. 26, no. 2, pp. 1101–1127, 2016.
- [2] R. Kohút, E. Pavlovičová, K. Fedorová, J. Oravec, M. Kvasnica: Real-Time Deep-Learning-Driven Parallel MPC. V 62nd IEEE Conference on Decision and Control, Marina Bay Sands, Singapore, 2023.

NÁVRH PREDIKTÍVNEHO RIADENIA PRE PROTOTYP INTELIGENTNÉHO SKLENÍKA

Bc. Branislav Daráš

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

xdaras@stuba.sk

Súčasná energetická kríza si vyžaduje implementáciu pokročilých prístupov k riadeniu tak, aby sme boli schopní optimalizovať vstupnú spotrebu energie a pri tom garantovať požadovanú kvalitu produkcie. V súčasnej dobe sa čím ďalej, tým viac pri návrhu pokročilého riadenia zohľadňujú ekológia a environmentalistika ako vedy, ktoré skúmajú životné prostredie a, okrem iného, aj vplyv ľudstva na životné prostredie. Dnešný trend je jednoznačný – spoločne ako ľudstvo sa snažíme, aby výroba bola stále viac ekologická, a to sa týka aj riadenia technologických procesov. Prácou inžiniera sa tak okrem hľadania čo najlepších technických riešení, ktoré zohľadňujú spotrebu, náklady a kvalitu riadenia, stáva aj ekologické zmýšľanie s motívom pomôcť našej planéte. A práve inteligentný ekologický skleník vhodným spôsobom prepája tieto dva smery pri návrhu pokročilého riadenia. Práca sa venuje návrhu riadenia teploty pre prototyp inteligentného ekologického skleníka VESNA. Konkrétne, venuje sa nahradeniu konvenčného PID regulátora za prediktívne riadenie založené na modeli (MPC). Riadenie prediktívnym regulátorom nám umožňuje všetky vyššie spomínané atribúty zahrnúť priamo do návrhu regulátora a optimalizovať, a tak zvýšiť kvalitu riadenia. Cieľom práce je zvýšiť kvalitu riadenia, no zároveň analyzovať celkovú spotrebu energie a stanoviť ako regulátor nastaviť tak, aby riadený systém splňal všetky požiadavky.

Experimentálna časť práce predstavuje skleník VESNA ako riadený systém a približuje jeho komponenty, a to najmä tie ktoré využívame pri riadení teploty. Ide o ohrevné teleso ako akčný člen a jeho výkon predstavujúci akčný zásah, a teplotné snímače, ako merací člen, merajúce výstup zo systému – riadenú veličinu, teplotu. Práca sa ďalej sa venuje formulácii príslušného predikčného modelu a optimalizačného problému, na základe ktorého je navrhnuté riadenie. Predstavené sú uvažované kritéria kvality riadenia potrebné na vyhodnotenie kvality jednotlivých priebehov riadenia pri ladení MPC regulátora. V rámci vyhodnotenia kvality riadenia je predstavené implementovanie integračnej zložky pre eliminovanie trvalej regulačnej odchýlky. V ďalšej časti sa práca venuje implementácii navrhnutého MPC riadenia a následne ladeniu regulátora. Na ladenie využíva váhové matice z účelovej funkcie optimalizačného problému, váhovú maticu penalizujúcu agresivitu, váhovú maticu penalizujúcu integračnú zložku a kmitanie a váhovú maticu penalizujúcu vstupy a tlenie. Na vyhodnotenie jednotlivých priebehov s rôznymi parametrami váhových matíc sa v práci používajú kritéria kvality riadenia, ako čas regulácie, maximálne preregulovanie a čas maximálneho preregulovania. Ďalej sú to sumy štvorcov odchýliek pre výstupy aj vstupy a napokon celková energetická spotreba jedného riadenia. Pri výpočte celkovej energetickej spotreby je ale uvažovaná lineárna závislosť výkonu ohrevného telesa od akčného zásahu. V praxi to tak fungovať nemusí, no pre ciele tejto práce, a teda porovnanie spotreby pre jednotlivé priebehy za rovnakých podmienok, je to postačujúce. Vyhodnotenie kvality riadenia prebieha z troch pohľadov. Z pohľadu výstupov, pohľadu vstupov a pohľadu celkovej energetickej spotreby. Pri výstupoch nás zaujíma v prvom rade, aký je priebeh riadenej veličiny – teploty. Snažíme sa dosiahnuť čo najnižší čas regulácie a teda zvyšujeme hodnoty váhovej matice penalizujúcej zosilnenie alebo znižujeme hodnotu matice penalizujúcej tlenie akčných zásahov. Pri vstupoch nás naopak zaujíma ako sú šetrené akčné zásahy a teda ohrevné teleso, chceme na ceste ku žiadanej teplote dosiahnuť čo najmenšie vyťaženie akčného členu. To realizujeme zvyšovaním váhovej matice penalizujúcej tlenie. Z pohľadu celkovej energetickej spotreby sledujeme všetky priebehy a porovnávame jednotlivé spotreby. V práci sa podarilo namerať a kvalitatívne analyzovať desať priebehov s rôzne nastavenými váhovými

maticami. Na záver experimentálnej časti bol určený priebeh s najrýchlejším priebehom, najväčším šetrením vstupov a najnižšou celkovou energetickou spotrebou.

Cieľom tejto práce bolo navrhnúť prediktívne riadenie založené na modeli pre riadenie teploty a navrhnuté riadenie implementovať na prototyp inteligentného skleníka VESNA. Následne bolo ďalším cieľom vyhodnotiť dosiahnutú kvalitu riadenia. Hlavnou výhodou prediktívneho regulátora je, že na rozdiel od PID regulátora dokáže priamo riadiť aj procesy s viacerými vstupmi a viacerými výstupmi. Z pohľadu komplikovanosti je jednoduchšie skonštruovať PID regulátor. Aj keď v tejto práci navrhujem prediktívne riadenie pre inteligentný skleník s jedným vstupom (výkon ohrevného telesa) a s jedným výstupom (teplota v skleníku), pre inteligentný skleník VESNA je implementovanie prediktívneho regulátora krokom vpred v jeho automatizácii a v budúcnosti sa práve toto navrhnuté MPC stane základom pre efektívnejšie riadenie s viacerými vstupmi a výstupmi.

Literatúra

- [1] B.G Liptak. Instrument Engineers Handbook. CRC Press, 4. edition, 2012. ISBN 9781439817766.
- [2] F. Borrelli, A. Bemporad, and M. Morari. Predictive Control for Linear and Hybrid Systems. Cambridge: Cambridge University Press, doi:10.1017/9781139061759 edition, 2017.
- [3] J. Míkleš and M. Fikar. Process Modelling, Identification, and Control. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [4] M. Bakošová and M. Fikar. Riadenie procesov. Vydavateľstvo STU, Bratislava, 1. vydanie edition, 2008.

Riadenie procesov založené na náhodných výberoch akčných zásahov

Bc. Martina Tomaškovičová

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

xtomaskovicova@stuba.sk

Táto práca sa zameriava na návrh a implementáciu metódy založenej na stochastickom náhodnom výbere akčných zásahov. Metóda je následne experimentálne implementovaná pomocou laboratórneho zariadenia Flexy v prostredí MATLAB.

Prediktívne riadenie (MPC) je pokročilá metóda riadenia, ktorá využíva model systému na predikciu jeho budúceho stavu. Toto umožňuje lepšie riadenie a schopnosť predvídať a reagovať na zmeny v systéme. Metóda taktiež zohľadňuje obmedzenia systému a umožňuje na základe optimalizácie dosiahnuť rôzne ciele riadenia, ako napríklad minimalizáciu energetických nákladov alebo maximalizáciu výkonu. Napriek výborným vlastnostiam MPC, nie je jeho implementácia v priemysle vždy možná, hlavne kvôli jeho výpočtovému zaťaženiu.

Na rozdiel od MPC, metóda založená na stochastickom náhodnom výbere akčných zásahov (Random Shooting) je časovo menej náročná s veľmi jednoduchým algoritmom [1].

Následne sú obe tieto metódy implementované pomocou už spomínaného zariadenia Flexy a v práci sú analyzované a porovnávané na základe kvality riadenia, pamäťovej záťaže a výpočtovej náročnosti.

Literatúra

- [1] Bakaráč, P.; Horváthová, M.; Galčíková, L.; Oravec, J.; Bakošová, M. Approximated MPC for embedded hardware: Recursice random shooting approach. Computers and Chemical Engineering, 165, September 2022, 107928.

MODELOVANIE PROCESU DOPREDNEJ OSMÓZY POMOCOU EXPERIMENTÁLNYCH DÁT

Bc. Matej Ružička

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

xruzickam@stuba.sk

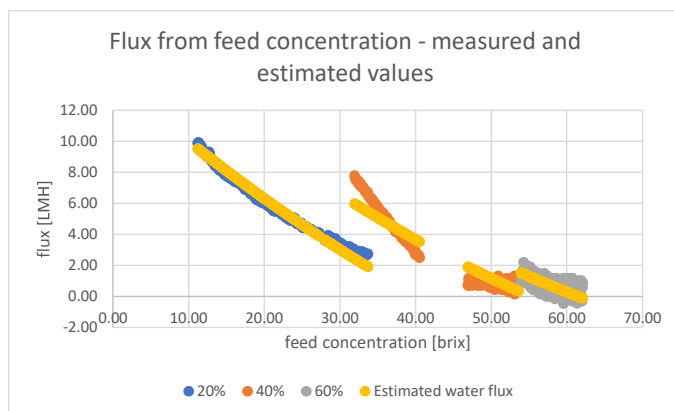
Dopredná osmóza (FO) je v porovnaní s reverznou osmózou (RO) technologicky menej často využívaným procesom pre transport vody, je však jej vhodným doplnkom. Podobne ako reverzná osmóza tak aj dopredná sa využíva v oblasti získavania čistej vody – najmä v podmienkach, pri ktorých samotná RO nedokáže byť aplikovaná. Jej využitie však nadobúda veľký význam aj v oblasti zakoncentrovávania rôznych produktov, prevažne potravinárskych, ako napríklad ovocných štiav, extraktov a podobne. Zatiaľ čo pri reverznej osmóze je na jej chod potrebné vynaložiť vysoký externý tlak a energiu, ktoré by mohli poškodiť štruktúru zakoncentrovaného produktu, pri FO dochádza k odťahnutiu permeátu prirodzenou cestou, t.j. proti koncentračnému spádu - bez potreby vynaloženia externej sily [1].

Proces doprednej osmózy pozostáva z dvoch membrán a dvoch roztokov. Funkčnú vrstvu membrán tvorí v oboch prípadoch vrstva akvaporínov – proteínov, selektívne prepúšťajúcich vodu [2]. Roztoky sú dva: vstupný, z ktorého sa oddeľuje voda a tzv. odťahový, zabezpečujúci odťah vody. Prvá membrána (označujeme ju ako dopredná) je umiestnená medzi týmito roztokmi a druhá (reverzná) sa nachádza za odťahovým roztokom. Hnacou silou procesu zabezpečujúcou jeho funkčnosť je rozdiel osmotických tlakov medzi vstupným a odťahovým roztokom. V dôsledku vyššieho osmotického tlaku odťahového roztoku dochádza k transportu vody do tohto roztoku, čím sa vstupujúci prúd zakoncentrováva a odťahový zrieduje. Na zabezpečenie kontinuálnej činnosti FO procesu je preto potrebné regenerovať koncentráciu odťahového roztoku a práve na to slúži druhá (RO) membrána. Tu sa využíva princíp reverznej osmózy. Výslednými produktmi procesu sú voda (permeát) a zakoncentrovaná vstupná zmes (retentát). V našej práci sa budeme zameriavať na zisk retentátového produktu.

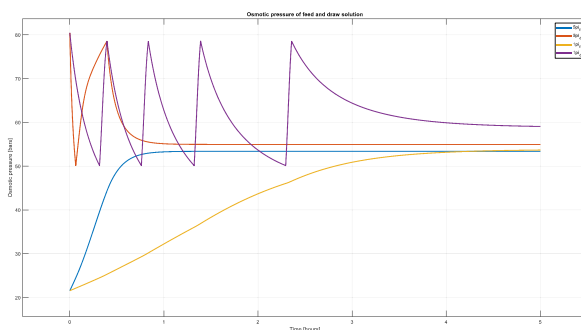
Keďže našim cieľom je proces optimalizovať, je potrebné poznať jeho model. Pretože prostredníctvom vytvorenia modelu sme schopní proces simulovať a tým zisťovať jeho dynamiku, správanie sa pri rôznych podmienkach, pozorovať zmeny spojené s iným nastavením procesu (napríklad v podobe použitia väčšieho počtu membrán, odťahových roztokov a podobne), vplyv vstupov na výstupy, atď. Na vytvorenie modelu využívame platnosť fyzikálnych zákonitostí pozorovaných v procese (predovšetkým materiálové bilancie) v kombinácii s empirickými vzťahmi určenými pri konkrétnych reálnych podmienkach.

Na zisk empirických rovníc vystupujúcich v modeli sme v prvom kroku neuvažovali dynamiku stavov, teda pri výpočte parametrov modelu sme neuvažovali diferenciálne rovnice, ktoré túto ich dynamiku popisujú. Pracovali sme s nimi ako s ľubovoľne meniacimi sa hodnotami. Zmena stavov je však daná diferenciálnymi rovnicami na základe ktorých bola vytvorená simulácia, a preto je pre spresnenie modelu potrebné tento fakt uvažovať. Teda v druhom kroku využívame diferenciálne rovnice aj na výpočet predikovaných hodnôt stavov, ktoré následne porovnávame s nameranými hodnotami. Minimalizáciou účelovej funkcie získavame optimalizované hodnoty parametrov vystupujúcich v modeloch intenzít tokov.

Nami vytvorený model simuluje reálny FO proces pri vsádzkovom a taktiež aj pri spojitom zapojení. Pre účely firmy Aquaporin A/S sme porovnali konkrétne návrhy FO procesu (konkrétne varianty nastavenia vstupov, parametrov a počiatočných podmienok) pre využitie na zakonzentrovanie pomarančového džúsu na požadovanú výslednú koncentráciu. Objasnili sme výber najlepšieho modelu a rovnako tak aj stanovili podmienky, ktoré je potrebné zabezpečiť na funkčnosť jednotlivých FO modulov.



Obr. 1. Graf závislosti nameraných hodnôt intenzity toku cez doprednú membránu od koncentrácie vstupujúceho produktu pre tri rôzne koncentrované odťahové roztoky (modrý graf – 20%, oranžový – 40% a šedý 60%) . Na základe týchto dát sme sa následne dopracovali ku kvadratickému modelu, predikujúcemu tieto hodnoty intenzít (žltý graf).



Obr. 2. Grafy zobrazujúce vplyv pridania dopredných membrán na osmotický tlak odťahového roztoku (červený a fialový graf) a produktového roztoku (žltý a modrý) do procesu – 5 membrán – modrý a červený graf, 1 membrána – žltý a fialový. K ustáleniu hodnoty koncentrácie nástreku došlo rýchlejšie pri vyššom počte dopredných modulov.

Literatúra

- [1] J. Kucera, J. Reverse osmosis. John Wiley & Sons. **2023**.
- [2] L. Xia, M. F. Andersen, C. Hélix-Nielsen and J. R. McCutcheon. Novel commercial aquaporin flat-sheet membrane for forward osmosis. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2017**, 56(41), 11919-11925.

Bezdotykové ovládanie drona

Ivana Dukayová

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

xdukayova@stuba.sk

Tento projekt sa zameriava na identifikáciu gest pomocou kamery na drona a riadenie dronu na základe týchto gest. Našou cieľovou oblasťou je vytvorenie spoľahlivého systému pre rozpoznávanie gest a riadenie dronu bez nutnosti vytvárania komplexných matematických modelov.

Naša práca zahŕňa využitie kamery drona na snímanie gest a identifikáciu týchto gest pomocou knižnice mediapipe. Snažíme sa rozpoznať rôzne gestá, vrátane gest, ktoré riadia pohyby dronu, ako sú vzostupy, zostupy, otáčanie a snímanie fotografií. Pre identifikáciu sme implementovali model neurónovej siete, ktorý sme natrénovali na datasete obsahujúcom rôzne gestá rúk. V spojení s knižnicou OpenCV, pre spracovanie obrazu, je model schopný rozoznať a klasifikovať gestá v reálnom čase na základe snímok z kamery drona.

Naša práca nám umožnila úspešne identifikovať rôzne gestá a riadiť dron na základe týchto rozoznaných gest. Projektom taktiež demonštrujeme ako rozoznávanie gest môže byť praktickou a zaujímavou metódou pre interakciu s dronom, umožňujúc ľuďom intuitívne ovládať tieto zariadenia.

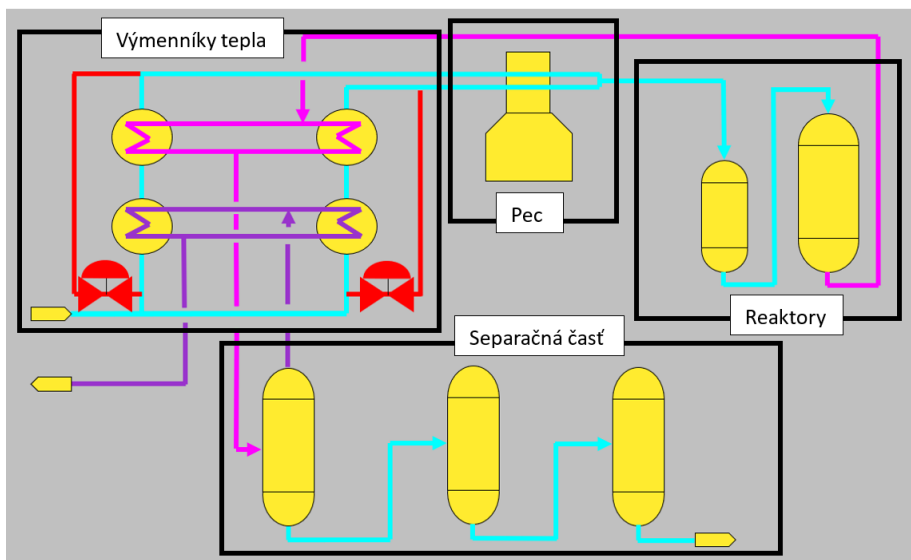
Optimalizácia bypassov výmenníkov tepla pomocou APC

Bc. Martin Bíreš

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

xbires@stuba.sk

Petrochemická jednotka VGH slúži na hydrogenáciu materiálu, ktorý je podrobený ďalšiemu spracovaniu. Vákuové destiláty sa najprv predhrievajú vo výmenníkoch tepla a následne sa v peci ohrievajú na konečnú teplotu. Proces hydrogenácie prebieha v reaktoroch. Reakčná zmes odovzdáva časť svojho tepla surovine vo výmenníkoch a postupuje do separačnej časti. V poslednom zariadení, stripéri, dochádza k separácii sírovodíka. Zjednodušená schéma je uvedená na obr. 1.



Obr. 1: Zjednodušená schéma časti prevádzky VGH

Otvorenie bypassu ovplyvňuje teplotný režim systému ako aj spotrebu paliva v peci. Preto je dôležité implementovať automatickú reguláciu, aby sa dosiahla ekonomická úspora.

Pred samotným zostrojením APC (Advanced process control) regulátora je potrebné zdefinovať limitujúce veličiny. Najdôležitejším obmedzením pre minimalizáciu bypassov výmenníkov je dolný teplotný limit stripéra kvôli nízko-teplotnej korózii, rozdiel teplôt vo vetvách na výstupe z pece je nulový pre rovnomerné zaťaženie systému a percentuálne otvorenie ventilov nesmie klesnúť pod stanovenú hodnotu kvôli zanášaniam. Zostrojený APC regulátor bol implementovaný na výrobné jednotke.

Po porovnaní výsledkov testov manuálnej a automatickej regulácie vyplývajú nasledovné benefity: zníženie priemernej teploty v stripéri približne o jeden stupeň sa dosiahla ekonomická úspora a zároveň došlo k zníženiu počtu porušení dolného limitu teploty čo má za následok predĺženie životnosti zariadenia.

Syntetická organická chémie

Indolyl substituted benzazepinones

Bc. Ema Freudová, doc. Ing. Dušan Berkeš, CSc.

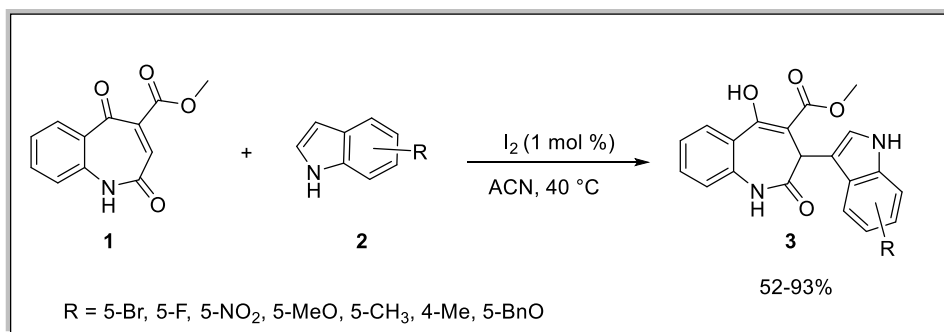
*Department of Organic Chemistry
Faculty of Chemical and Food Technology
Slovak University of Technology
Radlinského 9, 812 37, Bratislava
ema.freud@gmail.com*

New methyl 1-substituted 5-hydroxy-2-oxo-2,3-dihydro-1*H*-benzo(b)azepine-4-carboxylate with estimated excellent drug-like properties have been recently found. These compounds exhibited potent cytotoxic activities in various cancer cell lines. Data support the idea that seven-membered lactam-based analogues could be valuable for further development as a new type of antimitotic agents and kinase inhibitors [1].

In our laboratory, we focused on modifying position C-3 which has yet not been explored. New derivatives which show high antibacterial activities against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) were synthesized using oxo-, aza-, sulfa-, and phospho-Michael addition to new highly electrophilic benzazepinedione (1).

We aimed to synthesize derivatives with the formation of a new C-C bond. We focused on the reaction with indoles (2) because of the construction of medicinally crucial molecular framework [2]. The targeted indolyl benzazepinediones (3) feature the bent structure of the skeleton and stable enol form.

We were able to find optimal reaction conditions using a molecular iodine catalyst [3]. No desired product was observed in the absence of the I₂ catalyst even after a week. Products were easily isolated by filtration and recrystallized in appropriate solvents.



[1] Huang, J.; Shi, Q.; Choudhry, N.; Li, H.; Yang, C.; Kalashova, J.; Yan, Z.; Li, J.; Reddy, M. C.; Gopala, S. G.; et al. *ACS Med. Chem. Lett.* **2022**, 13 (7), 1091-1098.

[2] Kaushal, A.; Bhukya, J.; Yadav, A. K.; Mishra, V.; Kumar, D. *Tetrahed. Lett.* **2023**, 129, 154742.

[3] von der Heiden, D.; Bozkus, S.; Klussmann, M.; Breugst, M. *J. Org. Chem.* **2017**, 82 (8), 4037-4043.

Syntetická štúdia hypotemycínu

Vanessa Dvořáková, Michal Jurík, Martin Markovič, Tomáš Malatinský

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

vanessa.dvorakova@gmail.com

Hypotemycín je látka inhibujúca 18 z 19 kináz obsahujúcich cysteínový zvyšok, vrátane MEK a ERK2, ktoré sú zodpovedné za bunkovú reguláciu, signalizáciu a proliferáciu.¹ Bol popísaný protirakovinový mechanizmus účinku hypotemycínu, v ktorom sa cysteín obsiahnutý v špecifických kinázach kovalentne viaže na dvojitú väzbu pomocou Michaelovej reakcie a vytvára pevný komplex cysteín-hypotemycín.² Doposiaľ boli publikované dve totálne syntézy, pričom kratšia z nich mala 16 lineárnych krokov s celkovým výťažkom 2,5%.^{3,4,5} Vzhľadom na sľubný selektívny účinok sme sa rozhodli navrhnúť a uskutočniť novú a kratšiu totálnu syntézu hypotemycínu (Schéma 1).

Syntéza je navrhnutá z komerčne dostupnej ochránenej *D*-ribózy **4**, z ktorej 6 syntetickými krokmi pripravíme alifatický prekursor **3**. Ďalším kľúčovým krokom bude spojenie alifatického prekursora **3** s aromatickým partnerom **2** s následnou selektívnou oxidáciou allylickej hydroxyskupiny. V posledných krokoch syntézy budú preskúmané možnosti makrocyclizácie intermediátu **1** a v závere bude uskutočnená selektívna epoxidácia dvojitej väzby pri benzénovom jadre.

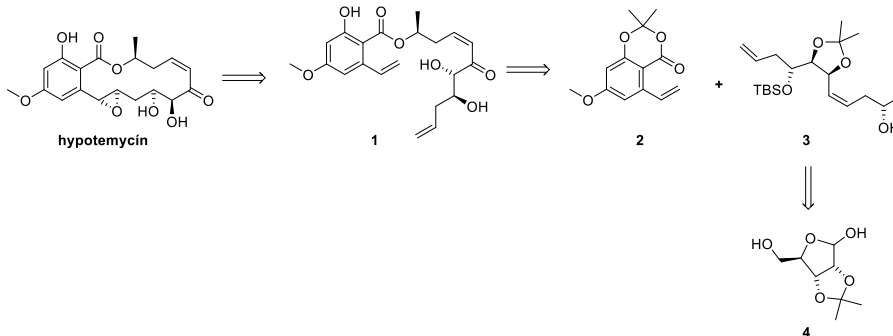


Schéma č. 1: Retrosynetická štúdia hypotemycínu.

PodĎakovanie

Práca vznikla s podporou slovenských grantových agentúr APVV a VEGA číslo grantu: APVV-20-0105 a VEGA č. 1/0766/20.

Literatúra

- [1] Yuan, S.; Gopal, J. V.; Ren, S.; Chen, L.; Liu, L.; Gao, Z. *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, 202, 112502.
- [2] Rastelli, G.; Rosenfeld, R.; Reid, R.; Santi D. V. *J. Struct. Biol.* **2008**, 1, 18-23.
- [3] Sellès, P.; Lett, R. W. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 4621-4625.
- [4] Sellès, P.; Lett, R. W. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 4627-4631.
- [5] Dakas, P. Y.; Rajamalleswaramma, J.; Gaele, V.; Barluenga, S.; Winssinger, N. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11490-11497.

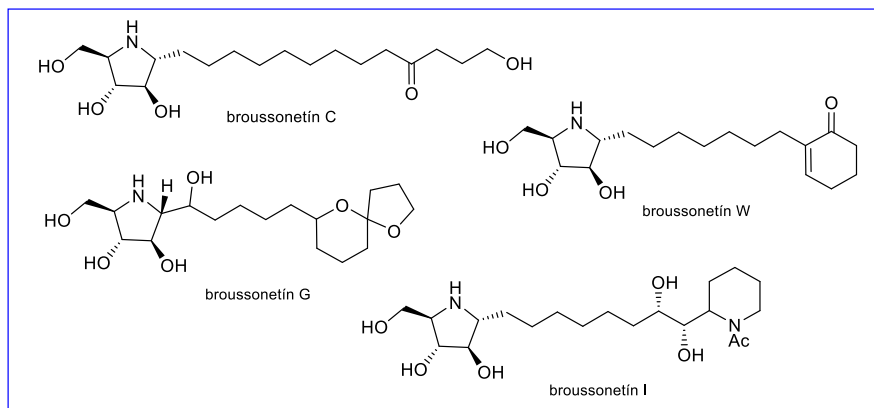
SYNTÉZA PYROLIDÍNÓVÝCH DERIVÁTOV S TETRASUBSTITUOVANÝM STEREOGÉNNYM CENTROM

Bc. Yuliia Zuzak

*Katedra organickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova
11, 04154 Košice*

yuliia.zuzak@student.upjs.sk

Prírodné alebo synteticky pripravené molekuly obsahujúce polyhydroxylovaný pyrrolidínový skelet predstavujú štruktúry so širokým spektrom biologických aktivít, predovšetkým ako inhibitory rôznych typov glykozidáz [1, 2]. Významnými zástupcami tejto triedy zlúčenín sú broussonetíny, reprezentujúce rodinu iminosacharidov, obsahujúcich pyrrolidínové jadro s dlhým bočným reťazcom v pozícii C-5, ktorý často obsahuje aj rôzne substituenty (Obrázok 1) [2]. Táto skupina prírodných látok, pôvodne izolovaných zo stromu *Broussonetia kazinoki*, je neustále rozširovaná novými syntetickými analógmi modifikáciou heterocyklickej jednotky, alebo príslušného bočného ramena [3].



Obrázok 1. Štruktúry broussonetínov s rôzne substitúovaným bočným reťazcom.

Navrhli sme syntetickú stratégiu prípravy dvoch C-alkyl-tetrasubstituovaných polyhydroxylovaných derivátov pyrrolidínu **4** a **7**, štruktúrne podobných broussonetínovým derivátom (Schéma 1). Východiskovou látkou cieľových zlúčenín bol chirón **1**, pripravený z komerčne dostupnej D-glukózy s využitím [3,3]-sigmatropného prešmyku ako kľúčovej transformácie [4]. Novovytvárané tetrasubstituované stereogénne centrum, lokalizované v susedstve dusíkového atómu, bolo následne modifikované dvoma reakčnými cestami. Kľúčovým krokom oboch uvedených syntéz je vybudovanie pyrrolidínového jadra intramolekulovou S_N2 cyklizačnou reakciou s následným oxidačným štiepením sacharidového kruhu. Pri syntéze derivátu **4** bol alifatický reťazec na C-2 chirálnom centre vybudovaný skříženou metatézou vinylovej skupiny s tridec-1-énom v prítomnosti Grubbsovho katalyzátora druhej generácie, s následnou

hydrogenáciou dvojitej väzby. Etylový bočný reťazec derivátu **7** bol pripravený hydrogenačnou reakciou vinylovej skupiny, ktorá vznikla pri sigmatropnom prešmyku. Všetky syntetizované zlúčeniny boli ocharakterizované pomocou 1D a 2D NMR spektroskopie, vrátane potvrdenia vzniku cyklických produktov a stanovenia anomérneho pomeru. Pripravené látky budú podrobené testovaniu biologickej aktivity.

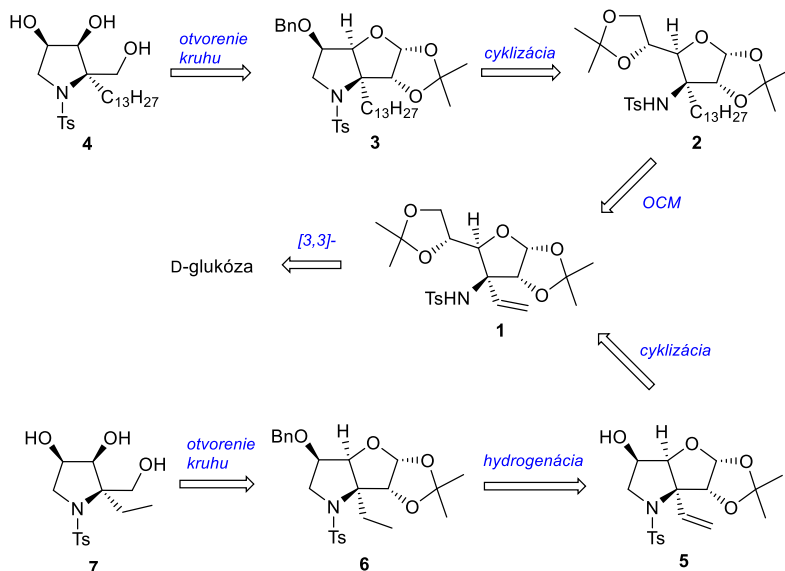


Schéma 1. Retrosyntéza prípravy nových pyrrolidínových derivátov **4** a **7**.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore grantov VEGA 1/0278/23 a v rámci operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt Otvorená vedecká komunita pre moderný interdisciplinárny výskum v medicíne (OPENMED), kód ITMS2014+: 313011V455, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] Nash, R.J., Kato, A., Yu, C.-Y., Fleet, G.W.: *Future Med. Chem.* **2011**, 3, 1513-1521.
- [2] Shibano, M., Tsukamoto, D., Kusano, G.: *Heterocycles* **2002**, 57, 1539-1553.
- [3] Byatt, B.J., Pyne, S.G.: *Curr. Org. Chem.* **2022**, 26, 2071-2097.
- [4] Gonda J., Elečko J., Martinková M., Fábian M.: *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 2895-2897.

Syntetická štúdia penisporolidu A

Ivana Juríková, Martin Markovič, Tibor Gracza

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

ivana.jurikova3@gmail.com

Spiroketály, v prírode bežne vyskytujúce sa látky, predstavujú cyklické zlúčeniny pozostávajúce z dvoch kruhov spojených jedným spiroatómom, pričom každý z nich obsahuje atóm kyslíka. Tieto molekuly sú zaujímavé nielen kôli ich unikátnej štruktúre, ale aj vďaka ich širokému spektru účinnosti ako napríklad antifungálna, antibakteriálna a cytotoxická aktivita.[1] Jednou z týchto látok je penisporolid A (**1**), izolovaný z morskej huby rodu *Penicilium*, ktorý vykazuje schopnosť inhibovať enzým xantinoxidáza. Vzhľadom na zaujímavú štruktúru a potenciálne biologické vlastnosti sme navrhli totálnu syntézu tejto látky (Schéma 1).

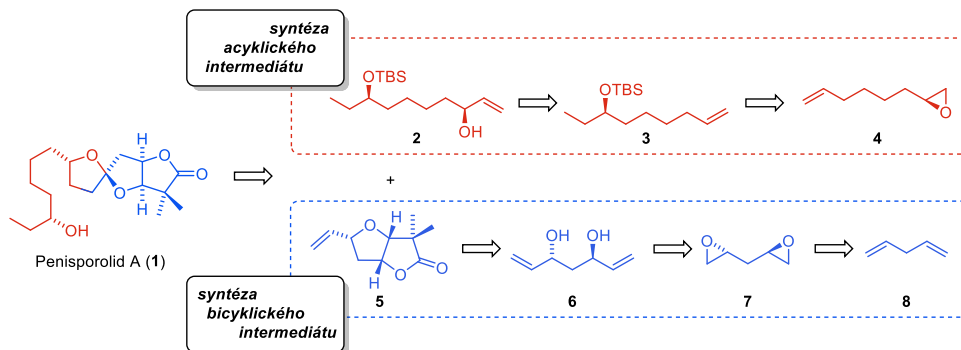


Schéma 1. Retrosyntéza penisporolidu A

V samotnej syntéze najskôr transformujeme komerčne dostupný dién **8** trojkrokovou sekvenciou na diol **6**. Bicyckický laktón **5** je možné pripraviť Pd-katalyzovanou oxykarbonyláciou spojenou s následnou α -alkyláciou. Acyklický intermediát sa dá pripraviť štvorkrokovou sekvenciou z komerčne dostupného epoxidu **4**. Penisporolid A **1** pripravíme sekvenciou Grubbsovej metatézy, redukcie vznikajúcej dvojitej väzby a jódocyklizácie.

Podakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou APVV-20-0105, VEGA No. 1/0766/20 a Georginics Ltd.

Literatúra

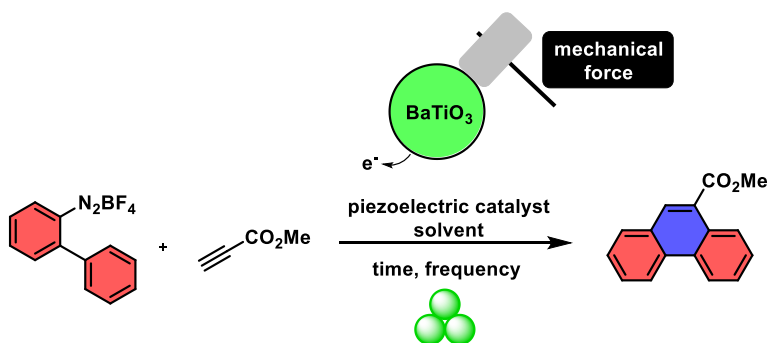
- [1] Kaur, K.; Mehta, D. K.; Gupta, G. K.; Das, R.; Kushwah, P.; Farooq, S. A. A. ChemInform **2014**, 45 (18).
- [2] Li, X.; Sattler, I.; Lin, W. Penisporolides A and B, The Journal of Antibiotics. **2007**, 60 (3), 191-195.

Mechanochemically induced radical cyclizations with piezoelectric catalysis

Peter Dudáš, Samuel Andrejčák, Michal Májek

*Faculty of natural sciences Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842
15 Bratislava 4*

dudas36@uniba.sk



The phenanthrene moiety represents an interesting potential precursor for material- and medicinal- chemistry. Its preparations are mostly based on the radical cyclization reaction of biphenyldiazonium salts with alkynes.¹ The radical species, required for this process are based on single-electron redox transformations, which is usually accomplished via photoredox catalysis or electrochemistry.² Recently, mechanochemically-driven piezoelectric redox catalysis has been discovered.³ This protocol offers new approach to activation of molecules and alongside with mechanochemistry can bring significant simplification of the reaction setup and it's efficiency.¹

Aim of this study was to implement piezoelectric redox catalysis in the synthesis of phenanthrenes under mechanochemical conditions and to optimize the conditions of the proposed radical cyclization. Targeted parameters for optimization, consisted of solvent screening and loading (liquid-assisted grinding agent, LAG), the amount of piezoelectrically active catalyst, the concentration of substrate alongside with time. During the first phase, DMSO has proven to be a crucial component as a LAG solvent additive. To our surprise, the key to enhance the yield of the reaction was to purify the commercial piezoelectrically active BaTiO₃ from inorganic impurities that originates from its synthesis. This also enabled a significant reduction of reaction time from 60 minutes down to 5 minutes, which is a dramatic improvement over the examples in the literature.¹

To our delight, optimized conditions resulted in 80% of isolated yield in 5 minutes of reaction time under our mechanochemical conditions.

References:

- [1] Xiao, T.; Dong, X.; Tang, Y.; Zhou, L. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 3195-3199.
- [2] John S. E.; Tokala R.; Kaki V. R.; Shankaraiah N. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, 10, 2105-2136.

[3] Kubota, K.; Pang, Y.; Miura, A.; Ito, H. Science **2019**, 366, 1500-1504.

Acknowledgements:

This work has been supported by project CAPELE (ERC StG, grant no.: 101078608)

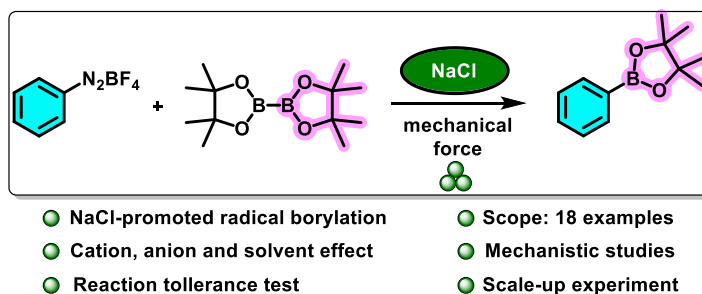
NaCl-promoted borylation of aryl diazonium salts under mechanochemical conditions

Samuel Andrejčák,^a Péter Kisszékelyi,^a Radovan Šebesta,^a Michal Májek^a

^a *Department of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Ilkovičova 6, Bratislava IV, 84215, Slovakia*

samuel.andrejczak@uniba.sk

Arylboronates serve as precursors for use in organic synthesis, where they constitute a vital tool with a wide range of uses. Among those, the Suzuki-Miyaura coupling may be the most well-known of the major chemical transformations. In addition, aromatic boron-containing molecules have applications outside of synthetic chemistry, including sensors, pharmaceutical chemistry, and covalent organic frameworks. Arylboronates have traditionally been prepared using reactive organometallic reagents, which has restricted the range of accessible compounds to those that can withstand strong bases and nucleophiles. The breakthrough in the preparation of arylboronates culminated in the discovery of a radical approach to synthesis.¹



Herein, we describe the radical borylation of aryl diazonium salts generated by mechanochemistry in the presence of sodium chloride. This transformation was unintentionally found while sodium chloride was utilized as an inert milling auxiliary. To our astonishment, NaCl has proven to be far from inert under these conditions and the borylation reaction proceeded very efficiently, which prompted us to investigate the practicality of this process. We describe a complete optimization and scope for this transformation in our study, coupled with mechanistic analyses via quantum chemical calculations, and an examination of the impact of various cations, anions, and solvents on this transformation. Gratifyingly, it was possible to scale up this reaction to produce boronic esters on a gram scale, opening easy access to intriguing building blocks.²

Acknowledgements

This work has been supported by VEGA grant no. 1/0332/19 and project CAPELE (ERC StG, grant no.: 101078608).

References

- [1] a) Suzuki, A. J. *Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147. b) Hiller, N. d. J.; do Amaral e Silva, N. A.; Tavares, T. A.; Faria, R. X.; Eberlin, M. N.; de Luna Martins, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020, 4841. c) Yan, G.; Huang, D.; Wu, X. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 1040. d) Mo, F.; Jiang, Y.; Qiu, D.; Zhang, Y.; Wang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1846.
- [2] Andrejčák, S.; Kisszékelyi, P.; Šebesta, R.; Májek, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, 26, e202201399.

Technológie spracovania a ochrany prírodných a syntetických materiálov

Dlhodobý účinok kyselín na vybrané dentálne materiály

Barbora Dikošová, Viera Jančovičová

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

xdikosovab@stuba.sk

Úvod

Jedným z mnohých odvetví chémie je forenzná chémia zaoberajúca sa aplikáciou rôznych chemických techník pri riešení kriminálnych prípadov. Nevyužíva však len poznatky chémie, ale aj biológie, toxikológie, matematiky a informačných technológií. [1] Forezných chemikov môžeme často nájsť na mieste trestného činu. Ich úlohou je analyzovať dôkazy, zbierať informácie, rekonštruovať udalosť, ale aj pomôcť identifikovať páchateľa. Keď nie je z rôznych príčin možné identifikovať obeť na základe vzhľadu, odtlačku prstu alebo DNA do úvahy pripadá identifikácia pomocou dentálnych materiálov, ktoré sú nepostrádateľnou súčasťou mnohých ľudí. Či už ide o výplňové materiály alebo o zubné náhrady.

Experimentálna časť

Gravimetrické hodnotenie odolnosti materiálov

Rozpúšťanie vzoriek v kyseline sírovej sme najskôr hodnotili pomocou gravimetrie. Všetky vzorky boli po uplynutí určeného času v kyseline sírovej s presne danou koncentráciou vybraté, následne dôkladne premyté, vysušené a odvážené.

Kolorimetrické meranie

Keďže viaceré materiály môžu v dôsledku degradácie meniť farbu, využili sme na hodnotenie vplyvu kyseliny sírovej na dentálne materiály kolorimetriu. Touto metódou boli merané všetky vzorky, okrem titánového implantátu, zirkóniom vytvrdennej keramiky a zirkónového mostíka z dôvodu veľmi členitého tvaru.

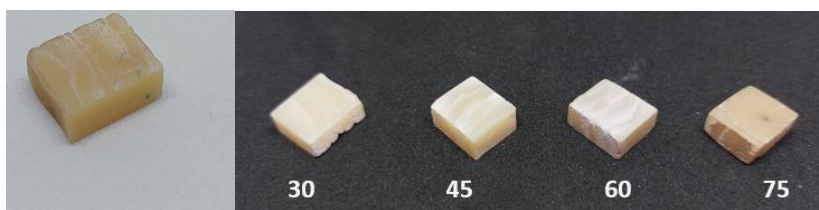
FTIR spektroskopia

Infračervenú spektroskopiu s Fourierovou transformáciou (FTIR) sme využili na hodnotenie zmien v chemickej štruktúre materiálu, ku ktorým dochádzalo v dôsledku pôsobenia kyseliny sírovej na ne.

Výsledky a diskusia

Spomedzi dentálnych materiálov boli vybraté také, ktoré sa v reálnej praxi používajú najčastejšie [2], a sice zubné výplne amalgám A, kompozit K a hybridný kompozit HK, ako aj zubné náhrady titánový implantát IM, zirkóniom vytvrdená zubná keramika VK, zirkónový mostík ZP a 3D tlačenej náhrady d'asno D, zub P a živica LT. Všetky vzorky boli ponorené do kyseliny sírovej s koncentráciou 96 %, 75 %, 60 %, 45 % a 30 % na 3 až 6 mesiacov a následne boli charakterizované pomocou hore uvedených metód.

V priebehu experimentu došlo k úplnému rozpusteniu vzoriek kompozitu K (obr. 1), 3D tlačeneho d'asna a zubu ponorených v 96 % kyseline sírovej. 3D tlačená živica sa rozpustila v koncentrácii 60 % a 75 %. Pri ostatných vzorkách došlo len k malým alebo žiadnym hmotnostným zmenám (napr. zirkónový mostík, (obr. 2). Kolorimetrické zmeny boli zaznamenané pri všetkých meraných vzorkách (obr. 1), u vzoriek väčšinou dochádzalo k ich žltnutiu alebo blednutiu. Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou, bola vykonávaná len na vzorkách s hladkým povrchom, pričom pri všetkých meraných vzorkách boli dokázané zmeny chemickej štruktúry.



Obr. 1: Referenčná vzorka kompozitu K (vľavo) a vzorky K po 6 mesiacoch v kyseline sírovej s koncentraciou 30 – 75 % (vpravo); v 96 % kyseline sa vzorka úplne rozpustila



Obr. 2: Vzorky zirkónového mostíka ZP po 6 mesiacoch v kyseline sírovej (30 – 96 %)

Záver

Vďaka získaným výsledkom môžeme vykonať predpoklad ďalšieho pôsobenia kyseliny sírovej. Vzorky ktoré ani po 182 dňoch ponorenia v kyseline sírovej nevykazovali hmotnostné zmeny, môžeme vyhlásiť za nerozpustné. Naopak pri iných vzorkách kde došlo čo i len k malému úbytku hmotnosti môžeme predpokladať, že vo veľmi dlhom časovom horizonte dôjde k ich úplnému rozpusteniu. Tie, ktoré sa účinkom pôsobenia kyselín nerozpustili, môžu napomôcť pri identifikácii obetí, tie, ktoré sa rozpustili zas pri datovaní trestného činu.

Literatúra

- [1] THURZO, A. a i. Human Remains Identification Using Micro-CT, chemometric and AI Methods in Forensic Experimental Reconstruction of Dental Patterns after Concentrated Sulphuric Acid Significant Impact. 2022.
- [2] SAKAGUCHI, R. L. - POWERS, J. M. Craig's restorative dental materials, - 13th edition [online]. 2019 ISBN: 978-0-3230-8108-5 Available at: doi: 10.1016/B978-0-323-47821-2.00010-X

3D tlač uhlíkových elektród povrchovo aktivovaných nízkoteplotnou plazmou využiteľných v elektrochemickej analýze

Katarína Gregová¹, Miroslav Kováč¹, Pavol Gemeiner¹, Ľubomír Švorc²

¹Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 2101/9, 812 37 Bratislava

²Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 2101/9, 812 37 Bratislava

xgregova@stuba.sk

Úvod

Technológia trojrozmernej (3D) tlače je jednou z najvýznamnejších technológií pri produkcii polymérnych tlačенých objektov. Rýchla tvorba prototypov, sloboda pri navrhovaní dizajnov tlačенých objektov, obmedzená produkcia odpadu, nízke energetické nároky a nároky na materiál robia 3D tlačovú techniku vhodnou pri príprave náhrad ľudských orgánov, ako aj v stavebníctve alebo pri príprave rozsiahlej škály elektrochemických senzorov a biosenzorov [1]. Jedným z nosných a stavebných materiálov 3D tlačенých senzorov je kyselina polymliečna (PLA). Ako vodivé častice sú do kompozitu aplikované uhlíkové nanočastice (C). Takéto senzory vyžadujú povrchovú aktiváciu na odleptanie prebytočného polyméru a obnaženie uhlíkových častíc, čo vedie k zvýšeniu elektrochemickej aktivity potrebnej pri detekcii zlúčenín z roztoku. Väčšina metód, ktorými je možné zrealizovať aktiváciu senzorov, je však časovo náročná alebo je závadná pre životné prostredie. Plazmová aktivácia je rýchlejšia, šetrnejšia a vylepšuje elektrochemické vlastnosti vodivých polymérnych filamentov [2].

Práca bola zameraná na skúmanie vplyvu povrchovej aktivácie 3D tlačенých elektród nízkoteplotnou plazmou na štruktúrne, spektrálne a elektrochemické vlastnosti elektród.

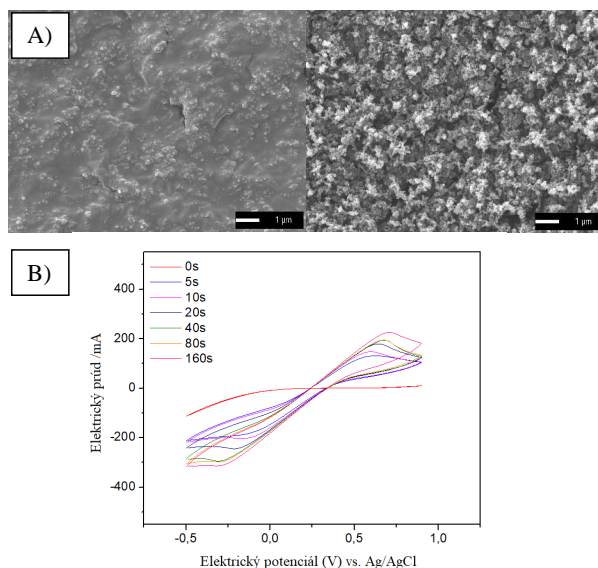
Experimentálna časť

3D tlačené elektródy boli zhotovené použitím komerčného vodivého filamentu pozostávajúceho z uhlíkových nanočastíc dispergovaných v polymérnej matici PLA. Elektródy boli podrobené aktivácii vplyvom rozdielnych časov pôsobenia nízkoteplotnej plazmy v rozmedzí od 5 s po 320 s. Štruktúrne vlastnosti boli skúmané optickým mikroskopom a skenovacím elektrónovým mikroskopom (SEM). Na skúmanie spektrálnych vlastností bola použitá Ramanova spektroskopia. Povrchová energia aktivovaných elektród bola skúmaná prostredníctvom metódy kontaktného uhla zmáčania. Elektrochemické vlastnosti boli analyzované metódou cyklickej voltametrie (CV) v prostredí $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$.

Výsledky a diskusia

Skúmaním štruktúry povrchu elektród prostredníctvom SEM je pozorovaný pozitívny vplyv plazmovej aktivácie na odleptávanie PLA. Plazmovou úpravou dochádza k postupnému odleptávaniu vrchných vrstiev PLA a obnažovaniu vodivých uhlíkových častíc. Ramanova spektroskopia preukázala pokles pomeru intenzity D/G pásov s narastajúcim časom

plazmovej úpravy povrchu. Takýto pokles indikuje odstránenie defektov a neusporiadaných štruktúr. Výsledky merania povrchovej energie metódou kontaktného uhla zmáčania poukazujú na nárast voľnej povrchovej energie s narastajúcim časom plazmovej úpravy. Polárna zložka narastá, zatiaľ čo dochádza k poklesu disperznej zložky. Plazmovou úpravou povrch nadobúda hydrofilný charakter. Porovnaním hodnôt nameraných metódou cyklickej voltametrie pre elektródu, ktorá nebola podrobená plazmovým výbojom je evidentné zlepšenie elektrochemickej aktivity už pre elektródu aktivovanú po dobu 5 sekúnd. S predĺžením pôsobenia plazmy dochádza k pozitívnemu trendu, nárastu detekovaných prúdov, ale aj negatívnemu trendu, nárastu separačného potenciálu.



Obr. 1 (A) SEM snímky pred (vľavo) a po (vpravo) plazmovej aktivácii povrchu PLA/C elektródy;
(B) Výsledky cyklickej voltametrie PLA/C elektród pred a po plazmovej aktivácii povrchu
v prostredí $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$

Záver

Plazmovou aktiváciou povrchu 3D tlačných elektród bolo úspešne dosiahnuté vylepšenie ich elektrochemických vlastností. Snímkami získanými SEM je demonštrované zníženie množstva izolujúceho polyméru PLA na povrchu elektródy, čím dochádza k sprístupneniu vodivého nanoplňiva. Výsledky poukazujú na príležitosť, aby sa plazmová aktivácia stala vhodnou alternatívou štandardnej chemickej aktivácie elektrochemických senzorov.

Literatúra

- [1] Pereira J. F. S.; Rocha R. G.; Castro S. V. F.; Joao A. F.; Borges P. H. S.; Rocha D. P.; de Siervo A.; Richter E. M.; Nossol E.; Gelamo R. V.; Munoz R. A. A. Reactive oxygen plasma treatment of 3D-printed carbon electrodes towards high-performance electrochemical sensors. *Sensors & Actuators: B. Chemical*. **2021**, 347, 130651.
- [2] Kalinke C. et al. Comparison of activation processes for 3D printed PLA-graphene electrodes: electrochemical properties and application for sensing of dopamine. *Analyst*. **2019**, 145, 1207-1218.

Skúmanie použiteľnosti práškoveho skla pre aplikácie tlačenej elektroniky

Lukáš Vályi, Michal Hatala

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

xvalyi@stuba.sk

Úvod

Pri zhotovovaní tlačenej elektroniky pomocou sieťotlače, tlačíme vodivé a funkčné vrstvy rôznymi uhlíkovými pastami. V tejto práci sme sa zamerali, na možné zlepšenie odolnosti týchto vrstiev. Natavením práškoveho skla by sme mali zlepšiť mechanickú a chemickú odolnosť vodivých vrstiev z uhlíkových materiálov. Chceme vytvoriť disperziu práškoveho skla a „uhlíka“ v spojive s vhodnými tlačovými a sintrovacími vlastnosťami a nájsť vhodné parametre procesu sintrovania. Hľadáme teplotu, ktorá bude dostatočne vysoká na natavenie práškoveho skla, ale nie príliš vysoká pretože inak, nám budú degradovať zlúčeniny uhlíka. Teplota topenia môže byť ešte ovplyvnená ďalšími faktormi ako veľkosť a tvar častíc, pridané prímеси. Ďalším dôležitým faktorom je pomer ochrannej a vodivej zložky. Vytvorená vrstva by mala byť dostatočne mechanicky a chemicky odolná, ale stále elektricky vodivá. Vplyv na degradáciu uhlíkových materiálov bude mať aj atmosféra, v ktorej bude sintrovanie prebiehať, je potrebné upozorovať či bude môcť a v akej miere, dochádzať k oxidácii.

Sklo sa speká viskóznym tokom. Základnou je Frenkelova teória, ktorá opisuje skoré štádiá spekania. Mackenzie a Shuttleworth zase navrhli teóriu na opis konečných štádií spekania. Klasické teórie spekania predpokladajú izotermické podmienky spekania. Spekanie skla sa však zvyčajne nevykonáva za izotermických podmienok, keďže spekanie prebieha v širokom rozsahu teplôt, kinetika viskózneho toku môže byť ovplyvnená rýchlosťou ohrevu. [1, 2]

Experimentálna časť

Práca začala prípravou disperzie samotného práškoveho skla v nami pripravenom spojive a disperzie práškoveho skla so zmesou grafitu a sadzí tiež v spojive. Pomer zmesi grafitu a sadzí bol nemenný (3 : 1), menili sme však pomer práškoveho skla a „uhlíka“. Ako spojivo sa použilo 4 a 8 % etylcelulózy v terpeneole. Miešali sa pasty s rozdielnym pomerom práškoveho skla k vodivej zmesi. Pri samotnom sintrovaní sa nastavovala požadovaná výsledná teplota, čas nárastu na túto teplotu, teda rýchlosť ohrevu a dĺžka temperácie pri danej teplote. Pasty sme ručne natiahli v tenkej vrstve na keramický substrát alebo sme sieťotlačou natlačili interdigitálne štruktúry. Nanesené a natlačené vrstvy sme podrobne analyzovali. Sledovala sa ich mechanická odolnosť voči oderu a elektrická vodivosť. Optickým mikroskopom sme pozorovali homogenitu vrstiev, ostrosť hrán, drsnosť povrchu.

Výsledky a diskusia

Pri nízkej sintrovacej teplote vrstvy a interdigitálne štruktúry neboli mechanicky odolné, teda sklo sa nenatavilo k substrátu. V niektorých prípadoch sa vrstvy dali zotrieť voľne prstom, inokedy väčšou

mechanickou silou. Elektrická vodivosť závisela od množstva zmesi grafit–sadze a taktiež bola ovplyvnená mechanickou odolnosťou. Pri vyšších sintrovacích teplotách boli vrstvy mechanicky odolné a držali na substráte. Elektrickú vodivosť sme však nenamerali ani pri najvyšších koncentráciách vodivej zmesi. Predpokladáme, že v procese sintrovania dochádzalo k oxidácii grafitu a rozrušeniu jeho štruktúry.

Záver

Zistili sme, že vieme namiešať pasty práškového skla a zmesi grafit–sadze s požadovanými tlačovými vlastnosťami pre sieťotlač. Natlačené interdigitálne štruktúry by boli použiteľné v tlačenej elektronike. Vhodnú teplotu, pri ktorej by dochádzalo k nataveniu skla bez degradácie vodivej zložky sa nám identifikovať nepodarilo. Sintrovanie vrstiev alebo interdigitálnych štruktúr by malo prebiehať v sintrovacej peci s inertnou atmosférou, aby sa zabránilo degradácii vodivej zložky.

Literatúra

- [1] Stevens M, Carty WM. The role of heating rate on the sintering of glass powders. *Int J Appl Glass Sci.* 2022;13:620–628
- [2] Reis RMCV, Barbosa AJ, Ghussn L, Ferreira EB, Prado MO, Zanotto ED. Sintering and rounding kinetics of irregular glass particles. *J Am Ceram Soc.* 2019;102:845–854

Materiálový prieskum funerálnych textilných artefaktov

Martina Anna Mrkvicová¹, Zuzana Machatová²

*¹Slovenská 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*

*²Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave, Katedra reštaurovania
Hviezdoslavovo nám. 18, 811 02 Bratislava*

mamrkvicova@gmail.com

Textilné materiály patria medzi najcitlivejšie súčasti archeologických nálezov, ktoré po vyzdvihnutí z pôdy prechádzajú rýchlou sekvenciou degradačných procesov. V súčasnosti sa na našom území neuplatňuje jednotná metodika postupu pri vyzdvihovaní a následnom konzervovaní či reštaurovaní archeologických textílií a iba zriedka vzniká priestor na systematický prieskum nálezu, čím často prichádzame o celú vrstvu informácií z oblasti technických dejín umenia s presahom do histórie a etnografie.

Predmetom prieskumu bol súbor vyše 30 fragmentov funerálnych textílií vyzdvihnutých z krypty pod rímskokatolíckym farským kostolom Najsvätejšej Trojice v Žiline. V krypte sa nachádzal násyp zeminy a veľkého množstva ľudských kostrových pozostatkov. Charakter vrchných vrstiev naznačoval, že ide o sekundárne uložené pozostatky. Prítomnosť väčšieho množstva zeminy a drevených hoblín premiešaných s archeologickými nálezmi poukazovala na skutočnosť, že ide o pozostatky exhumovaných hrobov z príkostolného cintorína. Textílie boli týmto zásahom veľmi poškodené a počas exhumácie kontaminované materiálmi.

Fragmenty, ktoré boli predmetom nášho štúdia, boli v rôznych štádiách procesu konzervovania a reštaurovania – v stave pred čistením, ako aj v stave po čistení a adjustácii. Fragmenty boli označené a študované pomocou USB mikroskopie, následne boli odobraté vzorky pre mikroskopické pozorovanie vlákien, pre identifikáciu celulózových vlákien boli použité indikátorové farbivá. Výsledky mikroskopických metód boli doplnené o analýzu FTIR spektroskopiou.

V nálezoch pohrebných textílií boli najčastejšie identifikované hodvábné vlákna, v menšom množstve vlákna konope a ľanu a vlákna vlny.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou APVV 2019-059- Farebné škvrny na historických papieroch: biologická a chemická charakterizácia spojená s ich odstraňovaním 002VŠVU-4/2023 Inovácia čistiacich systémov v procese vzdelávania študentov Katedry reštaurovania VŠVU a jeho aplikácia v praxi.

Prieskum Univerzitných téz s portrétom kardinála Leopolda Koloniča

Katarína Porubčinová; Katarína Kučíková; Katarína Vizárová

*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*

xporubcinova@stuba.sk

Historické a kultúrne pamiatky môžu byť vytvorené z rôznych druhov materiálov a ich zmesí. Nežiaduce zmeny materiálov nastávajú vplyvom prirodzeného starnutia. Sú dané jednak vlastnosťami samotného materiálu a tiež pôsobením vonkajších vplyvov, ako je kolísanie teploty a vlhkosti, vystavenie svetelnému žiareniu, biologická kontaminácia a iné [1].

Univerzitné tézy s portrétom cirkevného hodnostára Leopolda Koloniča sú jedným z najstarších a najvzácnejších artefaktov SNM – Múzea Ludovíta Štúra. Pôvod objektu sa datuje do roku 1700. Má rozmery 110 x 81 cm. Vrchnú vrstvu tvorí hodvábná látka s potlačou, ktorá je upevnená na plátne natiiahnutom na drevenom podráme. Grafika zobrazuje Koloničov portrét doplnený o náboženské a historické výjavy a viaceré texty. Celá plocha téz je husto pokrytá dekoratívnymi a symbolickými prvkami a postavami držiacemi zvitky alebo parergony. Na Slovensku sa okrem tohto diela zachovalo asi len päť ďalších téz a z ich datovania vyplýva, že tieto sú najstarším a najrozmernejším príkladom svojho druhu [2].

Tlačová farba aj podklad sú viditeľne značne poškodené, najmä vplyvom vlhkosti a svetla. Hodváb je na viacerých miestach roztrhaný, znečistený a farba rozpitá. Práve preto je reštaurátorský zásah veľmi potrebný. Prinavrátil by im ich pozoruhodnú historickú aj umeleckú hodnotu. Z týchto dôvodov sme boli prizvaní k vykonaniu materiálnej analýzy využitím s komplementárných analytických metód [2].

Ako prvé sa pristúpilo k testu mikrobiálnej kontaminácie, kde sa ukázalo, že sa s objektom môže ďalej pracovať bez rizika. Primárne boli na materiálový prieskum objektu použité nedeštruktívne metódy. Pomocou röntgenovej fluorescenčnej analýzy (XRF), infračervenej spektroskopie s furierovou transformáciou (FTIR) a merania optických parametrov sa analyzovalo dielo bez potreby odberu vzorky. Vzorka bola odobratá z diela pod dohľadom reštaurátora a podrobená optickej mikroskopii a Ramanovej spektroskopii [3, 4, 5].

Na základe prieskumu pozostávajúceho z identifikácie materiálov a posúdenia stavu pamiatky sa ďalej vypracuje návrh ďalšieho postupu reštaurátorských prác a prípadných ďalších analýz.

PodĎakovanie

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

Ďakujeme za spoluprácu odborným pracovníkom HM SNM, Mgr. art. Patrícii Klocknerovej a Mgr. art. Nine Lalíkovej.

Literatúra

[1] Nikitin, M. K.; Meľnikova, E. P.; *Chemie v konzervátorské a reštaurátorské praxi*; Masarykova univerzita v Brně: 2003, 13 – 14.

[2] Kultúrne dedičstvo Slovenska. *Slovakiana*. <https://www.slovakiana.sk/kulturne-objekty/cair-ko2zoh7> (accessed 2023-10-26).

[3] Panák, J.; Čeppan, M.; Dvonka, V.; Karpinský, L.; Kordoš, P.; Mikula, M.; Jakucewicz, S. Potláčané materiály a tlačové farby: Tlačové farby a laky. In *Polygrafické minimum*; 3rd ed.; TYPOSET: Bratislava, 2008; 173 – 190.

[4] Milata, V.; Segľa, P.; Brezová, V.; Gatíal A.; Kováčik, V.; Miglierini, M.; Stankovský, Š.; Šíma, J. Molekulová absorpčná spektrometria v infračervenej oblasti. In *Aplikovaná molekulová spektroskopia*; Slovenská technická univerzita v Bratislave: 2008; 253 – 319.

[5] Milata, V.; Segľa, P.; Brezová, V.; Gatíal A.; Kováčik, V.; Miglierini, M.; Stankovský, Š.; Šíma, J. Ramanova spektroskopia. In *Aplikovaná molekulová spektroskopia*; Slovenská technická univerzita v Bratislave: 2008; 321 - 340.

Využitie nedeštruktívnych analytických metód pri štúdiu a charakterizácii materiálov novodobých objektov kultúrneho dedičstva

Zuzana Bránická, Michal Oravec, Katarína Kučíková, Petra Urbanová

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

branickazuzanka@gmail.com

Úvod

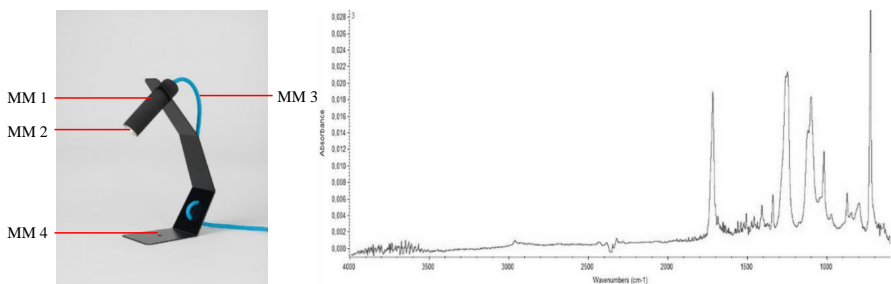
Moderné umelecké materiály na báze syntetických polymérov, ktoré sú od konca 19. storočia široko používané v umeleckej tvorbe, podliehajú degradačným procesom a často nemajú najvhodnejšie podmienky uskladnenia. Takéto novodobé umelecké objekty sa preto stávajú stále väčším predmetom záujmu vedcov v oblasti ochrany dedičstva. Navyše, kombinácia viac ako jedného materiálu v rovnakom umeleckom diele robí konzerváciu syntetických polymérov v objektoch kultúrneho dedičstva kritickou, a to predovšetkým z dôvodu možných interakcií medzi časťami objektu, ktoré rôzne degradujú a majú aj odlišnú trvanlivosť. Pri odhaľovaní chemického správania je preto potrebná znalosť presného zloženia umeleckých diel, či už ide o hlavné zložky alebo tie vedľajšie. [1, 2]

Experimentálna časť

Táto práca sa zameriava najmä na identifikáciu a charakterizáciu materiálov v moderných umeleckých dielach súčasného umenia zo zbierok SNG (Slovenská národná galéria), ale tiež aj získavaniu výsledných dát na tvorbu databáz, ktoré by mohli v budúcnosti veľmi dobre slúžiť tým, ktorí sa danými umeleckými dielami budú zaoberať. Pri práci boli použité viaceré spektrálne metódy merania: FTIR spektrá boli merané metódou ATR a tiež pomocou nadstavca conservatIR, vykonané boli merania Ramanovou (R785 a R1064), UV-Vis a NIR spektroskopiou, a v neposlednom rade aj prenosným XRF spektrofotometrom.

Výsledky a diskusia

V nameraných objektoch bolo sledovaných viacero polymérnych materiálov. Táto práca sa zameriava iba na vybrané umelecké diela, pri ktorých prítomnosť identifikovaných polymérnych materiálov bola potvrdená viacerými spektrálnymi metódami. Na Obrázku 1 je jedno z vybraných diel – Svetidlo Who is watching you (E. Simoník, P. Simoník), vyznačené miesta, na ktorých boli uskutočnené merania a spektrum ATR-FTIR miesta 3, ktoré potvrdzuje, že ide o polymér PET (polyetyléntereftalát). V Tabuľke 1 sú uvedené všetky vybrané diela, ich autori, datovanie, materiál i metóda, ktorou boli dané materiály identifikované.



Obrázok 1: Svietidlo Who is watching you (E. Simoník, P. Simoník), vyznačené meracie miesta 1, 2, 3 (MM 1, MM 2, MM 3) a spektrum z ATR-FTIR spektroskopie

Tabuľka 1: Identifikované polymérne materiály v jednotlivých objektoch a metódy, ktoré potvrdili ich prítomnosť.

DIELO	AUTOR	DATOVANIE	MATERIÁL	METÓDA
Svietidlo Who is watching you	E.Simoník, P. Simoník	2011	PET, PMMA	ATR-FTIR, rFTIR, RAMAN 1064, XRF
Hokejové violončelo	M. Adamčiak	2008	PET, PP	rFTIR, RAMAN 785, RAMAN 1064
Čo mi pomohlo, keď...	V. Frešo	2005	PS	ATR-FTIR, rFTIR, RAMAN 785, RAMAN 1064, XRF
Grafický list II.	Stanislav Filko	1966 – 1967	PVC	ATR-FTIR, rFTIR, XRF
Univerzálne prostredie	Stanislav Filko	1966 – 1967	PVC	rFTIR, XRF
Impasse	Miloš Karásek	1991	PA	ATR-FTIR

Záver

Všetky materiály, o ktorých predpokladáme, že sú zastúpené v objektoch, boli identifikované pomocou viacerých spektrálnych metód. Z nameraných spektier sú najčitateľnejšie výsledky získané meraním FTIR, Ramanovej a XRF spektrometrie. Na základe toho možno povedať, že FTIR, Ramanova a XRF spektrálna metóda sú pri identifikácii materiálov s obsahom plastov najúčinnnejšie. Výstupy z nich sa navzájom dopĺňajú a podporujú.

Podakovanie

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

Literatúra

- [1] La Nasa, J., Biale, G., Sabatini, F. et al. Synthetic materials in art: a new comprehensive approach for the characterization of multi-material artworks by analytical pyrolysis. *Herit Sci* 7, 8 (2019). <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0251-4>
- [2] Zhang Y, Yu X, Cheng Z. Research on the Application of Synthetic Polymer Materials in Contemporary Public Art. *Polymers* (Basel). 2022 Mar 17;14(6):1208. doi: 10.3390/polym14061208. PMID: 35335537; PMCID: PMC8954564.

Izolácia cenných zlúčenín zo stromovej kôry

Klára Janigová, Martin Štosel

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

xjanigova@stuba.sk

Úvod

V tejto práci sa zameriavame na využitie kôry smreka obyčajného (*Picea abies*), ako vedľajšieho produktu pri spracovaní dreva, ktoré sa v dnešnej dobe spaľuje za účelom získavania energie. Viaceré štúdie poukazujú na to, že kôra stromov je bohatá na cenné extraktívne látky, dokonca ich obsahuje viac ako iné časti stromu, čo z nej robí zaujímavý objekt skúmania. V súčasnosti sú známe rôzne využitia extraktívnych látok, napríklad v potravinárstve, drogérii, kozmetike, poľnohospodárstve, ale hlavne vo veľmi dôležitom odvetví a tým je medicína.

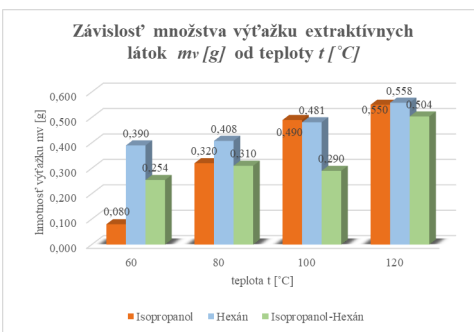
Experimentálna časť

Prvá časť nášho výskumu sa zameriavala na sledovanie vplyvu rozpúšťadiel a teploty na množstvo výťažku extraktívnych látok, pochádzajúcich z kôry. Extrakcia sa vykonávala urýchlenu Soxhletovou extrakciou (ASE), s frakciou kôry 1,0 – 1,5 mm. Skúmal sa vplyv troch rozpúšťadiel, isopropanolu, hexánu a zmesi isopropanol-hexán (50:50) pri teplotách 60, 80, 100 a 120 °C. V Tabuľke 1 sú zaznamenané zmeny v množstve výťažkov vplyvom rozdielnych teplôt pri jednotlivých rozpúšťadlách. Graf 1 zachytáva rastúci výťažok vplyvom teploty, s istotou môžeme usúdiť, že pri najvyššej teplote je aj najvyšší výťažok extraktívnych látok.

Plynovou chromatografiou s MS detektorom sme separovali a následne identifikovali chemické zlúčeniny obsiahnuté v získanom extrakte porovnaním zistených údajov s elektronickou knižnicou NIST.

Tabuľka 1 Výťažok extrakcie v závislosti od použitého rozpúšťadla a teploty.

Rozpúšťadlo	Teplota [°C]	mv [g] (výťažok)	výťažok [%]
isopropanol	60	0,08 ± 0,00	0,83 ± 0,02
	80	0,32 ± 0,03	2,56 ± 0,58
	100	0,49 ± 0,04	3,51 ± 0,16
	120	0,55 ± 0,04	3,96 ± 0,16
hexán	60	0,39 ± 0,05	1,96 ± 0,29
	80	0,41 ± 0,01	1,98 ± 0,02
	100	0,48 ± 0,01	2,25 ± 0,09
	120	0,56 ± 0,02	2,82 ± 0,02
isopropanol-hexán (50:50)	60	0,25 ± 0,02	1,18 ± 0,02
	80	0,31 ± 0,01	1,45 ± 0,06
	100	0,29 ± 0,03	1,35 ± 0,13
	120	0,50 ± 0,01	2,34 ± 0,02



Graf 1 Závislosť výťažku extrakcie od teploty a použitého rozpúšťadla.

Výsledky a diskusia

Experimentálna práca bola vykonávaná z dôvodu získania zdraviu prospešných látok. Hlavný zastupiteľ je kyselina dehydroabietová, vyskytuje sa v každom extrakte a aj v najväčšom množstve. Vykazuje antimikrobiálne, antivírusové, antioxidačné, antifungálne, cytotoxické, antiplazmodiálne, protinádorové, protivredové, kardiovaskulárne, ako aj protizápalové aktivity. Okrem týchto vlastností uvádzaných vedcami, sa čoraz viac odhaľuje aj protinádorová aktivita [1]. Ďalšou látkou, ktorá sa nachádza vo všetkých vzorkách je metyldehydroabietát. Tým že je to derivát kyseliny dehydroabietovej má aj podobné biologické vlastnosti, ako sú protivredové, protinádorové, antimikrobiálne, antivírusové, anxiolytické a cytotoxické aktivity. [2]. Stigmast-4-en-3-one sa nevyskytuje v každej vzorke, stále je jednou z najviac vyskytujúcich. Literatúra uvádza jeho výnimočné vlastnosti, hlavne v oblasti liečenia cukrovky [3]. Gamma-Sitosterol má tiež významné zastúpenie medzi extraktívnymi látkami. Vo výskume jeho zdraviu prospešných vlastností sa preukázalo, že má potenciál ako antidiabetická látka, znižuje hyperglykémiu a je možné ho použiť pri liečbe cukrovky druhého typu [4]. Extrakty obsahujú aj ďalšie látky ako napríklad oxiran, hexadecyl; alpha-vetivol a mnohé iné.

Záver

V experimentálnej práci sme vykonali extrakcie kôry smreka obyčajného (*Picea abies*). Pozorovaním a porovnaním hodnôt sme zistili, že vo väčšine prípadov je hexán ako rozpúšťadlo najvhodnejšie z týchto troch použitých rozpúšťadiel. Pri hexáne výsledky vykazovali najväčšie výťažky pri všetkých teplotách a aj v porovnaní pri jednotlivých chemických látkach hexán vykazoval najväčšie výťažky látok.

Celkovo môžeme zhodnotiť, že hlavnou zložkou smrekovej kôry je jednoznačne kyselina dehydroabietová, ktorá má najväčšie zastúpenie pri všetkých skúmaných metódach. Medzi ďalšie majoritné zložky nášho skúmaného materiálu patria metyldehydroabietát, Stigmast-4-en-3-one, gamma-Sitosterol a rôzne deriváty kyseliny dehydroabietovej.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja pod číslom projektu APVV-22-0388.

Literatúra

- [1] G. Eksi, S. Kurbanoglu, and S. A. Erdem, "Analysis of diterpenes and diterpenoids," *Recent Advances in Natural Products Analysis*, pp. 313–345, Jan. 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-816455-6.00009-3.
- [2] Z. Burčová *et al.*, "Antibacterial and antifungal activity of phytosterols and methyl dehydroabietate of Norway spruce bark extracts," *J Biotechnol*, vol. 282, pp. 18–24, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.JBIOTEC.2018.06.340.
- [3] F. Jamaluddin, S. Mohameda, and M. N. Lajis, "Hypoglycaemic effect of Stigmast-4-en-3-one, from *Parkia speciosa* empty pods," *Food Chem*, vol. 54, no. 1, pp. 9–13, Jan. 1995, doi: 10.1016/0308-8146(95)92656-5.
- [4] P. Strizincova, M. Jablonsky, and M. Lelovský, "Bioactive compounds of softwood bark as potential agents against human diseases include the sars-cov-2 virus," *Biointerface Res Appl Chem*, vol. 12, no. 5, pp. 5860–5869, Oct. 2022, doi: 10.33263/BRIAC125.58605869.

Skúmanie vplyvu podmienok modifikácie lignínu na jeho vlastnosti a štruktúru

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, Slovenská republika*

xmajerciak@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti je naliehavo potrebný transformačný odklon od fosílnych zdrojov, z dôvodu ich výrazného negatívneho vplyvu na životné prostredie. Najživotaschopnejšie riešenie spočíva v prijatí prírodných obnoviteľných zdrojov ako alternatívy. Jedným z takýchto zdrojov je práve lignocelulózová biomasa, ktorá sa dostáva do popredia a nachádza široké uplatnenie vo viacerých oblastiach ako náhrada fosílnych zdrojov. Lignín, vedľajší produkt celulózovo-papierenského priemyslu, má skrytý potenciál, ktorý možno využiť pri prechode na obnoviteľné zdroje. Ročná celosvetová produkcia lignínu v celulózovo-papierenskom priemysle sa odhaduje na približne 70×10^6 ton. Väčšina sa zhodnocuje energeticky s nízkou pridanou hodnotou [1]. Do popredia sa dostáva nový konsenzus, aby sa s lignínom nepracovalo len ako s odpadom, ale aby sa považoval za samostatný obnoviteľný zdroj, kde by malo jeho spaľovanie predstavovať poslednú fázu jeho spracovania [2].

Lignín je druhý najrozšírejší biopolymér na Zemi. Jeho komplexná štruktúra pozostáva z rôznych funkčných skupín. Medzi najzastúpenejšie patria hydroxylové (fenolické a alifatické), karbonylové, karboxylové alebo metoxylové skupiny. Tieto funkčné skupiny môžu ovplyvňovať chemické a fyzikálne vlastnosti lignínu, ako napr. jeho rozpustnosť, reaktivitu a termickú stabilitu. Najvýznamnejšie sú práve hydroxylové skupiny, ktoré sa delia na dva typy a to alifatické (R–OH) a fenolické (Ph–OH). Voľné fenolické hydroxylové skupiny v ligníne dôležitou mierou ovplyvňujú reaktivitu a vo veľkej miere aj fyzikálne a chemické vlastnosti. Fenolické hydroxylové skupiny tiež ovplyvňujú hydrofilnosť lignínu, ktorá je nevyhnutná pre jeho interakciu s vodnými roztokmi [3].

Experimentálna časť

Vzorky lignínov sa pripravili pomocou modifikácie referenčného kraftového lignínu (RL). Celkovo bolo pripravených 17 vzoriek modifikovaných lignínov, ktoré sa odlišovali podmienkami prípravy, ako aj typom modifikácie. Na modifikáciu lignínu sa použili rôzne modifikátory za rôznych podmienok modifikácie (teplota a čas), ako aj v rôznych koncentráciách s cieľom pridania nových funkčných skupín – acetylová (ACL), acetálová (DMPL), ale aj esterová (SESAL, SEANL, ES). Na modifikáciu sa použili rôzne činidlá, niektoré aj v kombinácii so smrekovým extraktom, alebo vedľajším produktom po lisovaní slnečnicového oleja. Následne sa modifikované ligníny vysušili do konštantnej hmotnosti a ocharakterizovali pomocou analytických metód ako UV-Vis a FTIR analýza.

Diskusia a záver

Pomocou UV-Vis sa stanovilo množstvo hydroxylových funkčných skupín vo vzorkách lignínov. Pomocou FTIR analýzy sa porovnali zmeny vo funkčných skupinách lignínu. Výsledky sú uvedené v Tabuľka 1.

Z výsledkov merania vyplýva, že došlo k zmenám koncentrácií nekonjugovaných a konjugovaných fenolických OH skupín vplyvom rôznych modifikácií voči referenčnému lignínu RL. Tým pádom sa zmenila aj celková koncentrácia OH skupín. Pomocou FTIR analýzy sa zistilo, že došlo k zmenám tvaru spektrier, čo predstavuje viaceré zmeny vo funkčných skupinách voči RL.

Tabuľka 1. Výsledky charakterizácie lignínov pomocou UV-Vis spektroskopie.

Vzorka	Nekonjugované fenolické OH skupiny	Konjugované fenolické OH skupiny	Celková koncentrácia OH skupín	Porovnanie s referenčným lignínom RL (100%)
RL	1,579	0,334	1,913	100%
ACL 1	1,707	0,307	2,014	105%
ACL 2	0,868	0,164	1,032	54%
ACL 3	1,213	0,260	1,473	77%
ACL 4	1,437	0,269	1,706	89%
ACL 5	1,265	0,257	1,522	80%
DMPL 1	2,719	0,270	2,989	156%
SESAL 1	1,662	0,282	1,944	102%
SESAL 2	1,538	0,269	1,807	94%
SESAL 3	1,057	0,190	1,247	65%
SESAL 4	1,884	0,338	2,221	116%
SESAL 5	1,574	0,272	1,845	96%
SESAL 6	1,734	0,360	2,094	109%
SESAL 7	1,991	0,386	2,377	124%
SEANL 1	1,212	0,241	1,454	76%
SEANL 2	1,860	0,370	2,230	117%
ES 1	1,481	0,287	1,768	92%
ES 2	1,409	0,284	1,693	88%

*RL – referenčný lignín

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja pod číslom projektu APVV-22-0388 a agentúrou FFG-Austrian Research Promotion Agency za spolufinancovanie projektu *Aplikácia a modifikácia Kraft lignínu ako prísady na výrobu peliet (KraftPel)* pod číslom 884529.

Literatúra

- [1] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, and B. M. Weckhuysen, "The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals," *Chem Rev*, vol. 110, no. 6, pp. 3552–3599, Jun. 2010, doi: 10.1021/CR900354U/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2009-00354U_0001.GIF.
- [2] R. Nadányi *et al.*, "Lignin Modifications, Applications, and Possible Market Prices," *Energies* 2022, Vol. 15, Page 6520, vol. 15, no. 18, p. 6520, Sep. 2022, doi: 10.3390/EN15186520.
- [3] 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.

ŠTÚDIUM DEGRADÁCIE MÄKČENÉHO POLYVINYLCHLORIDU POMOCOU SPEKTRÁLNYCH ANALYTICKÝCH METÓD

Simona Klempová¹, Katarína Vizárová¹, Michal Oravec²

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*Slovenská národná galéria
Riečna 1, 815 13 Bratislava, Slovenská republika*

simona.klempova@stuba.sk

Úvod

Spektrálne analytické metódy zohrávajú v oblasti konzervačnej vedy pre svoju často neinvazívnu a nedeštruktívnu povahu zásadnú úlohu. Napomáhajú nielen pri identifikácii a charakterizácii materiálov, tvoriacich objekty kultúrneho dedičstva, ale rovnako aj pri štúdiu degradačných procesov, prebiehajúcich v daných materiáloch. Pochopenie degradačných procesov je kľúčové pri vyvíjaní nových konzervačných techník, ale aj nastavovaní optimálnych podmienok uchovávania a vystavovania objektov kultúrneho dedičstva s cieľom ich preventívnej ochrany [1]. Najproblematickejšiu skupinu objektov kultúrneho dedičstva z hľadiska stability predstavujú pre múzeá a galérie posledné desaťročia najmä objekty moderného a súčasného umenia, zhotovené zo syntetických polymérnych materiálov, ktoré sú v porovnaní s tradičnými prírodnými materiálmi menej preskúmané. Medzi tieto materiály patrí aj mäkký polyvinylchlorid (ďalej len „PVC-P“), ktorý je podľa dosiaľ vykonaných materiálových prieskumov najviac zastúpeným a zároveň aj najmenej stabilným syntetickým polymérnym materiálom v zbierkach moderného a súčasného umenia [2]. Na degradácii PVC-P, uchovávaného v interiéri, má podľa doterajších štúdií najväčší podiel migrácia zmäkčovadiel a termická dehydrochlorácia, pri ktorej sa do prostredia uvoľňuje HCl, zodpovedný za malígnosť PVC-P [3].

Prvým cieľom práce bolo navrhnúť formulácie PVC-P, reprezentujúce PVC-P komerčne vyrábaný v 2. polovici 20. storočia, a z navrhnutých formulácií následne pripraviť modelové vzorky PVC-P. Druhým cieľom práce bolo navrhnúť podmienky urýchleného tepelného starnutia a tretím cieľom bolo sledovať zmeny vo vlastnostiach modelových vzoriek PVC-P, vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu, pomocou ATR FTIR, Ramanovej a UV-Vis spektroskopie.

Experimentálna časť

Boli pripravené tri typy modelových vzoriek PVC-P použitím polyméru – suspenzného polyvinylchloridu, zmäkčovadla – dioktylfthalátu (ďalej len „DOP“), a tepelného stabilizátora – stearanu vápenato-zinočnatého. Tri typy pripravených modelových vzoriek PVC-P sa líšili len koncentráciou použitého zmäkčovadla (15; 17,5 a 20 hm. % DOP vzhľadom na PVC). Pripravené modelové vzorky PVC-P boli vystavené dvom režimom urýchleného tepelného starnutia pri teplote 50 a 90 °C bez prítomnosti vlhkosti. Zmeny vo vlastnostiach modelových vzoriek PVC-P, vyvolaných urýchleným tepelným starnutím, boli sledované pomocou ATR FTIR, Ramanovej a UV-Vis spektroskopie.

Záver

Namerané spektrálne dáta poukázali na rozdiely v stabilite medzi modelovými vzorkami PVC-P s rozdielnou koncentráciou DOP, vystavenými dvom rôznym režimom urýchleného tepelného starnutia. Zatiaľ čo pri vystavení modelových vzoriek PVC-P nižšej teplote je vplyv koncentrácie DOP na stabilitu PVC-P zanedbateľný, pri vystavení modelových vzoriek PVC-P vyššej teplote dochádzalo k výraznejším zmenám vo vlastnostiach modelových vzoriek PVC-P s vyššou koncentráciou DOP.

PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou projektu APVV-20-0410 a s odbornou pomocou prof. Ing. Ivana Hudeca, PhD. a Ing. Izabely Lukačovič Vajovej, PhD.

Literatúra

- [1] Bitossi, G.; Giorgi, R.; Mauro, M.; Salvadori, B.; Dei, L. Spectroscopic Techniques in Cultural Heritage Conservation: A Survey. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2005**, *40*(3), 187-228. DOI: 10.1081/ASR-200054370.
- [2] Klempová, S. Vplyv vonkajších faktorov na degradáciu polymérnych materiálov zastúpených v zbierkach moderného a súčasného umenia. Master Thesis, Slovak University of Technology, Bratislava, SK, 2022.
- [3] Rijavec, T; Strlič, M.; Cigić, I. K. Plastics in Heritage Collections: Poly(vinyl chloride) Degradation and Characterization. *Acta Chim. Slov.* **2020**, *67*(4), 993-1013. DOI: 10.17344/acsi.2020.6479.

Posterová sekcia - stredoškolskí účastníci

ŠTÚDIUM ÚČINNOSTI CHEMICKÝCH A PRÍRODNÝCH DEZINFEKČNÝCH LÁTKOK

Noemi Némethová, Bibiana Michalíková

Gymnázium Bilíkova 24, 844 19 Bratislava

nemeth.noemi.nn@gmail.com

Úvod

V našej práci sme sa rozhodli zistiť, ako komerčné dezinfekčné prostriedky reagujú pri strete s mikroorganizmami. Okrem klasických dezinfekcií sa začínajú čoraz viac používať prírodné látky s menšou škodlivosťou pre životné prostredie a menšou agresivitou voči ľudskej pokožke. Preto sme sa zároveň snažili pripraviť vhodnú náhradu za komerčné dezinfekčné prostriedky vo forme prírodných látok.

Experimentálna časť

Ako prvé sme si vytvorili senný nálev z vody z rybníka a sena, ktorý tvoril vhodné prostredie pre kultiváciu črievičiek, organizmov vhodných na pozorovanie pod mikroskopom. Následne sme vybrali vhodné dezinfekčné prostriedky a rastliny pre našu prácu.

V práci sme použili nasledovné chemické dezinfekcie, ktoré sú bežne dostupné v lekárnach a v obchodoch s drogeriou a čistiacimi prostriedkami. Dezinfekcia 1 – účinná látka alkohol (viac ako 60 % etanol, menej ako 15 % propán-2-ol); dezinfekcia 2 - peroxid vodíka (H_2O_2), roztok 3 %; dezinfekcia 3 – účinná látka jódovaný povidón 100 mg/mL (zodpovedá 10 mg/mL voľného aktívneho jódu); dezinfekcia 4 – účinná látka chlórnan sodný ($NaClO$) 4,7 g / 100 g.

Rastliny, ktoré sme využili, boli všetky domáceho pôvodu: sušená mäta pieporná, sušená levanduľa lekárska, čerstvý zázvor, sušené čili papričky – paprika kríčkovitá.

Pri skúmaní účinnosti komerčných dezinfekčných látok sme pomocou pipety sme na podložné sklíčko vybrali časť senného nálevu vo veľkosti približne 1×1 cm. Na meranie sa použil mikroskop Kern OBE 114C825. Pipetou sa odobralo 0,5 mL roztoku testovanej vzorky, ktorá sa dotýkala vzorky senného nálevu. Nastala difúzia roztokov a sledovalo sa správanie testovaných mikroorganizmov. Meral sa čas, na základe čoho sme vedeli porovnať jednotlivé výsledky.

Pri hľadaní náhrad vo forme prírodných látok sme museli najprv vytvoriť rastlinný nálev. Na vytvorenie rastlinného nálevu sme podržali 5g sušenej mäty piepornej, levandule a čili papričiek. V prípade zázvoru sa nastrúhala vzorka 15g čerstvého zázvoru. Následne sme vzorku dali na dno sterilnej keramickej misky, ktorú sme zaliali 50 mL vriacej vody. Túto zmes sme nechali lúhovať, až kým zmes nevychladla na izbovú teplotu a odseparovali sme tuhé častice. Získaný nálev sa preliat do sterilnej skúmavky s objemom 12 mL. Pri mikroskopii sme použili rovnaký postup ako pri komerčných dezinfekčných látkach.

Výsledky a diskusia

Po aplikácii komerčnej dezinfekcie 1 nasledovalo zrýchlenie pohybu testovacích organizmov. Črievičky postupne zredukovali pohyb a do pätnásť až dvadsať sekúnd sme pozorovali ich úhyn. V súčasnosti prevláda v odbornej literatúre názor, že najschodnejšou cestou pri dezinfekciách sa

javí používanie bezvodných alkoholových prípravkov (Kubicová V., 2020). Názor z literatúry sa zhoduje s našim výskumom, kde alkohol mikroorganizmy naozaj vyhubil.

Pri použití trojpercentného peroxidu vodíka sa črevičky zo zasiahnutého prostredia vytratili a boli peroxidom odpudzované. Iné výsledky sme však po piatich minútach nezaznamenali. Roztok peroxidu vodíka sa používa skôr ako antiseptikum (Volná F. *et al.*, 2022). Môžeme preto predpokladať, že roztok s vyššou koncentráciou by črevičky veľké vyhubil.

Difúzia jódovaného povidónu do senného nálevu bola pomalá a stret jódovaného povidónu s črevičkami bol minimálny, avšak po strete sa pohyb črevičiek spomalil až ostali úplne nehybné. Podľa Štefkovičovej M. *et al.*: „Jód je veľmi účinný v inaktivácii vírusov.“ Z nášho výsledku môžeme zhodnotiť, že jódovaný povidón je schopný inaktivovať aj iné organizmy ako vírusy.

Od chlórnanu sodného sme očakávali najvyššiu účinnosť, ktorá sa aj preukázala. Po tom, ako sa roztok dotkol tela črevičiek, okamžite uhynuli. Telo črevičiek veľkých sa po strete s účinnou látkou rozložilo. Celý proces trval 2-5 sekúnd.

Látky zo zázvoru prenikli do cytoplazmy črevičiek, na organizmy pôsobil odpudivým účinkom a od okolia aplikácie sa vzdŕaľovali. Napriek rôznym zmenám v správaní sme úhyn nálevníkov ani po piatich minútach nezaznamenali.

Po strete črevičiek s nálevom mäty piepornej sa na začiatku rovnako ako pri zázvore dostavilo spomalenie, no úhyn sme nepozorovali. V odbornej literatúre sú všetky silice spomenuté ako silné dezinficiencie. Medzi rastliny s vysokým obsahom sílic patrí mäta pieporná (Franclová K., 2022). Rastlinný nálev z mäty podľa výsledkov nášho výskumu nemožno považovať za vhodnú náhradu chemických dezinfekcií.

Nálev z levandule sa zo všetkých použitých ukázal ako najslabší a najmenej účinný. Jeho aplikácia spôsobila okamžitý odchod črevičiek z miesta, kde prebehla difúzia, avšak črevičky za hranicu medzi senným a levanduľovým nálevom neprešli, a tak sa im účinné látky z levandule nemohli dostať do cytoplazmy.

Paprika kríčkovitá vykazovala z použitých rastlín najväčší účinok. Po jej konzumácii svoj pohyb mikroorganizmy zrýchlili a začali sa nekontrolovateľne točiť všetkými smermi. Zaujímavý boj jav, kedy črevičky začali meniť svoj objem prelievaním cytoplazmy. Toto správanie sa pozorovalo v celom objeme skúmanej kvapky 5 až 6 minút. Po približne šiestich minútach sme v okolí miesta aplikácie začali pozorovať úhyn jedincov.

Záver

Testy vybraných komerčných chemických dezinfekčných prostriedkov preukázali deklarovanú funkčnosť výrobcov. Najväčšiu výpovednú hodnotu vykazovala dezinfekcia 4, pri ktorej bol úhyn črevičiek okamžitý.

V prípade pozorovania prírodných látok sa nepreukázala podobná účinnosť a efektivita ako pri komerčných látkach. Zmeny v správaní črevičiek boli minimálne, len v prípade nálevu z papriky kríčkovitej sa pozorovalo zahubenie mikroorganizmov.

Literatúra

- FRANCLOVÁ, K. *Silice*. [online]. 2022. URL: <<https://botanic.sk/slovník-pojmov/silice>>
KUBICOVÁ, V. *Porovnanie fyzikálno-chemických vlastností látok s dezinfekčnými účinkami*: bakalárska práca, Bratislava : Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, 2020. 22 – 38 s. FCHPT-104560-87012
ŠTEFKOVIČOVÁ, M. *et al.*. *Dezinfekcia a sterilizácia teória a prax II.*, Vydavateľstvo VRANA, s.r.o. Žilina. 15-29 s. ISBN 978-80-968248-3-0
VOLNÁ, F. *et al.*. *Dezinfekcia a sterilizácia teória a prax*. Vydavateľstvo VRANA, s.r.o. Žilina. 13-18 s. ISBN 80-968248-0-5

Vplyv aktivácie celulózo-aminových pórovitých materiálov pre záchyt oxidu uhličitého

Sarah Krupšová^{1*}, Miroslav Almáši²

¹Evanjelické gymnázium Jana Amosa Komenského, Škultétyho 10, 040 01, Košice

²Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P.J. Šafárika, Moyzesova 11, 040 01 Košice

*krupsovas@gmail.com

Úvod

Prudko rastúca produkcia antropogénneho oxidu uhličitého je hlavným faktorom súvisiacim so zmenou globálnej klímy. Záchyt oxidu uhličitého po spaľovaní predstavuje potenciálne riešenie pre zníženie CO₂ emisií. Avšak v súčasnosti aplikovaná technológia nie je ekologicky ani ekonomicky únosná v dôsledku závislosti na kvapalných aminoroch, ktoré so sebou prinášajú mnoho nedostatkov ako energeticky náročný proces syntézy a nízku recyklovateľnosť¹. Práve preto je nevyhnutné sa zamerať na vývoj účinného, ekologického a lacného materiálu pre záchyt CO₂. V poslednom období sorbenty na báze aktívneho uhlia získali zvýšenú pozornosť vďaka svojim jedinečným fyzikálno-chemickým vlastnostiam ako veľký špecifický povrch, laditeľná distribúcia pórov a možnosť jednoduchej chemickej aktivácie pre zvýšenie afinity k CO₂ molekulám². Okrem iného je možné ich výrobné náklady ďalej znížiť použitím biomasy ako hlavného prekurzora. Na rozvoj týchto vlastností sa často používajú metódy fyzikálnej alebo chemickej aktivácie. Cieľom tohto výskumu bolo vyvinúť sorbenty z aktívneho uhlia na báze obnoviteľných zdrojov a skúmať vplyv aktivačnej metódy na rozvoj ich fyzikálno-chemických vlastností a CO₂ adsorpčnú kapacitu.

Experimentálna časť

Šesť vzoriek aktívneho uhlia s rozličnými textúrnymi vlastnosťami bolo pripravených pomocou hydrotermálnej a termálnej aktivácie s použitím troch rôznych aminorov ako *in-situ* N-dopovaných prekurzorov. Syntéza pozostávala zo zmiešania celulózy a aminu (dietyléntriámín, 1,2-bis(3-aminopropylamino)etán, melamín) v pomere 1:1 a ich následnej reakcii pri teplote 240°C. Výslednými materiálmi boli hydrotermálne produkty, označené v práci ako C+DETA, C+BAPE, C+MELA. Príprava pyrolyzovaných produktov, v práci označených ako C+DETA (P), C+BAPE (P), C+MELA (P), pozostávala z rovnakej počiatočnej syntézy a následnej chemickej KOH aktivácie a pyrolýzy v atmosfére argónu pri teplote 800°C. Výsledné materiály boli charakterizované CHN elementárnou analýzou, IR spektroskopiou, TG analýzou, skenovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM) a meraniami adsorpcie N₂. Ich CO₂ adsorpčné kapacity boli následne stanovené pri teplote 0 a 25°C (1 atm). Recyklovateľnosť vzorky s najvyššou adsorpčnou kapacitou bola skúmaná pomocou piatich cyklov adsorpčných/desorpčných meraní preplachovaním argónom a termálnej regenerácie.

Výsledky a diskusia

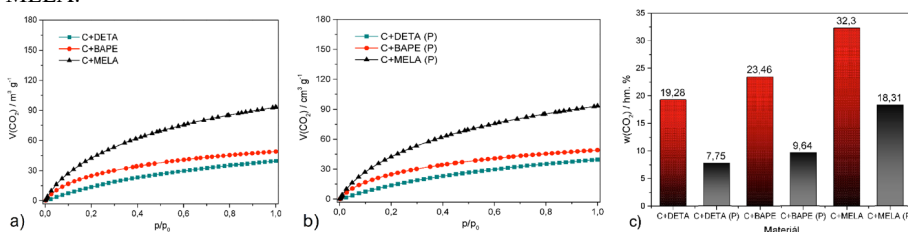
Údaje z CHN analýzy dokazujú, že pyrolýza viedla k výraznému zníženiu percentuálneho zastúpenia atómov H, N a O v pyrolyzovaných vzorkách (P), čo viedlo k hodnotám obsahu vodíka a dusíka pod 1 hm. %. Tieto javy boli spôsobené vysokou teplotou pyrolýzy, ktorá viedla k uvoľneniu malých anorganických molekúl, tvoriacich v štruktúre voľné miesta, ktoré viedli k rozvoju pórov.

Na stanovenie prítomnosti celulózy a aminorov v materiáloch bola použitá IR spektroskopia. V hydrotermálnych produktoch bolo možné pozorovať naviazanie aminu na celulózu prostredníctvom $\nu(\text{NH})$ vibrácií pri hodnote približne 3328 cm⁻¹. V IR spektrách pyrolyzovaných vzoriek neboli pozorované žiadne charakteristické absorpčné pásy aminových funkčných skupín, čo je v dobrej zhode s údajmi z CHN analýzy.

TG analýza hydrotermálnych vzoriek potvrdzuje vysokú termálnu stabilitu, nakoľko si produkty zachovávajú pôvodný obsah celulózy a aminos až do teplôt 254,8°C (C+BAPE), 265,3°C (C+DETA) a 315,7°C (C+MELA).

SEM snímky dokazujú vplyv aktivačnej metódy na rozvoj morfológie častíc, pričom je možné pozorovať výrazné zvláknenie štruktúry u pyrolyzovaných vzoriek, čo viedlo k zvýšeniu veľkosti povrchu materiálov, ako bolo dokázané na základe adsorpčných meraní dusíkom.

Obrázok 1 ukazuje CO₂ adsorpčné/desorpné izotermy merané pri teplote 0°C pre hydrotermálne (Obr. 1a) a pyrolyzované (Obr. 1b) materiály spolu s príslušnými adsorpčnými kapacitami pripravených vzoriek (Obr. 1c) pri 1 atm. Ako je z obrázku 1c zrejmé, hydrotermálne produkty vykazujú vyššiu adsorpčnú schopnosť, pričom najvyššia kapacita 32,3 hm. % bola nameraná na vzorke C+MELA. Pre hydrotermálne produkty boli stanovené aj CO₂ adsorpčné merania pri teplote 25°C, pričom najvyššia hodnota 20,43 hm. % bola taktiež pozorovaná na vzorke C+MELA.



Obr. 1. Adsorpčné/desorpné izotermy oxidu uhličitého pri teplote 0 °C a) hydrotermálnych a b) pyrolyzovaných produktov, c) výsledné adsorpčné kapacity CO₂ hydrotermálnych a termálnych vzoriek pri teplote 0 °C a 1 atm.

Regeneračné merania dokazujú vysokú recyklovateľnosť C+MELA, nakoľko si vzorka zachováva pôvodnú adsorpčnú kapacitu pri 25 °C počas piatich cyklov adsorpcie/desorpcie CO₂. Termálna regenerácia viedla k úplnej regenerácii produktu. Regenerácia preplachovaním argónom vykazuje čiastočný reziduálny zvyšok (7 hm. %), naznačujúci neúplnú regeneráciu produktu, ktorá vznikla tvorbou kovalentných väzieb medzi sekundárnymi aminosami a CO₂ počas adsorpčného procesu.

Záver

Výsledky práce ukazujú vplyv hydrotermálnej a termálnej aktivácie na rozvoj chemických a fyzikálnych vlastností celulózo-aminových pórovitých materiálov, pričom možno pozorovať, že hydrotermálne materiály vykazujú vyššie CO₂ adsorpčné kapacity v dôsledku vysokého obsahu dusíka v štruktúre. Práve preto sorbenty z aktívneho uhlia pripravené hydrotermálnou aktiváciou a *N-dopovaním* majú perspektívu aplikácie pre zachyt CO₂, nakoľko prinášajú výhody vysokej adsorpčnej kapacity, ekologicky bezpečných vlastností a nízkych výrobných nákladov.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu SK-CZ-RD-21-0068 – Monolitické, hierarchicky porézne MOF-uhlíkové kompozity pre environmentálne aplikácie.

Literatúra

- [1] Hack, J.; Maeda, N.; Meiner, D. M. Review on CO₂ Capture Using Amine-Functionalized Materials. *ACS Omega* 2022, 7 (44), 39520-39530. DOI: 10.1021/acsomega.2c03385.
- [2] Abuelnoor, N.; AlHajaj, A.; Khaleel, M.; Vega, L.F.; Abu-Yahra, M.R.M. Activated Carbons from Biomass-Based Sources for CO₂ Capture Applications. *Chemosphere* 2021, 282, 131111. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021c.131111.

STANOVENIE RÝCHLOSTI ROZPADAVOSTI PERORÁLNYCH LIEKOVÝCH FORIEM

Eliška Suránová

Stredná zdravotnícka škola, Záhradnícka 44, Bratislava

eliskasuran@gmail.com

Úvod

Uvoľnenie a absorpcia účinných liečivých látok z liekovej formy závisí od jej rozpadu. Liečivo, ktoré sa nachádza v liekovej forme sa po jej rozpade uvoľňuje podľa jeho vlastností. Hodnotenie rozpadu vzniklo na základe predpokladu, že bez rozpadu prípravku sa liečivo nemôže uvoľniť, absorbovať a účinkovať. Na stanovenie rozpadu boli vyvinuté rôzne metódy.

Cieľom tejto práce je stanoviť rýchlosť rozpadu tuhých perorálnych liekových foriem v rôznych hodnotách pH umelej žalúdočnej šťavy a vo vode podľa liekopisných stanovení. V teoretickej časti sa oboznámiť s oficiálnymi skúškami pre rozpad tuhých perorálnych liekových foriem.

V praktickej časti zistiť ako vplyva rôzne pH žalúdočnej šťavy na rozpad liekových foriem a následne porovnať získané výsledky. Overiť ako dlho budú gastrorezistentné liekové formy odolávať podmienkam žalúdočnej šťavy bez zmeny. Pozorovať zmeny v rozpade tablet s predĺženým uvoľňovaním za určitú časovú jednotku.

Teoretická časť

Liečivo obsiahnuté v tabletách sa pri kontakte so žalúdočnými šťavami pri rozpade uvoľňuje a podľa svojich vlastností sa následne adsorbuje v žalúdku alebo tenkom čreve. To akým procesom tablety vznikli a použité pomocné látky pri ich výrobe majú značný vplyv na biologickú dostupnosť uvoľneného liečiva. Hodnotenie rozpadavosti perorálnych liekov siaha ešte do čias, keď pojem biologická dostupnosť nebol známy. Vzniklo za predpokladu, že liečivá látka sa z liekovej formy neuvoľní, neabsorbuje a neúčinkuje, pokiaľ sa forma nerozpadne. Cieľom tejto skúšky je stanoviť, či sa pevná perorálna lieková forma rozpadne počas predpísaného času v predpísanej tekutine.

Experimentálna časť

Okrem liekopisom a skúškami určených tekutín na prevedenie skúšky rozpadu som na porovnanie s cieľom experimentu vyskúšala aj iné. Ako tekutiny som využila destilovanú vodu a rôzne koncentrácie HCl. Rôzne koncentrácie HCl predstavujú rôzne prostredia žalúdka. Z 11% HCl v zásobe som si pripravila 500 ml 3% HCl. S použitím lakmusových indikátorových papierikov som odmerala aktuálne pH, ktorého hodnota bola 1. Následne som zvyšnú časť roztoku postupne riedila vodou na nižšie koncentrácie, ktoré som si vypočítala pomocou zmiešavacej rovnice. Riedením som nakoniec získala 600 ml 0,1% HCl s pH 2 a 600ml 0,04% HCl s pH 3.

V skúšobných tekutinách som pozorovala rozpad neobalených tabliet, obalených tabliet, gastrozistentných tabliet, tabliet s predĺženým účinkom, mäkkých kapsúl a gastrozistentných kapsúl pomocou kadičkovej metódy pri 37°C.

Výsledky

Všetky vzorky neobalených tabliet vyhoveli vo všetkých skúšobných kvapalinách a rozpadli sa v predpísanom čase. Rovnako úspešne prebehla aj skúška rozpadu pre všetky vzorky obalených tabliet. Gastrozistentné tablety odolali 2 hodiny účinkom skúšobnej kvapaliny bez poškodenia, a tým splnili požiadavky skúšky. Tablety s predĺženým účinkom v priebehu 2 hodín začali prejavovať známky rozpadu. Všetky tri vzorky mäkkých kapsúl splnili požiadavky. Gastrozistentné kapsuly uvoľnili svoj obsah v priebehu 2 hodín, teda nespĺnili požiadavky skúšky.

Záver

Cieľom tejto skúšky bolo stanoviť rýchlosť rozpadu perorálnych liekových foriem, porovnať rôzne pH žalúdočnej kyseliny a jej vplyv na rýchlosť rozpadu liekových foriem. Z výsledkov všetkých vzoriek (okrem gastrozistentných tabliet) vyplýva, že nižšie pH urýchľuje proces rozpadu. Tým sa potvrdil predpoklad, že čím je kyslejšie prostredie žalúdka, tým rýchlejší je proces rozpadu.

Ďalším z cieľov bolo pozorovať postupné zmeny v rozpade tabliet s predĺženým uvoľňovaním, taktiež v rôznych pH HCl. Rovnako ako pri ostatných vzorkách sa ukázalo, že pH hrá dôležitú rolu aj pri rozpade tabliet s predĺženým účinkom. Pri týchto vzorkách bol rozdiel v rozpade medzi vzorkami najvýraznejší. V porovnaní s inými liekovými formami je tento výsledok pozoruhodný.

Jediná vzorka, ktorá nevyhovela požiadavkám bola gastrozistentná kapsula, ktorá svoj obsah uvoľnila značne skoro, napriek tomu, že mala odolávať dve hodiny. Aj keď ide o gastrozistentnú kapsulu, skúške nevyhovela, čo ma vedie k otázke, či by táto kapsula naozaj odolala skutočnému prostrediu žalúdka tak, ako je predpísané.

Z experimentu vyplýva, že na rozpad majú vplyv rôzne faktory. Z veľkej časti sú to práve pomocné látky obsiahnuté v liekovej forme, ale aj prostredie, v ktorom nastáva jej rozpad. Kyslejšie prostredie žalúdka spôsobuje teda rýchlejší rozpad liekových foriem.

Literatúra

- (1) Slovenský liekopis 1, zväzok V., s. 3645-3650, 2002
- (2) Český lékopis, 1. díl, Grada Publishing a.s., Praha, 2002, ISBN 80-247-0464-1
- (3) Kolektív autorov: Liekové formy, Vydavateľstvo Osveta: Martin, 1985, 1992, s. 252-346, ISBN 80-217-0154-4
- (4) Patrícia Lešková, Diplomová práca: Štúdium lisovateľnosti a vlastností tabliet zo zmesného suchého spojiva s mannitolom pre tablety dispergovateľné v ústach, 2017, s. 26-29
- (5) <https://www.thoughtco.com/definition-of-ph-in-chemistry-604605> (cit. 15.11.2022)
- (6) https://www.sukl.sk/buxus/docs/O_nas/Vzdelavanie/Specifikacie_lieku.pdf (cit. 15.11.2022)
- (7) <https://www.healthline.com/health/how-strong-is-stomach-acid> (cit. 15.11.2022)

ŠAMPÓNY

Veronika Mládeková

Stredná zdravotnícka škola, Záhradnícka 44, 821 08 Bratislava

emailová adresa: veronikam2810@gmail.com

ÚVOD

Šampóny sú tekuté, viskózne či tuhé prípravky na zbavenie nečistôt z vlasov určené na opakované použitie. Účinné látky môžu byť: vitamíny, oleje, rastlinné extrakty, keratín, oleje, ihtamol, síra, chitín a iné. Medzi najpoužívanejšie pomocné látky patria tenzidy (amfifilné molekuly), voda, glycerol, konzervanty, antioxidanty a mnohé iné. Tenzidy používané v šampónoch sú laurylsulfát sodný (SLS), laurylkokosulfát sodný (SCS), laurethsulfát sodný (SLES), kokoylisetonát sodný (SCI) a laurylsulfoacetát sodný (SLAS). Tieto tenzidy patria medzi aniónaktívne a sú používané hlavne pre dobrú penivosť. Veľmi používaný je laurylsulfát sodný (SLS) má však vysoké pH a môže dráždiť pokožku. Nesmie sa používať v prípravkoch, ktoré sa po použití nezmyjú. Ak sa však rýchlo zmyje tak málokedy pôsobí dráždivo. Namiesto laurylsulfátu sodného sa používa sa používa laurethsulfát sodný (SLES) alebo laurylsulfoacetát sodný (SLAS), ktoré menej dráždia pokožku. Preto sa používajú pri citlivejšej pokožke. Ďalej je používaný laurylkokosulfát sodný (SCS), ktorý sa nachádza v prírodnej kozmetike. Ale môže rovnako dráždiť pokožku ako SLS.

Podľa zloženia môžu byť šampóny určené na rôzne druhy vlasov. Ja som sa zamerala na rýchlo mastiace sa vlasy keďže patria medzi časté problémy. Zároveň som porovnávala mnou vytvorené šampóny, a to šampón bez sulfátov a šampón so sulfátmi. Z pomedzi účinných látok som použila extrakt zo žihľavy dvojdomej, extrakt z prasličky roľnej, extrakt z mäty piepornej, olivový a kokosový olej.

Popis použitých účinných látok:

1. Oleje – ich hlavným účinkom je, že vlasy vyživujú a hydratujú.

Olivový olej (*Oleum olivae*) – používa sa pri tzv. poškodených a lámavých vlasoch na ich vyživenie.

Kokosový olej (*Oleum coco*) – má antibakteriálne a antimykotické účinky. Lahšie preniká do vlasov ako iné oleje a vlasy hydratuje. Má jemnú charakteristickú vôňu.

2. Rastlinné extrakty – získavajú sa z drog rastlín s rôznymi obsahovými látkami.

Žihľava dvojdomá (*Urtica dioica*) – má protizápalové a antibakteriálne účinky. Používa sa pri rýchlo mastiacich vlasoch, ale zároveň ich vysušuje.

Praslička roľná (*Equisetum arvense*) – obsahuje kyselinu kremičitú, ktorá dáva vlasom pevnosť a používa sa proti vypadávaniu vlasov.

Mäta pieporná (*Mentha piperita*) – pomáha regenerovať pokožku hlavy a znižuje svrbenie. Kvôli obsahu mentolu jemne ochladzuje a stimuluje cirkuláciu krvi v pokožke hlavy.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V praktickej časti som sa zamerala na prípravu šampónov a následné ich používanie respondentmi.

Prvý šampón neobsahoval sulfáty ako tenzidy, ale olivové mydlo, extrakt zo žihľavy dvojdomej, extrakt z mäty piepornej a vodu.

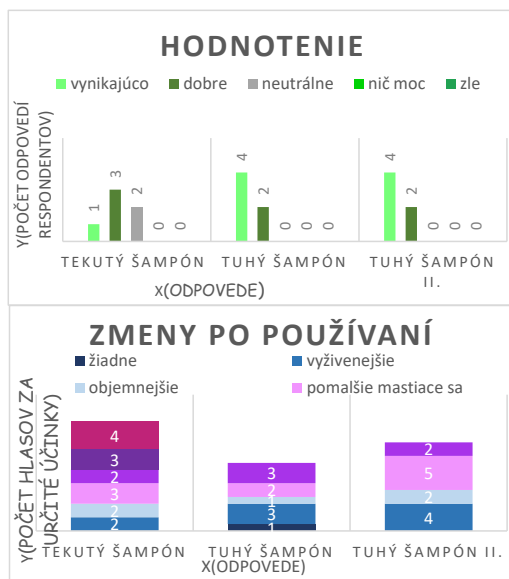
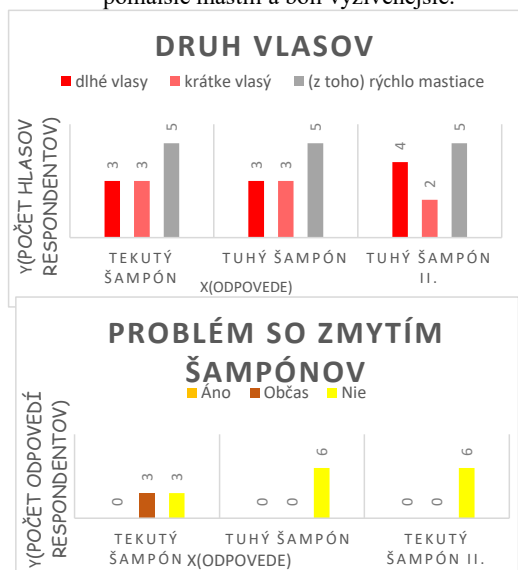
Druhý šampón obsahoval laurylsulfát sodný s laurylsulfoacetátom sodným (v pomere 1:1), extrakt z prasličky roľnej, olivový olej a kokosový olej.

Tretí šampón obsahoval rovnaké sulfáty (SCS a SLAS), rovnaké oleje a extrakt zo žihľavy dvojdomej.

Každý šampón používali respondenti v podobe jedného mesiaca a potom odpovedali na otázky z dotazníka.

VÝSLEDKY

Z vyhodnotenia otázok nám vyplynulo, že problém so zmývaním šampónov sa objavil len pri tekutom šampóne, kde ako tenzid bolo použité olivové mydlo. Pri tuhých šampónoch kde boli použité sulfáty (SLAS a SCS v pomere 1:1) nebol žiaden problém so zmývaním. Najlepšie hodnotené boli tuhé šampóny s extraktom zo žihľavy dvojdomej. Pri tekutom šampóne kde bol použitý žihľavový extrakt s mäťou piepornou respondenti najčastejšie popisali, že ich vlasy boli lesklé, vysušenejšie a pomalšie mastiace. Pri tuhom šampóne s prasličkovým extraktom respondenti najviac popisovali, že ich vlasy boli vyživenejšie a ľahšie sa rozčesávali. Pri poslednom šampóne iba so žihľavovým extraktom respondenti najviac popisovali, že ich vlasy sa pomalšie mastili a boli vyživenejšie.



ZÁVER

Šampóny považujem za veľmi obľúbený a populárny produkt na celom svete. Nakoľko mnohé z nich sú vyrábané s obsahom prírodných surovín a majú priaznivé účinky na ľudské zdravie. Z tohto dôvodu som sa vo mojej práci zamerala na praktickú prípravu šampónov s obsahom extraktov z liečivých rastlín. Na základe výsledkov mojej práce lepšie vyhovovali šampóny so sulfátmi ako šampón bez sulfátov a zároveň šampón s obsahom extraktu žihľavy dvojdomej.

LITERATÚRA

- [1] Neznámy autor. Základné informácie o sulfátoch. [online] [cit. 20.11. 2022] Dostupné na internete: <https://www.handymade.sk/>
- [2] Neznámy autor. Základné informácie o sulfátoch. [online] [cit. 22.11. 2022] Dostupné na internete: <https://www.pgchem.sk/sk>
- [3] PharmDr. Adriana Botošová. Účinky žihľavy dvojdomej. [online] [cit. 15.2. 2023] Dostupné na internete: <https://www.biome.sk/ucinky-zihlavy-proti-vypadavaniu-vlasov#vyskum---zihlava-a-jej-vplyv-na-vlasy>
- [4] Neznámy autor. Účinky mäty priepornej. [online] [cit. 10.3. 2023] Dostupné na internete: <https://www.olival.sk/prirodny-kozmetika-na-vlasy/prirodny-sampon-mata-a-levandula/>
- [5] PhMr. Zuzana Chorvátová. Účinky prasličky roľnej. Kozmetické prípravky z rastlín, Martin, Vydavateľstvo Príroda, 1991, ISBN 80-07-00234-0
- [6] Neznámy autor. Účinky kokosového oleja na vlasy. [online] [cit. 6.12. 2023] Dostupné na internete: <https://www.bior.sk/blog/kokosovy-olej-na-vlasy/>
- [7] Vernarská, J. *Výpadávanie vlasov*. In Teória a prax. ISSN 1338-743X, 2023, no 1, p. 10.

Migrácie nízkomolekulových aditív na povrch gummy

Alica Orthová¹, Michaela Džuganová², Ján Kruželák²

¹Gymnázium Federica Garcíu Lorcu, Hronská 3, 821 07 Bratislava

²Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

alica.orthova@gmail.com

Úvod

Ropa je tekuté fosílné palivo uviaznuté pod zemou. Jej využívanie je nežiadúce, lebo sa pri jej spaľovaní produkuje vysoké množstvo CO₂, čo je jedným z hlavných faktorov globálneho otepľovania a klimatických zmien. Pri jej extrakcii taktiež môžu vzniknúť ropné škvrny, ktoré spôsobujú environmentálne škody.[1] Nahradiť všetky produkty na báze ropy produktami vyrobených z 100% bio-materiálov však nie je zatiaľ úplne technologicky možné. Z ekonomického hľadiska je najvýhodnejšie riešenie kombinácia ropných a biologických zdrojov surovín. Obnoviteľné materiály sa dostali do popredia v súvislosti s environmentálnymi aspektmi, ako napríklad podpora udržateľných, ekologických, poľnohospodárskych postupov, či neutralita CO₂. V súčasnosti sa vďaka ich širokej škále aplikácii používajú biodegradovateľné a ekologické polyméry z obnoviteľných zdrojov surovín.[2]

Prírodný kaučuk (NR) je polymér, ktorý je získavaný vyzrážaním pomocou organických kyselín z latexu, ktorý sa vyskytuje vo viac ako 2500 druhoch rastlín. NR zohráva veľmi dôležitú úlohu hlavne v automobilovom priemysle, jeho celková spotreba za rok 2020 dosiahla 13 miliónov ton. Medzi najviac využívané syntetické kaučuky patrí butadiénakrilonitrilový kaučuk (NBR). Je to špeciálny typ kaučuku, ktorého špeciálna vlastnosť je odolnosť voči olejom a iným nepolárnym rozpúšťadlám. Využíva sa napr. na hadice, tesnenia, či zariadenia na prepravu oleja.

Lignín je po celulóze najviac zastúpenou látkou spomedzi organických a obnoviteľných prírodných polymérov. Je funkčnou zložkou vyšších rastlín. Jeho využitie je žiadúce, lebo je kompatibilný s polymermi na biologickej báze, ale aj s polymermi na báze ropy a získava sa ako vedľajší produkt výroby buničiny a papierenského priemyslu.[3]

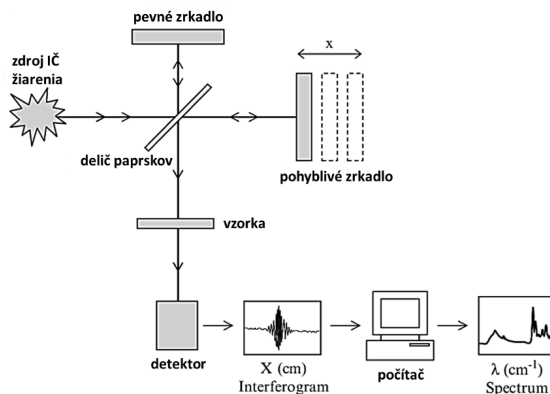
O nasmerovanie EU na cestu zelenej transformácie sa usiluje Európska zelená dohoda, ktorej hlavným cieľom je dosiahnuť do roku 2050 klimatickú neutralitu.[4] Priemyselné a výskumné ústavy sú teda podporované v snahe využívať udržateľné a obnoviteľné zdroje surovín ako náhradu konvenčných materiálov, preto aj v rámci tejto práce bude pozornosť sústredená na výskum a vývoj elastomérnych materiálov, so zámerom využitia surovín z obnoviteľných zdrojov.

Experimentálna časť

Gumárenské produkty obsahujú rôzne nízkomolekulové podiely, vrátane zmäkčovadiel. Tieto prísady často migrujú na povrch a vytvárajú na ňom tenkú vrstvičku. V závislosti od požiadaviek na výsledný produkt môžeme schopnosť migrácie nízkomolekulových podielov považovať za priaznivý alebo nepriaznivý jav, avšak je potrebné presne stanoviť, aké látky a v akom množstve migrujú na povrch gumového produktu.

V tejto práci bude pomocou infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou FTIR (obr.1) sledované, aké nízkomolekulové látky sa dostávajú na povrch gumového produktu.

FTIR spektroskopia, je analytická testovacia metóda používaná na identifikáciu organických, polymérnych a v niektorých prípadoch anorganických materiálov. Metóda analýzy zloženia produktu s *FTIR* využíva infračervené svetlo na skenovanie testovaných vzoriek a sledovanie chemických vlastností.[5]



Obrázok 1: princíp FTIR

Záver

V experimentálnej časti práce budú pripravené elastomérne zmesi na báze prírodného kaučuku a butadiénakrylonitrilového kaučuku, s aplikáciou lignosulfonátu vápenatého ako biopolymérnej zložky a sorbitolu ako zmäkčovadla. Nakoľko jednotlivé zložky elastomérnych zmesí majú rôznu chemickú povahu, môže dochádzať k migrácii nízkomolekulových zložiek na povrch vulkanizátu. Na povrchu produktu je teda možné očakávať výskyt zmäkčovadla, ale aj nezreagovaných podielov vulkanizačného systému.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja Slovenskej republiky, číslo projektu APVV-22-0011.

Zdroje

- [1] "Neobnoviteľné zdroje energie." Accessed: Oct. 22, 2023. [Online]. Available: <https://ecohero.sk/neobnovitelne-zdroje-energie/>
- [2] M. Džuganová, "ELASTOMÉRNE ZMESI SO ZLOŽKAMI Z OBNOVITEĽNÝCH ZDROJOV," Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Bratislava, 2023.
- [3] E. Obertová, "ELASTOMÉRNE ZMESI S APLIKOVANOU BIOPOLYMÉRNOU ZLOŽKOU," Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Bratislava, 2023.
- [4] "Európska zelená dohoda." Accessed: Oct. 22, 2023. [Online]. Available: <https://www.minzp.sk/klima/europska-zelena-dohoda/>
- [5] "Fourier-transform infrared spectroscopy ." Accessed: Oct. 22, 2023. [Online]. Available: <https://www.laboratuar.com/sk/testler/kimyasal-testler/ftir-spektroskopi-analizleri/>

Perspektívne využitie biopolymérnych zložiek v gumárenských zmesiach

Juliana Jakubovičová¹, Michaela Džuganová², Ján Kruželák²

¹*Gymnázium Federica Garcíu Lorce, Hronská 3, 821 07 Bratislava*

²*Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

juliana.jakubovic@gmail.com

Úvod

Gumárenské zmesi sú zložené systémy, ktoré obsahujú široký sortiment surovín a prísad na dosiahnutie požadovaných materiálových vlastností. Východiskovou surovinou pri výrobe týchto zmesí je kaučuk a ďalšou dôležitou zložkou sú plnivá, ktoré redukujú cenu finálnych produktov a zároveň vo výraznej miere ovplyvňujú finálne vlastnosti vulkanizátov. Jednými z najbežnejších gumárenských plnív dodnes sú sadze, ktoré sú získavané z fosílnych zdrojov. V posledných rokoch sa však čoraz častejšie objavuje otázka vyčerpatelnosti fosílnych zdrojov, z ktorej pramení snaha o ich postupnú náhradu za obnoviteľné ekologické alternatívy. Z hľadiska dostupnosti, relatívne nízkej ceny a tiež širokého spektra vlastností sú zaujímavými biopolymérmi lignocelulózové materiály, teda najmä lignín a celulóza. V súčasnosti predstavujú pre budúcnosť veľký potenciál a sú ľahko dostupným zdrojom energie ako aj surovín. Vďaka ich obnoviteľnému charakteru, ale aj nízkej cene majú v budúcnosti potenciál predstavovať ideálnu surovinu na výrobu rôznych chemikálií, palív, biokompatibilných materiálov a zložiek v polymérnych zmesiach a kompozitoch.

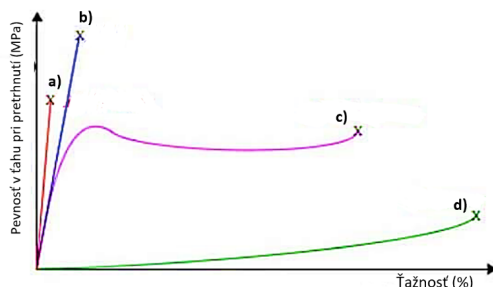
Pre uplatnenie týchto predpokladov hrá však veľkú rolu pokračovanie výskumu a vývoja v tejto oblasti, ktoré sa bude venovať aktívnemu využívaniu a nahrádzaniu vyčerpatelných zdrojov za obnoviteľné a menej fatálne na životné prostredie, ktoré súvisí s ďalšími faktormi v oblasti environmentalistiky. Táto práca je zameraná na preskúmanie rôznych možností aplikácie lignínu v modelových gumárenských zmesiach. Známym faktom je, že využitie lignínu v kaučukových zmesiach vedie jednak k zvýšeniu podielu prírodných materiálov v gumárenských zmesiach, ale aj k príprave nových produktov s lepšími vlastnosťami. [1]–[3]

Pre úpravu nielen spracovateľnosti, ale aj medzifázovej adhézie, distribúcie a dispergácie biopolymérnej zložky v elastomérskej matici je možné použitie zmäkčovadiel. Zmäkčovadlá sú prísady, ktoré sa pridávajú do kaučukových zmesí za účelom zlepšenia ich spracovateľnosti. Prídavok zmäkčovadla ovplyvňuje zmes z hľadiska zvyšovania kompatibility medzi prísadami a k tomu uľahčuje zamiešanie práškových prísad a následne zapríčiňuje ich dispergáciu. Zároveň zlepšujú tokové a dynamické vlastnosti a znižujú spracovateľskú teplotu. [4], [5] Táto práca bude zameraná na aplikáciu sorbitolu ako zmäkčovadla lignosulfonátu vápenatého v elastomérskej matici. Sorbitol bude aplikovaný za účelom úpravy spracovateľnosti, medzifázovej adhézie medzi lignosulfonátom a kaučukovou maticou, ale aj distribúcie a dispergácie lignosulfonátu v matici.

Experimentálna časť

Medzi najčastejšie skúšané charakteristiky všetkých materiálov patria mechanické vlastnosti. Základom mechanických skúšok je zisťovanie, ako pôsobí a ovplyvňuje mechanická sila skúšaný materiál. Podľa typu pôsobenia sily sa všetky skúšky delia na viaceré podkategórie, je to pôsobenie sily v ťahu, v ohybe, v tlaku a v šmyku. Pri výbere typu a podmienok skúšky, najmä pri skúške konkrétneho výrobku, alebo materiálu určeného pre konkrétny výrobok je základným faktorom

potrebné prihliadnuť, akým spôsobom bude výrobok počas používania namáhaný. Podmienky pre stanovenie ťahových vlastností gummy určuje norma STN ISO 37 (62 1436). Pre samotné meranie je používané zariadenie Zwick Roell Z2.5. Výstupom ťahovej skúšky je tzv. ťahová krivka, teda závislosť predĺženie od napätia v ťahu (obr.1). Typická ťahová krivka pre elastomérené materiály je zobrazená na obr. 1d. Z nej je potom vyhodnotená pevnosť v ťahu pri pretrhnutí, ťažnosť a gumárske moduly.



Obrázok 1: typické ťahové krivky pre (a) krehké plasty (b) vlákna (c) flexibilné plasty (d) gumu

Záver

Cieľom práce je aplikácia lignosulfonátu vápenatého do elastomérnych zmesí s hlavným zámerom využívania čo najväčšieho podielu surovín z obnoviteľných zdrojov a tým sledovania cieľov stanovených Európskou zelenou dohodou[6]. Experimentálna časť bude zameraná na úpravu mechanických vlastností gummy vplyvom prídavku sorbitolu ako zmäkčovadla biopolymérnej zložky. Ak je tuhá častica lignínu plastifikovaná prídavkom zmäkčovadla a zároveň sa medzi ňou a maticou vytvorí dobré medzifázové rozhranie, je možné očakávať zlepšenie mechanických vlastností gumového produktu.

Podakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja Slovenskej republiky, číslo projektu APVV-22-0011.

Literatúra

- [1] E. Obertová, "ELASTOMÉRNE ZMESI S APLIKOVANOU BIOPOLYMÉRNOU ZLOŽKOU," Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Bratislava, 2023.
- [2] J. Kruželák, K. Hložeková, A. Kvasničáková, M. Džuganová, I. Chodák, and I. Hudec, "Application of Plasticizer Glycerol in Lignosulfonate-Filled Rubber Compounds Based on SBR and NBR," *Materials*, vol. 16, no. 2, Jan. 2023, doi: 10.3390/ma16020635.
- [3] J. Kruželák *et al.*, "Calcium-Lignosulfonate-Filled Rubber Compounds Based on NBR with Enhanced Physical-Mechanical Characteristics," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 24, Dec. 2022, doi: 10.3390/polym14245356.
- [4] F. Fabbri *et al.*, "The Biomodified Lignin Platform: A Review," *Polymers*, vol. 15, no. 7, MDPI, Apr. 01, 2023. doi: 10.3390/polym15071694.
- [5] J. Bouajila, P. Dole, C. Joly, and A. Limare, "Some laws of a lignin plasticization," *J Appl Polym Sci*, vol. 102, no. 2, pp. 1445–1451, Oct. 2006, doi: 10.1002/app.24299.
- [6] "Európska zelená dohoda." Accessed: Oct. 22, 2023. [Online]. Available: <https://www.minzp.sk/klima/europska-zelena-dohoda/>

Morfológia ekologických elastomérnych kompozitov

Lea Daniela Džuganová¹, Michaela Džuganová², Ján Kruželák²

¹*Gymnázium Federica García Lorcu, Hronská 5147/3, 821 07 Bratislava*

²*Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

dzuganova.lea@gmail.com

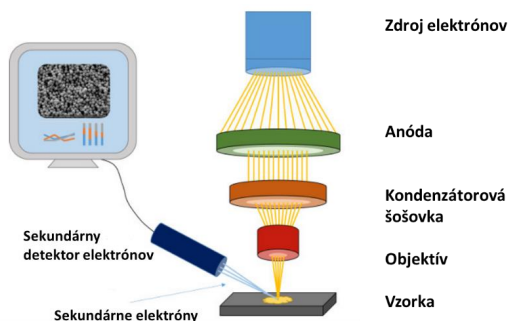
Úvod

Ropa, fosílna palivá a výrobky z nich majú negatívny vplyv na naše prostredie nie len z environmentálneho pohľadu, napríklad vo forme globálneho otepľovania, znečistenia ovzdušia, atď., no i z ekonomického pohľadu teda neustále zdražovanie ropy spôsobuje infláciu, kvôli ktorej životná úroveň väčšiny ľudí klesá. Tieto problémy umožňujú posun v oblasti, ktorá sa venuje používaniu a spracováaniu surovín z obnoviteľných zdrojov. Elastoméry patria medzi materiály, ktoré najviac ovplyvnili technologický rozvoj. Lignín je po celulóze druhou najčastejšou organickou zlúčeninou na Zemi, jeho úlohou je zabezpečovať drevnatenie bunkových stien dreva.[1] Po celom svete drevo-spracujúci chemický priemysel produkuje približne 50 miliónov ton lignínu ročne, len ako vedľajší produkt, tento lignín sa spaľuje na poskytovanie tepla a energie pri výrobe celulózy. Takýto lignín však ponúka veľké množstvo výhod. Vysoký obsah uhlíka, mechanické vlastnosti na základe prítomnosti aromatických jadier, dobrá stabilita, dobré viskoelastické a reologické charakteristiky a možnosť chemickej úpravy z neho robia výborného kandidáta pre použitie ako plniva pre výrobu polymérnych kompozitov. Butadiénakrylonitrilový kaučuk patrí medzi špeciálne kaučuky. Jednou z jeho špeciálnych vlastností je odolnosť voči olejom a iným nepolárnym rozpúšťadlám, ktorú zabezpečujú polárne -CN skupiny. Vykazuje dobré vlastnosti z hľadiska tepelného starnutia, odolnosti voči oderu, ale aj odolnosti voči napučievaniu v nepolárnych olejoch a motorových palivách. Naopak, má nízku odolnosť voči ozónu, poveternostným vplyvom a obmedzenú pružnosť pri nízkych teplotách. Tieto vlastnosti závisia od obsahu akrylonitrilu v kaučuku. Vďaka svojej výhodnej cene a univerzálnym vlastnostiam sa dokáže uplatniť v rôznych odvetviach priemyslu a v súčasnosti patrí medzi najviac využívané kaučuky. Najčastejšie aplikácie sú napríklad hadice, tesnenia, dopravné pásy, či rôzne zariadenia na prepravu olejov a iné olejovzdorné aplikácie.[2]–[4]

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce je sledovať ako sa mení morfológia zmesi pridávaním zmäkčovadla, sorbitolu, do zmesi na báze prírodného kaučuku a lignosulfonátu vápenatého, ale aj zmesi na báze syntetického butadiénakrylonitrilového kaučuku a lignosulfonátu vápenatého. Je možné očakávať, že lepšiu kompatibilitu zložiek bude možné dosiahnuť v kombinácii s polárnou NBR matricou, nakoľko aj lignosulfonát je polárny.

Morfológia povrchu bude pozorovaná pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) JEOL JSM 7500F. Zväzok elektrónov umožňuje zobrazenie tak, že elektróny sa na pevných časticiach rozptýlia. Hmotnejšie časti vzorky sa na výslednej fotografii javia menej presvetlené, resp. tmavšie. Princíp SEM je zobrazený na obr.1.



Obrázok 1: schéma princípu SEM [5]

Je možné očakávať, že zmäkčovadlo bude kladne pôsobiť na morfológiu zmesi, pretože sa zlepši adhézia zložiek. Zároveň inkorporácia zmäkčovadla umožňuje počas spracovania plastifikovať lignín, tým že naruší van der Waalsove sily a vodíkové mostíky medzi reťazcami lignínu. Ak sa nám podarí dosiahnuť zlepšenie morfológie materiálu, tak že bude dosiahnuté zlepšenie medzifázovej adhézie na rozhraní lignosulfonát / kaučuk, môžeme očakávať aj zlepšenie vo fyzikálno-mechanických vlastnostiach.

Záver

Tento experiment budeme vykonávať, aby sme zistili ako pôsobí zmäkčovadlo-sorbitol na lignín a následne na morfológiu povrchu. Očakávame zlepšenie adhézie na medzifázovom rozhraní a následné zlepšenie fyzikálno-mechanických vlastností pripravených vulkanizátov obsahujúcich biopolymérnu zložku.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja Slovenskej republiky, číslo projektu APVV-22-0011.

Literatúra

- [1] "Lignín." Accessed: Oct. 23, 2023. [Online]. Available: <https://www.mezistromy.cz/slovník/lignin>
- [2] E. Obertová, "ELASTOMÉRNE ZMESI S APLIKOVANOU BIOPOLYMÉRNOU ZLOŽKOU," Slovenská Technická Univerzita, Bratislava, 2023.
- [3] J. Kruželák, K. Hložeková, A. Kvasničáková, M. Džuganová, I. Chodák, and I. Hudec, "Application of Plasticizer Glycerol in Lignosulfonate-Filled Rubber Compounds Based on SBR and NBR," *Materials*, vol. 16, no. 2, Jan. 2023, doi: 10.3390/ma16020635.
- [4] J. Kruželák *et al.*, "Calcium-Lignosulfonate-Filled Rubber Compounds Based on NBR with Enhanced Physical-Mechanical Characteristics," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 24, Dec. 2022, doi: 10.3390/polym14245356.
- [5] "Scanning Electron Microscope." Accessed: Oct. 23, 2023. [Online]. Available: <https://www.tribonet.org/wiki/scanning-electron-microscope/>

Vulkanizácia ekologických kaučukových zmesí

Olívia Kendráčová¹, Michaela Džuganová², Ján Kruželák²

¹*Gymnázium Federica García Lorcu, Hronská 5147/3, 821 07 Bratislava*

²*Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

olivia.kendracova@gmail.com

Úvod

Sadze sú jedným z najpoužívanějších stužujúcich plnív v gumárskom priemysle. Nakoľko sa však získavajú nedokonalým spaľovaním alebo termickým rozkladom organických a ropných uhl'ovodíkov, ich výroba zanecháva značnú uhlíkovú stopu. Počas spracovania gumárskych výrobkov s obsahom sadzí dochádza k znečisťovaniu životného prostredia, ako aj zvyšovaniu koncentrácie skleníkových plynov, čo prispieva ku globálnemu otepľovaniu. Preto sa príprava a vývoj ekologických a trvalo udržateľných gumárskych výrobkov dostáva čoraz viac do popredia.

Prírodné polyméry sú ako bioplňivá pridávané do elastomérnych zmesí za účelom zlepšenia ich mechanických, termických a morfológických charakteristík, s hlavným zámerom zníženia negatívneho vplyvu na životné prostredie. Významnými biopolymérmi sú lignocelulóзовые materiály - lignín a celulóza, ktoré v súčasnosti predstavujú ľahko dostupný zdroj energie ako aj surovín. K ich ďalším výhodám patria ich vysoká ročná obnoviteľnosť, šetrnosť k životnému prostrediu a uhlíková neutralita. [1], [2]

Lignín je po celulóze druhým najrozšírenejším obnoviteľným prírodným polymérom na zemi. Prevažne je to konštrukčný materiál. Súhrou s celulózou a hemicelulózami slúži na zabezpečenie stability rastliny. Lignín sa získava najmä ako vedľajší produkt pri výrobe buničiny, z ktorej sa neskôr vyrába papier a podobné výrobky. Po celom svete drevo-spracujúci chemický priemysel produkuje približne až 50 miliónov ton lignínu ročne ako vedľajší produkt považovaný za odpadový materiál a až 98% z neho je okamžite spaľené pre poskytovanie tepla a energie. Takýto lignín však ponúka veľké množstvo výhod. Vysoký obsah uhlíka, jeho mechanické vlastnosti, dobrá stabilita, dobré viskoelastické a reologické charakteristiky a možnosť chemickej úpravy z neho robia výborného kandidáta pre použitie ako plniva pre výrobu polymérnych kompozitov. [3], [4]

Experimentálne časť

V experimentálnej časti práce budú pripravené zmesi na báze prírodného kaučuku a lignosulfonátu vápenatého, plastifikované použitím sorbitolu. Sledované budú zmeny vlastností po použití rôznych sírnych vulkanizačných systémov. Proces vulkanizácie bude zaznamenaný a vyhodnotený použitím oscilačného reometra MDR 2000 na základe platnej technickej normy STN 621416. Mechanické vlastnosti vulkanizátov budú merané použitím zariadenia Zwick Roell Z 2.5, na základe normy STN ISO 37 (62 1436).

Vulkanizáciu možno definovať ako proces, počas ktorého dochádza k vytváraniu chemických priečnych väzieb medzi reťazcami kaučukov, čím sa materiál mení na húževnatú, vysokoelastickú pevnú látku označovanú ako vulkanizát, alebo guma. Na vulkanizáciu kaučukov sa používajú rôzne vulkanizačné systémy, avšak medzi najpoužívanjšie vulkanizačné činidlá patrí síra. Sírne vulkanizačné systémy tvoria priečne polysulfidické väzby medzi reťazcami kaučuku. To sa však najefektívnejšie deje len za prítomnosti aktivátorov a urýchľovačov. Všeobecne sa predpokladá, že

aktivačný účinok majú látky, ktoré zvyšujú pH vulkanizovanej zmesi. Ako aktivátory sa používajú anorganické aj organické zlúčeniny, medzi najpoužívanejšie patria oxid zinočnatý a kyselina steárová. Urýchľovače zvyšujú rýchlosť sieťovania a účinnosť viazania síry vo forme priečných väzieb. Podstatne skracujú čas potrebný na vulkanizáciu, umožňujú znížiť teplotu vulkanizácie a obsah síry v kaučukovej zmesi. Typickým príkladom urýchľovača sírnej vulkanizácie je N-cyklohexyl-2-benzotiazolsulfénamid CBS. [5]

Typ vulkanizačného systému	NR [dsk]	Lignosulfonát vápenatý [dsk]	Sorbitol [dsk]	ZnO [dsk]	Stearín III [dsk]	Síra [dsk]	CBS [dsk]
Konvenčný						3	1,5
Semi EV	100	30	15	3	2	1,5	1,5
EV						1,5	3

Tabuľka 1: zastúpenie zložiek v pripravených kaučukových zmesiach

Dôležitým faktorom sírnej vulkanizácie je zastúpenie spomínaných zložiek, na základe ktorých sa sírne vulkanizačné systémy delia na tri typy, uvedené v tabuľke 1. Pri konvenčnom type vulkanizačného systému sa budú tvoriť prevažne polysulfidické priečne väzby. V takýchto sírnych vulkanizátoch sú kaučukové makromolekuly pospájané dlhšími priečnymi mostíkmi, ktoré uľahčujú mikro-Brownov pohyb segmentov medzi priečnymi väzbami, a tým zlepšujú elastické vlastnosti vulkanizátu. V EV vulkanizačnom systéme sa budú tvoriť monosulfidické a disulfidické priečne väzby. EV vulkanizáty majú spravidla horšie počiatočné mechanické a dynamické vlastnosti, ale vplyvom starnutia sa zhoršujú pomalšie ako pri konvenčných vulkanizátoch. V prítomnosti semi EV vulkanizačných systémov vznikajú všetky typy priečných väzieb a hodnoty ich vlastností sa nachádzajú medzi hodnotami vlastností konvenčných a EV vulkanizátov. [5]

Záver

Očakávame tvorbu rôznych sírnych priečných väzieb medzi reťazcami kaučukov na základe použitia rôznych vulkanizačných systémov v zmesi na báze prírodného kaučuku a lignosulfonátu vápenatého, plastifikovaného použitím sorbitolu. To by sa malo prejaviť na priebehu vulkanizácie, bude sa líšiť rýchlosť tvorby priečných väzieb alebo napríklad aj optimálny čas vulkanizácie. Rôzne sa budú meniť aj fyzikálno-mechanické vlastnosti, kde sa bude meniť pevnosť a predĺženie.

Podakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja Slovenskej republiky, číslo projektu APVV-22-0011.

Literatúra

- [1] D. Barana *et al.*, "Influence of Lignin Features on Thermal Stability and Mechanical Properties of Natural Rubber Compounds," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 4, no. 10, pp. 5258–5267, Oct. 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b00774.
- [2] M. Džuganová, "VPLYV LIGNÍNU NA PRIEBEH SIEŤOVANIA A VLASTNOSTI KAUČUKOVÝCH ZMESÍ NA BÁZE NBR," Slovenská Technická Univerzita, Bratislava, 2022.
- [3] M. Džuganová, "ELASTOMÉRNE ZMESI SO ZLOŽKAMI Z OBNOVITEĽNÝCH ZDROJOV," Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Bratislava, 2023.
- [4] D. Kun and B. Pukánszky, "Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications," *European Polymer Journal*, vol. 93. Elsevier Ltd, pp. 618–641, Aug. 01, 2017. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035.
- [5] G. Kyselá, I. Hudec, and P. Alexy, *VÝROBA A SPRACOVANIE KAUČUKOV A GUMY*. 2010.

Cesta mikroplastov

Samuel Kicko, Nikolas Bad'o

Stredná odborná škola polytechnická Jána Antonína Bat'u, Štefániková 39, 059 21 Svit

samuel.kicko@gmail.com

Úvod

Naším cieľom bolo hľadanie a identifikovanie mikroplastov v tečúcej vode (riečka Poprad) a v snehu v blízkosti tatranských plies. Za mikroplasty sa označujú malé plastové kúsky menšie ako 5 mm a vlákna umelého a prírodného pôvodu, ktoré môžu mať rôzny tvar a maximálnu dĺžku 5 mm. Témou sme sa zaoberali dva roky.

V prvom roku sme analyzovali mikroplasty v horskom snehu. Chceli sme zistiť aký má turistika vplyv na ich výskyt. V nasledujúcom roku sme zisťovali prítomnosť plastových kúsok a textilných vlákien v rieke a potoku. Zaujímalo nás ako na ich množstvo vplýva mesto a či na ich množstvo má vplyv biologické čistenie odpadových vôd. Tiež nás zaujímalo, či a ako sa mikroplasty stanovujú vo veľkých mestských čistiarňach odpadových vôd.

Experimentálna časť

Hľadali sme mikroplasty a textilné vlákna v snehu a vo vode. Pre stanovenie mikroplastov v snehu sme si vybrali dve odberové miesta vo Vysokých Tatrách, kde sme odobrali tri vzorky snehu. Prvým odberným miestom bolo Štrbské pleso a druhým Jamské pleso. Vzorky snehu sme nechali roztopiť pri izbovej teplote (20 °C). Zo vzoriek roztopeného snehu sme získali 500 cm³ vody. Získaný objem sme filtrovali cez membránový filter s priemerom 47 mm a veľkosťou pórov 0,45 µm za zníženého tlaku.

Potom sme cez mikroskop (USB Digital Microscope with 300x magnifications and 5M pixels image sensor) fotografovali povrch membránových filtrov. Fotografie sme rozdelili na sekcie a v programe Fiji sme určovali mikroplasty a vlákna umelého a prírodného pôvodu. Výsledky sme porovnávali s „MICROPLASTICS RECOGNITION GUIDE“.

Počas druhého roku sme skúmali mikroplasty v rieke Poprad tečúcej cez mesto Svit. Odoberali sme vodu v rieke pred a za mestom. Odbery sme urobili v mesiacoch máj a november z oboch brehov a stredu rieky. Cez membránové filtre sme filtrovali 500 cm³ odobranej vody. Ďalší postup bol rovnaký ako pri analýze mikroplastov a vlákien v snehu.

Pri zisťovaní vplyvu biologickej čistiarne na obsah mikroplastov a vlákien vo vode v potoku, sme si vybrali obec Gerlachov, kde sme odobrali 500 cm³ vody z potoka pred a za čistiarňou odpadových vôd. Opäť sme vodu filtrovali cez membránové filtre za zníženého tlaku. Fotografovali sme povrch membránových filtrov pomocou mikroskopu. Postup pri pozorovaní a určovaní mikroplastov a vlákien bol rovnaký ako pri ostatných vzorkách.

Výsledky

Analýzou membránových filtrov sme zistili, že naše vzorky snehu boli znečistené na oboch odberových miestach. Obsah mikroplastov vo vzorke zo Štrbského plesa bol 3ks/500cm³, vo vzorke z Jamského plesa bol 2ks/500cm³. Všetky vzorky bez ohľadu na odberové miesto, obsahovali väčší počet vlákien, či už prírodného alebo umelého pôvodu.

Počas novembrových meraní rieka obsahovala mikroplastové čiastočky a aj vlákna. Množstvo plastových kúskov pred mestom bolo 2ks/500cm³ a za mestom 3ks/500cm³. Počet textilných vlákien bol pred mestom 5ks/500cm³ a za mestom 12ks/500cm³. Počet celulóзовých vlákien, pred mestom bol 5ks/500cm³ a za mestom sme nenašli žiadne.

Pri májových meraniach vzoriek rieky sme nenašli žiadne mikroplasty pred, ani za mestom. Zistili sme ale, že množstvo textilných vlákien pred mestom bolo 4ks/500cm³ a za mestom 7ks/500cm³. Celulóзовé vlákna sme nenašli.

Pri pozorovaní účinku biologickej čističky vody sme zistili nárast mikroplastov za čističkou na 5ks/500cm³ v porovnaní s miestom odberu pred čističkou, kde sme našli 1ks/500cm³. Za ČOV sme zistili zníženie počtu umelých textilných vlákien z 11ks/500cm³, oproti 10ks/500cm³ pred ČOV. Počet prírodných vlákien bol nižší ako počet umelých textilných vlákien – pred ČOV sme identifikovali 0ks/500cm³ a za ČOV sme našli 3ks/500cm³.

Záver

v dôsledku intenzívnych dažďov, zvýšila hladina a prietok vody v rieke.

V prvej časti práce sa nám potvrdilo, že turistika vplýva na množstvo mikroplastov v horskom snehu. Sneh odobratý zo Štrbského plesa bol pri pozorovaní výraznejšie znečistený ako sneh odobratý z Jamského plesa. Obe plesá boli v čase odberu snehu zamrznuté.

Pri porovnaní množstva mikroplastov za a pred mestom Svit v rieke Poprad sme pozorovali väčšie množstvo mikroplastov v novembri ako v máji, čo podľa nášho názoru bolo spôsobené intenzívnymi dažďami v máji a teda vyšším prietokom vody v rieke. Vplyv biologickej čistiarne na množstvo mikroplastov sa nám nepotvrdil. Aj keď bol zanedbateľný pokles v množstve textilných vlákien.

V priebehu práce sme navštívili čistiareň odpadových vôd v Liptovskom Mikuláši. Zistili sme, že sa sledovaním mikroplastov nezaoberajú, pretože nie je zatiaľ technológia, ktorá by bola schopná ich z odpadových vôd odstraňovať. Napriek tomu sme sa dohodli na spolupráci v rámci sledovania mikroplastov z pneumatík v turistických lokalitách národného parku Nízke Tatry.

Literatúra

GLOBE ITALY: Microplastic recognition guide, Datasheet Protocol (návrh protokolu GLOBE)

BANK, M ; Microplastic in the Environment: Pattern and Process, Institute of Marine Research
Bergen, Norway ISBN 978-3-030-78627-4 (eBook)

Dostupné na: <https://library.oapen.org/bitstream/handle/20.500.12657/50951/978-3-030-786274.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

GRENČÍKOVÁ A., ŠKULCOVÁ A., BONDAREV D., RYBA J., MACKULIAK T.: Mikroplasty,
STU Bratislava, 2019

Chamazulén prírodný liek ?

Veronika Kytková, Sophia Šúňová

Stredná odborná škola Nováky, Rastislavova 332, 972 71, Nováky

veronikakytкова27@gmail.com, sunovasophia@gmail.com.

Úvod

Chamazulén je aromatická, chemická zlúčenina s molekulovým vzorcom $C_{14}H_{16}$. Nachádza sa v rôznych rastlinách ako je napr. harmanček, palina a rebríček. Chamazulén je modrofialový derivát azulénu, ktorý sa biosyntetizuje zo seskviterpénového matricínu. Je to prírodný, protizápalový prostriedok používaný v bylinných prípravkoch a kozmetických výrobkoch.

Experimentálna časť

Experimentálna časť bude vychádzať z nazbieraných a sušených rastlín rebríčka obyčajného, rumančeka pravého a vratiča obyčajného. Rebríček obyčajný je trváca rastlina s bielymi až ružovkastými drobnými kvetmi. Rumanček pravý je jednoročná bylina s výraznými žltými hlavičkami kvetov. Má výraznú vôňu. Rumanček a rebríček môžeme nájsť na lúkach, trávnatých lokalitách, rumoviskách, okrajoch ciest, pasienkoch a pod. Na zber rastliny sme používali nožnice a platenú tašku. Kvety sme zbierali na začiatku a počas ich kvitnutia. Nazbierané kvety sme rozdelili do menších kytíc a nechali sme ich sušiť. Vysušené kvety sme skladovali na tienistom, vzdušnom a suchom mieste. Chamazulén získavame pomocou destilácie vodnou parou. Destilácia s vodnou parou spočíva v zahrievaní destilovanej vody, z ktorej pary prejdú do destilačnej banky v ktorej sa nachádzajú kvety Rebríčka obyčajného alebo Rumančeka pravého. Tu sa pary kondenzujú na kvapalinu. Uvoľnené látky z kvetov prestupujú do pary, ktorá následne kondenzuje v chladiči a zachytáva sa v zbernej nádobe. V nej môžeme pozorovať zachytený chamazulén, ktorý je sfarbený do modra. Ten sa najčastejšie zachytáva po okrajoch zbernej nádoby alebo pláva na povrchu.

Výsledky a diskusia

V súčasnosti máme málo výsledkov z práce, keďže získavanie chamazulénu je časovo zdĺhavé a chamazulén sa nachádza v kvetoch rastlín v veľmi malých množstvách. Konkrétne v Rebríčku obyčajnom sa nachádza 10 až 12% chamazulénu. Taktiež máme pred sebou problémovú úlohu – musíme zistiť ako zabránime oxidovaniu chamazulenu po určitom čase. Skúšali sme už pár spôsobov a najviac sa nám usvedčil spôsob kde sme chamazulén v zbernej nádobe uložili do chladničky, aby modré sfarbenie nezoxidovalo. Schladený chamazulén sa zachytáva po okrajoch zbernej nádoby kde je pekne viditeľný. Tiež sa snažíme prísť na spôsob ako získať čo najväčšie množstvo chamazulénu z rastlín pre ďalšie pozorovania – zistenie pH, hustoty a pod.

Záver

Naším zámerom je spropagovať liečivé rastliny s obsahom chamazulénu, dokázať jeho prítomnosť a liečivé účinky na organizmus. Poukázať na nevyhnutnosť liečivých rastlín pre ľudské zdravie.

Použitá literatúra

THURZOVÁ, E., et al. 2010. *Malý atlas liečivých rastlín*. desiate vydanie. Martin: Osveta. 419 s. ISBN 978-80-8063-318-9

VOLÁK, J. - STODOLA, J. - SEVERA, F. 1987. *Veľká kniha liečivých rastlín*. Bratislava: Príroda. 320 s. 064-029-87

SIEWERT, Aruna M. 2015. *Rastlinné antibiotiká*. Bratislava: Noxi. 128 s. ISBN 978-80-8111-213-3

REPELENTNÉ LÁTKY OBSIAHNUTÉ V BYLINKÁCH A ICH ÚČINNOSŤ ODPUDENIA MRAVCOV

Eva Žilková

Gymnázium Františka Švantnera, Bernolákova 9, 968 01 Nová Baňa

911zilkova@gmail.com

Úvod

Hmyz je neoddeliteľnou súčasťou ekosystému a to platí aj pre mravce. Často ich vidíme ako nepotrebnú a otravnú súčasť našej prírody až ich priam považujeme za škodcov, či už v našich záhradách alebo lesoch. Opak je však pravdou, svojou činnosťou skvalitňujú pôdu a zvyšujú jej produktivitu, tvorením mravenísk prevzdušňujú pôdu, prispievajú k rozvoju pôdnej fauny a udržiavajú priaznivý vodný režim v pôde. Pôda je vďaka nim schopná zadržať viac vody, čo ak by sa nedialo, mohli by sme očakávať 5 až 10% zníženie úrodnosti.

Niektoré druhy však svojím spôsobom života môžeme považovať za nepriamych škodcov. A to napríklad druh *Lasius Niger* (Mravec čierny), ktorý je jeden z najbežnejších druhov a môžeme ho nájsť aj v príbytkoch. Je známy svojím prižívovaním sa na Aphidineach (voškách), ktoré poškodzujú rastliny. Je to pre nich účinný zdroj potravy, keďže sa krmia medovicou t.j. sladkými výlučkami vošiek, ktorý vieme považovať za takmer čistý roztok sacharózy so stopovým množstvom aminokyselín (napr. glutamín) a minerálov (napr. draslík a vápnik). To je jedným z hlavných dôvodov, kvôli ktorým hubíme mravce v našich záhradách, pričom používame rôzne druhy insekticídov. Tie však neškodia iba hmyzu, ale aj rastlinám a celkovo ekosystému.

Z toho dôvodu sa predmetom skúmania mojej práce stali prirodzene repelentné látky obsiahnuté vo voľne dostupných bylinkách a ich účinnosť pri odpudzovaní mravcov od zdroja potravy, pričom nedôjde ich úhynu.

Vo svojej práci som na zamerala na tri druhy byliniek s obsahom rôznych repelentných látok. A to Lavandulu angustifolia (Levandula lekárska), *Mentha piperita* (Mäta pieporná) a *Origanum vulgare* (Pamajorán obyčajný). Všetky spomenuté sú známe svojimi repelentnými účinkami voči hmyzu, pričom boli testované na vzorke komárov alebo iného hmyzu, no nikdy neboli priamo overované na mravcoch.

Experimentálna časť

Medzi hlavné účinné repelentné látky levanduli lekárskej patrí linalool, pre mäta piepornú je to mentol, a pre pamajorán obyčajný - tymol a karvakrol. Uvedené látky som získala parnou s destiláciou vodnou parou listov a kvetov vybraných rastlín. Destilácia prebiehala po dobu 3 až 4 hodín pri získaní približne 8ml silíc. Produktom destilácie bol hydrolát so stopovým množstvom účinnej látky a rastlinné silice s 20-60% obsahom daných látok (tabuľkové hodnoty).

Experiment som uskutočňovala na dvoch izolovaných kolóniách druhu *Lasius niger* s približne 300 robotnicami. Overovala som účinnosť hydrolátov, rastlinných silíc a výluhov už spomínaných byliniek. Ako náhradu prirodzenej potravy (medovici) som použila domáci púpavový med, ktorý nebol vytvorený včelami. Jedná sa o med z púpavových hláv, ktorého zloženie je takmer identické zloženiu medovice, pričom sa v ňom nenachádzajú žiadne pridané látky, ktoré by boli schopné odpudiť robotnice. Tým som zaistila identickosť s prirodzeným prostredím.

Experiment som uskutočnila nasledovne. Do výbehu kolónie som umiestnila plastovú fóliu, na ktorej bol papierový obrúsok navlhčený hydrolátom, výluhom alebo rastlinnou silicou zriedenou vo vode v pomere 1:40. Následne som na navlhčený obrúsok položila menšiu plastovú fóliu s kvapkou

púpavového medu, pričom fólia nezakrývala celý povrch navlhčenej plochy. Správanie robotníčok som pozorovala po dobu 30 minút. Uskutočnila som aj slepý pokus, v ktorom som obrúsok navlhčila iba rozpúšťadlom, t.j. vodou.

Výsledky a diskusia

Robotníčky najviac odpudivo reagovali na karvakrol a tymol, nachádzajúce sa v pamajoráne obyčajnom. Jeho výluh, hydrolát a silice boli 100% účinné. Jedince sa miestu výskytu látok plne vyhýbali a boli odpudené od zdroja potravy. Pri nútenom kontakte preukazovali niekoľko sekundové tiky v končatinách, ale inak neboli dlhodobo ovplyvnené. Toto správanie spôsobili práve účinné látky. Karvakrol vyvoláva okamžitú neurotoxicitu a uvádza sa, že jeho hydrofóbnosť ovplyvňuje penetráciu cez kutikulu, pričom je taktiež schopný inhibovať acetylcholinesterázu. Rovnakou neurotoxicitou pôsobí aj tymol, ktorý ovplyvňuje ligandom riadené chloridové kanály v nervovom systéme hmyzu. Robotníčky nereagovali na výluh a ani hydrolát mäty piepornej, hydrolát levandule lekárskej však s porovnaním kontrolnej vzorky vieme považovať ako mierne neúčinný, keďže jedince iba čiastočne odpudil od potravy. Usudzujem, že je to spôsobené nižšou rozpustnosťou a obsahom mentolu a linaloolu vo vode ako tymolu a karvakrolu. Odpudivosť mentolu a linaloolu bol však potvrdený pri použití rastlinných silíc mäty a levandule. Jedince pri nútenom kontakte s rastlinnými silicami mäty a levandule nepreukazovali žiadne neprirodzené správanie. Mentol radíme ako kompetitívneho inhibítora a linalool ako reverzný inhibítor acetylcholinesterázy, rovnako ako karvakrol. Zaujímavé je však, že linalool nespôsoboval žiadnu viditeľnú neurotoxicitu oproti karvakrolu s tymolom.

Je však potrebné vylúčiť iné biologicky aktívne látky nachádzajúce sa v rastlinných siliciach, ktoré môžu podporovať repelentné účinky účinných látok. Pre extrakciu tymolu a karvakrolu z rastlinných silíc pamajoránu obyčajného je potrebné najprv eliminovať slabé kyseliny (napr. kyselina listová) nachádzajúce sa v siliciach pomocou slabej zásady NaHCO_3 , pričom tymol a karvakrol ostanú v organickej fáze. Následne pridaním NaOH deprotonujeme fenolický vodík tymolu a karvakrolu, čím ich dostaneme do vodnej fázy, ktorú spätne okyslíme s HCl . Kvapalnú fázu premyjeme s organickým rozpúšťadlom, ktoré následne odparíme a vysušíme. V poslednom kroku oddelíme tymol od karvakrolu pomocou kolónovej chromatografie, pričom elučná zmes môže byť zložená z hexánu a etylacetátu. Túto metódu je možné použiť aj pri oddelení linaloolu a mentolu z rastlinných silíc levandule lekárskej a mäty piepornej. Problematiku nerozpustnosti daných látok vo vode je možné vyriešiť mikroemulziou alebo použitím glycerolu ako rozpúšťadla, čo je však potrebné podriadiť testovaniu na kolónii a rastlinách.

Záver

Výsledkom mojej práce je zistenie, že je možné použiť prirodzené sa vyskytujúce repelentné látky na odstránenie mravcov, pričom nedôjde k ich úhynu. Záhradkári by mohli využiť tieto poznatky na prirodzenú kontrolu mravcov v záhradách a minimalizovať použitie insekticídov, ktoré môžu škodiť rastlinám a životnému prostrediu. Rozšírenie databázy biorepelentov by poskytlo informácie o účinných repelentoch z rôznych rastlín pre záhradkárov prispôbené miestnym podmienkam.

Literatúra

- [1] Konzultanti: RNDr. Daniela Benčatová, Mgr. Dominika Tomášiková, Matúš Tomášik, Hugo Letavay
- [2] ABDELHALIM, Abeer, HANRAHAN, Jane. Linalool - an overview | ScienceDirect Topics. In: www.sciencedirect.com [online] [cit. 3.10.2023]. Dostupné na internete: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/linalool>

- [3] BEIER, Ross C. et al. Evaluation of linalool, a natural antimicrobial and insecticidal essential oil from basil: effects on poultry. In: Poultry Science [online]. 2014, roč. 93, č. 2, s. 267-272. DOI: <https://doi.org/10.3382/ps.2013-03254>
- [4] BENDRE, Ratnamala, BAGUL, Suresh, RAJPUT, Jamatsingh. Carvacrol: An Excellent Natural Pest Control Agent. 2018. DOI: <https://doi.org/10.4172/2329-6836.1000349>
- [5] KAMATOU, Guy P. P., VILJOEN, Alvaro M. Linalool – a Review of a Biologically Active Compound of Commercial Importance. In: Natural Product Communications [online]. 2008, roč. 3, č. 7, s. 1934578X0800300. DOI: <https://doi.org/10.1177/1934578x0800300727>
- [6] KAN, Chia-Cheng et al. Glutamine rapidly induces the expression of key transcription factor genes involved in nitrogen and stress responses in rice roots. In: BMC Genomics [online]. 2015, roč. 16, č. 1. DOI: <https://doi.org/10.1186/s12864-015-1892-7>
- [7] KNEZ HRNČIČ, Maša et al. Extraction Techniques and Analytical Methods for Characterization of Active Compounds in Origanum Species. In: Molecules [online]. 2020, roč. 25, č. 20, s. 4735. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25204735>
- [8] KWEKA, Eliningaya J et al. Protective efficacy of menthol propylene glycol carbonate compared to N, N-diethyl-methylbenzamide against mosquito bites in Northern Tanzania. In: Parasites & Vectors [online]. 2012, roč. 5, č. 1 [cit. 18.03.2023]. DOI: <https://doi.org/10.1186/1756-3305-5-189>
- [9] LEYVA-LÓPEZ, Nayely et al. Essential Oils of Oregano: Biological Activity beyond Their Antimicrobial Properties. In: Molecules [online]. 2017, roč. 22, č. 6, s. 989. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules22060989>
- [10] MISHRA, Preeti et al. Linalool based herbal mosquito repellent. In: International Journal of Mosquito Research [online]. 2023, roč. 10, č. 3, s. 15-23. DOI: <https://doi.org/10.22271/23487941.2023.v10.i3a.674>
- [11] NEWSHOLME, Philip et al. Glutamine and glutamate? their central role in cell metabolism and function. In: Cell Biochemistry and Function [online]. 2003, roč. 21, č. 1, s. 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1002/cbf.1003>
- [12] PRASHAR, A., LOCKE, I. C., EVANS, C. S. Cytotoxicity of lavender oil and its major components to human skin cells. In: Cell Proliferation [online]. 2004, roč. 37, č. 3, s. 221-229. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2184.2004.00307.x>
- [13] PRÍSPĚVATELÉ PROJEKTŮ WIKIMEDIA. Acetylcholinesteráza. In: Wikipedia.org [online] [cit. 12.10.2023]. Dostupné na internete: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Acetylcholinester%C3%A1za>
- [14] RAMOS-HRYB, Ana. (R)-Linalool - an overview | ScienceDirect Topics. In: www.sciencedirect.com [online] [cit. 24.10.2023]. Dostupné na internete: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/r-linalool>
- [15] VILLANUEVA BERMEJO, David et al. Extraction of thymol from different varieties of thyme plants using green solvents. In: Journal of the Science of Food and Agriculture [online]. 2014, roč. 95, č. 14, s. 2901-2907 [cit. 20.10.2023]. DOI: <https://doi.org/10.1002/jsfa.7031>
- [16] YOUSSEFI, Mohammad Reza et al. Efficacy of Two Monoterpenoids, Carvacrol and Thymol, and Their Combinations against Eggs and Larvae of the West Nile Vector Culex pipiens. In: Molecules [online]. 2019, roč. 24, č. 10, s. 1867. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules24101867>
- [17] Linalool (3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol) (128838) Fact Sheet II. Use Sites, Target Pests, and Application Methods [online]. Dostupné na internete: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-128838_01-Jun-08.pdf
- [18] Natural Pest Control: How to Repel Pests Using Peppermint Oil. In: Biome [online] [cit. 12.10.2023]. Dostupné na internete: <https://www.biome.com.au/blogs/clean/natural-pest-control-peppermint-oil>

MARS-PCB: Mikrobiálne asistovaná remediácia stabilizovaných polychlórovaných bifenyllov

Alex Kanderka¹, Jozef Jabczun^{1,2}

¹AMAVET klub č. 957, Duklianska 16, 080 01 Prešov

²Katolícka spojená škola sv. Mikuláša, Duklianska 16, 080 01 Prešov

junior.kanderka@gmail.com, jabczunkozef@gmail.com

Úvod

Polychlórované bifenylly (PCB) sú skupinou závažných organických kontaminantov, presnejšie polycyklické aromatické uhľovodíky. Ide o olejovité kvapaliny, ktoré sa vyznačujú chemickou a biologickou stabilitou, hydrofobicitou, ale hlavne vysokou toxicitou pre všetky zložky životného prostredia. [1] Aj napriek tomu, že ich výroba bola v roku 2001 prísne zakázaná, celosvetovo zostáva viac ako 10 miliónov ton materiálov obsahujúcich PCB. [2] Napriek dôrazu na ich likvidáciu je problém kontaminácie pôdy PCB často prehliadaný, čo je viditeľné v mnohých environmentálnych záťažiacich v Európe a iných častiach sveta, vrátane bývalého štátneho podniku Chemko Strážske v regióne Zemplín. [3]

Naším cieľom bolo teda prispieť k nájdeniu a vytvoreniu vlastnú efektívnu, regeneratívnu a cenovo dostupnú metódu na odstránenie PCB z prírodného prostredia, ktorá by bola zároveň strategickým, univerzálnym a komplexným riešením celosvetových environmentálnych záťaží. Táto skutočnosť nás viedla k rozvíjaniu metódy MARS-PCB, teda Mikrobiálne Asistovaná Remediácia Stabilizovaných Polychlórovaných Bifenyllov.

Experimentálna časť

Pre lepšie porozumenie znečisteniu sme začali prípadovou štúdiou priamo Strážskom, kde sme odobrali vzorky pôdy zo začiatku a konca odpadového kanála a výsledky laboratórnej analýzy sme vyhodnotili na základe 7 indexov znečistenia (CF, SI, PLI, mCd , EF, E_r + RI, I_{geo}). Táto fáza bola dôležitá pre stanovenie cieľov v nasledujúcich krokoch remediácie.

Keďže sme potvrdili vysokú mieru znečistenia, zamerali sme sa na stabilizáciu a zníženie biologickej dostupnosti PCB, a to konkrétne rastlinami (*Cucurbita pepo*, *Festuca arundinacea*, *Glycine max*, *Medicago sativa*, *Trifolium pratense*) a sorbentmi (granulované aktívne uhlie, zeolit, vlastná organická zmes, HUMAC®).

Výsledky fyto-remediácie a sorpcie nás priviedli ku bakteriálnej biodegradácii, ktorá by sa zamerala na PCB stabilizované rastlinami a sorbentmi a rozkladala ich pomocou baktérií. Odoberali sme tak vzorky pôdy a pripravili sme kultúry baktérií dvoma spôsobmi:

1. Selektívny prístup použitím tekutého minimálneho minerálneho média, v ktorom bol jediným zdrojom uhlíka Delor 103 (komerčná zmes PCB).
2. Neselektívny prístup, pri ktorom sme pripravili TSA solid platne s minimálnym minerálnymi agarovým médium a neskôr sme izolované bakteriálne kultúry identifikovali pomocou metódy MALDI-TOF MS a sekvenovaním pre 16S rRNA gén.

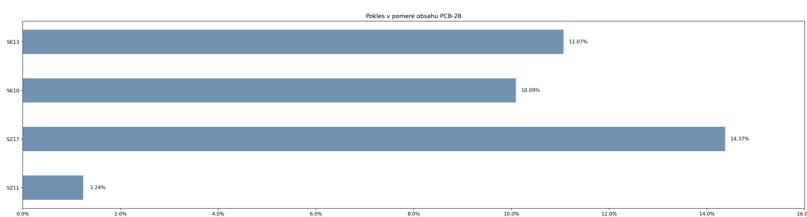
Na výber PCB degradujúcich kmeňov sme pripravili minimálne minerálne agarové platne tak, že sme na spodnú časť Petriho misky kvapli Delor 103, resp. bifenyl ako kontrola, a ten sa vyparoval na médium. Baktérie, ktoré neboli schopné rozkladať PCB, uhynuli a zostali iba tie, ktoré dokážu PCB metabolizovať.

Aby sme zistili účinnosť biodegradácie, do tekutého média sme pridali Delor 103 rozpustený v metanole (1:9) a vyselektované kultúry nechali degradovať 18 dní a chemicky analyzovali (kvalitatívny experiment).

Na kvantitatívne vyhodnotenie biodegradácie v pôde sme vyselektované baktérie nakultivovali v tryptickom sójovom bujóne a neskôr naočkovali na komerčný sorbent HUMAC[®], a ten sme aplikovali do pôdneho substrátu, ktorý sme predtým kontaminovali Delorom. Po 3 a 6 týždňoch od založenia vyhodnotíme účinnosť degradácie (prebiehajúci experiment).

Výsledky a diskusia

Výsledkom nášho výskumu je nami navrhnutá metóda MARS-PCB, ktorá sa v prvom rade zameriava na stabilizáciu PCB v pôde (<1 mg/kg), a to rastlinami – hyperakumulátormi PCB (účinnosť >100%) do podzemnej časti rastlín (rhizosféra), konkrétne *Glycine max* (účinnosť: podzemná – 308,9 %, nadzemná – 12,5 %) a *Medicago sativa* (účinnosť: podzemná – 189,4 %, nadzemná – 10,7 %). PCB sú zároveň stabilizované vysoko účinným aktívnym uhlím (účinnosť 98,14 %), resp. sorbentmi obohatenými o humínové kyseliny (HUMAC[®]). Na sorbent sme aplikovali vyselektované bakteriálne kultúry schopné metabolizovať PCB, konkrétne *Bacillus simplex* (SZ11), *Acinetobacter calcoaceticus* (SZ17), *Bacillus cereus* (SK10), *Bacillus megaterium* (SK10) a *Pseudomonas chloroaphis* (LZ2), ktoré degradujú PCB s účinnosťou až po 14,37 % (kvalitatívny výsledok) a aplikovali priamo do pôdy, podobne ako hnojivo a iné prírodné prídavky (prebiehajúci experiment).



Obr. 1: Účinnosť biodegradácie PCB-28 vybranými bakteriálnymi kultúrami

Záver

Naša metóda ponúka efektívny, regeneratívny a úsporný spôsob dekontaminácie prvotnou stabilizáciou PCB rastlinami a sorbentmi a okamžitou biodegradáciou baktériami, ktorý má potenciálne využitie v zasiahnutých lokalitách. Oproti súčasným neudržateľným metódam, vrátane návrhov Štátneho programu sanácie environmentálnych záťaží (2022 – 2027), je náš postup nielen efektívny, ale aj ekologický a niekoľkonásobne znižuje náklady potrebné na remediáciu.

PodĎakovanie

Radi by sme sa poďakovali pani učiteľke RNDr. Miriam Feretovej za koordináciu projektu. Vďaka patrí Katedre mikrobiológie PF UPJŠ v Košiciach, OEI FCHPT STU a ÚREV FAPZ SPU za umožnenie výskumu na pôde univerzít a cenné rady. Náš výskum bolo možné uskutočniť vďaka grantovému programu Za zdravý a čistý kraj Nadácie VSE.

Literatúra

- [1] Whitacre, D. M. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Vol 201*, 1st ed; Springer New York: New York, 2009; p 137-158.
- [2] Melymuk, L.; Blumenthal, J.; Sánka, O.; Shu-Yin, A.; Singla, V.; Šebková, K.; Pullen Fedinick, K.; Diamond, M. L. Persistent Problem: Global Challenges to Managing PCBs. *Environmental Science & Technology* 2022, 56 (12), 9029–9040. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01204>.
- [3] I. Danielovič; Ján Hecl; Danilovič, M. /Soil Contamination by PCBs on a Regional Scale: The Case of Strazske, Slovakia. *Polish Journal of Environmental Studies* 2014, 23 (5).

Fotokatalyzátory na báze oxidu titaničitého dopovaného striebrom a meďou

Ondrej Blaško¹
Ing. Zuzana Dyrčíková²
doc. Ing. Dana Dvoranová, PhD.²

¹Gymnázium, Hlinská 29, Žilina

²Oddelenie fyzikálnej chémie, Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, Bratislava

ondrej.blasko04@gmail.com

Úvod

Znečistenie životného prostredia dnes patrí medzi najzávažnejšie globálne problémy. Moderná, zelená chémia 21. storočia hľadá spôsoby, ako možno vplyv chemického priemyslu na životné prostredie minimalizovať. Veľmi sľubnou metódou sa javí fotokatalytická oxidácia. Tento proces umožňuje šetrné odstránenie znečisťujúcich látok zo životného prostredia, najčastejšie vody a dokáže degradovať aj také polutanty, ktoré nie je možné odstrániť pomocou štandardných sanačných metód. [1].

Kľúčovou súčasťou tohto procesu je vhodný fotokatalyzátor. Hlavným cieľom je pripraviť fotokatalytický materiál, ktorý by po expozícii slnečným žiarením generoval častice s vysokou reaktivitou, napríklad reaktívne formy kyslíka [2]. Tieto vlastnosti možno dosiahnuť napríklad kombináciou s inými nanočasticami [3]. Výskum v tejto oblasti sa preto orientuje hlavne na modifikáciu oxidu titaničitého materiálmi, ktoré vylepšia jeho vlastnosti, napríklad prítomnosťou iónov kovov v rôznom pomere.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sme skúmali fotokatalytické vlastnosti nanoštruktúr modifikovaných oxidmi striebra a medi pomocou elektrónovej absorpčnej spektroskopie.

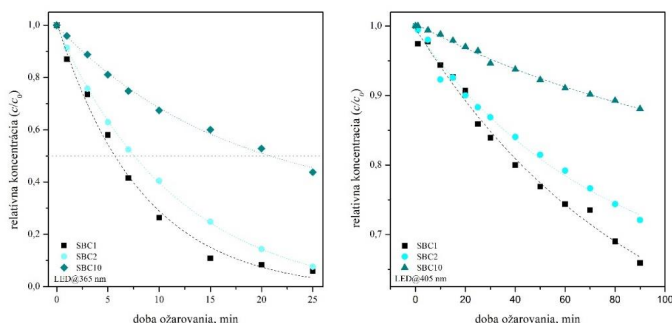
Tabuľka 1 Koncentrácia dopantov vo vzorkách katalyzátorov

Označenie vzorky	x (CuO)	x (Ag ₂ O)
SBC1	0,75 mol. %	0,25 mol. %
SBC2	1,50 mol. %	0,50 mol. %
SBC10	7,50 mol. %	2,50 mol. %

Pri fotokatalytickej reakcii vznikajú fotoindukované elektróny, ktoré je možné detegovať. Na stanovenie antioxidačnej aktivity látok sme použili ako jednu zo štandardných techník elimináciu semi-stabilného radikálového kationu soli kyseliny 2,2'-azinobis-(3- etylbenzotiazolín-6-sulfónovej) (ABTS⁺⁺). Tento radikálový kation jedoelektrónovou redukciovou prechádza na materskú molekulu ABTS. Tieto zmeny môžeme monitorovať pomocou elektrónovej absorpčnej spektroskopie. Vzhľadom na vhodné hodnoty štandardných elektródových potenciálov je možné túto techniku aplikovať aj na fotochemické systémy [3, 4, 5].

Výsledky a diskusia

V rámci experimentálnej časti sme študovali fotoindukované procesy v disperzných systémoch fotokatalyzátorov modifikovaných striebrom a meďou pomocou spektroskopiekej techniky – elektrónovej absorpčnej spektroskopie. Vzorky dopovaného katalyzátora boli ožarované LED@365 nm a LED@405 nm žiarením vo vodných suspenziách študovaných fotokatalyzátorov v prítomnosti molekulového kyslíka. Výskum fotokatalyzátorov v suspenziách má svoju nevýhodu v tom, že potrebujeme nízke koncentrácie fotokatalyzátora okolo $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, teda aj dlhšie expozičné časy. Z jednotlivých absorbancií sme zostavili závislosť relatívnej koncentrácie ABTS^{*+} a času ožarovania. Pri ožarovaní LED@365 nm došlo pri niektorých vzorkách k takmer úplnej premene po 25 minútach. Naopak, pri ožarovaní LED@405 nm boli niektoré systémy aktívne aj po 90 minútach.



Obr. 1 Porovnanie závislostí relatívnej koncentrácie ABTS^{*+} od času ožarovania.

Záver

V experimentálnej časti práce sme sa zamerali na sledovanie prenosu fotoindukovaného elektrónu pomocou elektrónovej absorpčnej spektroskopie. Sledovali sme redukciu semi-stabilného radikálového kationu ABTS^{*+} . Fotoredukcia bola efektívnejšia v systémoch s nižšou koncentráciou dopantov. Dominantnou reakciou v skúmaných systémoch je redukcia ABTS^{*+} fotoindukovaným elektrónom. Pri porovnaní účinnosti fotokatalyzátorov po expozícii LED@365 nm a LED@405 nm môžeme povedať, že vo viditeľnej oblasti bola redukcia ABTS^{*+} pomalšia. Z toho vyplýva, že prítomnosť dopantov posúva fotoaktivitu aj do oblasti viditeľného žiarenia, ale znižuje sa fotoaktivita daného fotokatalyzátora.

Pod'akovanie

Ďakujem Ing. Zuzane Dyrčíkovej a doc. Ing. Dane Dvoranovej, PhD. za pomoc pri realizácii experimentov, odborný dohľad nad prácou a ústretový prístup.

Literatúra

- [1] UL HAQ, Atta: Photocatalytic Applications of Titanium Dioxide (TiO_2). In Titanium dioxide – Advances and application. Dhahran: King Fahd University of Petroleum and Minerals, 2022. ISBN 978-1-83969-477-6
- [2] AMETA, Suresh et al.: Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology. Rajasthan: Elsevier, 2018. 412 s. ISBN: 978-0-12-810499-6.
- [3] TOBALDI, David Maria et al. Benzene and NO_x photocatalytic-assisted removal using indoor lighting conditions. In Materials Today Energy. 2022, Vol. 25, no. 100974.
- [4] BARBIERIKOVÁ, Zuzana. et al. UV-induced reactions of Mg^{2+} -doped anatase nanocrystals with exposed {001} facets: An EPR study. In Journal of Catalysis. Vol. 331, s. 39-48.
- [5] DVORANOVÁ, Dana. et al. EPR investigations of g-C $3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposites. In Catalysis. 2018. Vo. 8, no. 47.

Laboratórna syntéza nových parfumérskych hemisyntetických derivátov furfuralu a ich ekologická industriálna výroba

Adam Kovalčík

Gymnázium Nové Zámky, M. R. Štefánika 16, Nové Zámky, 940 02

adamkovalcik8@gmail.com

Úvod:

Parfémy pravdepodobne všetci používame na každodennej báze, avšak ich zloženie si asi nikto neuvedomuje. I keď základom mnohých parfémov sú prírodné sa vyskytujúce látky, ich extrakcia je cenovo neefektívna. Preto sa používajú základné látky z petrochemického priemyslu. Problémom je mnohokrát slabá intenzita vône prírodných látok v porovnaní so syntetickými analógmi. Syntéza z petrochemikálií je veľmi neekologická a produkujú sa pri nej veľké množstvá emisií. Preto sa začínajú v dnešnej dobe preferovať ekologické riešenia, ktoré vychádzajú z prírodných zdrojov. Medzi zlúčeniny s typickými vôňami sa radia aldehydy, ketóny a estery, takže musíme nájsť zdroj, z ktorého by sa dali tieto zlúčeniny vyrobiť. Takto dokážeme skĺbiť intenzitu syntetických derivátov a ekologickosť prírodných látok. Ako veľmi sľubný sa ukazuje poľnohospodársky odpad s vysokým obsahom polyaldopentóz. Z neho sa ekologicky iba za použitia katalyzátorov dá vyrobiť furfural, stavebný blok nášho výskumu. Aby boli tieto nové deriváty aj reálne vo veľkom uplatniteľné, musíme ich viesť priemyselne syntetizovať. Preto sme sa zamerali na teoretickú industrializáciu procesu podloženú MFD diagramom na základe princípov zelenej chémie.

Experimentálna časť:

V prvej časti výskumu sa syntetizovali nové ako aj známe estery derivované z furfuralu. Táto časť bola uskutočnená v laboratóriu Gymnázia Nových Zámok, pričom zlúčeniny a boli overené IČ spektroskopiou na FCHPT STU. Opis syntézneho cesty je v schéme 1.

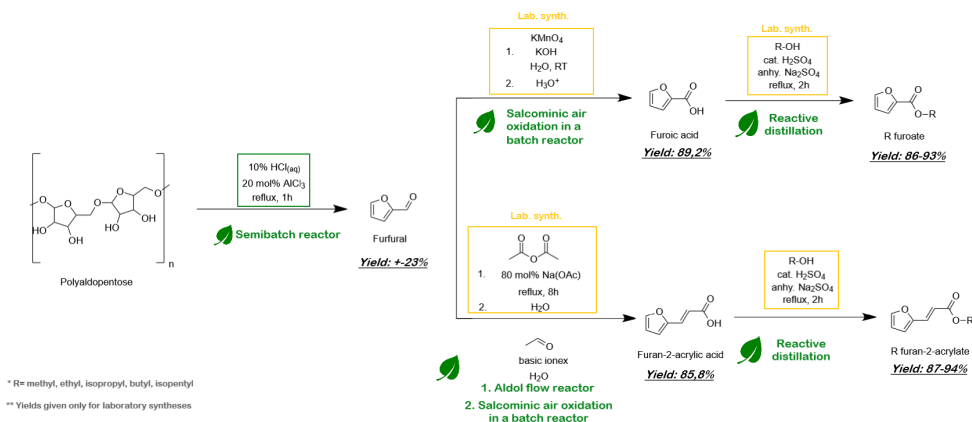


Schéma 1. Laboratórna a industriálna syntéza esterov furánových kyselín

V druhej časti výskumu sme sa zamerali na syntézu polycyklických derivátov furfuralu, ktoré by na základe štruktúrnej podobnosti mohli fungovať ako pízma v parfumoch. Syntézy prebiehali na na OOH FCHPT, pričom štruktúra každej novej zlúčeniny je podložená ^1H NMR spektrom, takisto ako aj záznamom z HPLC (hmotnostné a UV/Vis spektrá). Opis syntézneho cesty je v schéme 2.

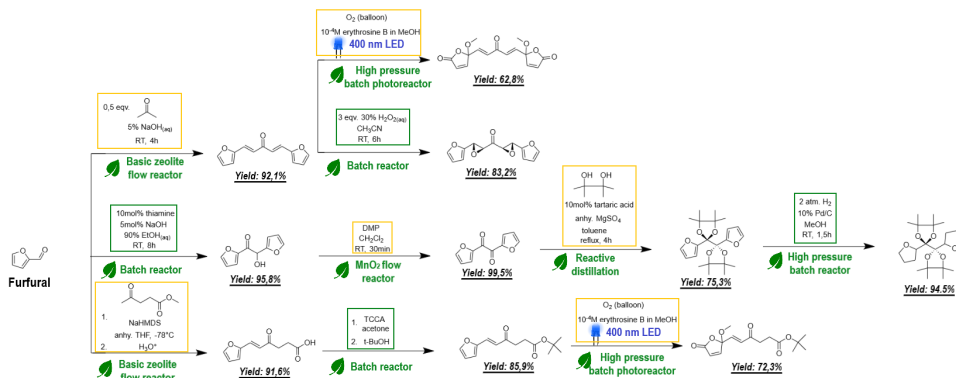


Schéma 2. Laboratórna a industriálna syntéza nových furánových pižiem

Výsledky a diskusia:

V našom výskume sme efektívne a bezodpadovo syntetizovali furfural z kukuričných vretien, čím sme výrazne vylepšili aktuálny výrobný proces, ktorý používa H_2SO_4 a tvorí veľké množstvo odpadu. Jediný odpad z tejto syntézy, degradované kukuričné otruby, sme premenili na vykurovacie pelety, ktoré vyhovujú moderným normám (výhrevnosť: 15,84 MJ/kg, popolnatosť: 0,93%) a teda sme vytvorili bezodpadový proces. Syntetizovali sme osem predtým neopísaných esterov, ktoré sme detailne opísali a navrhli ich použitie v parfumérii. Aldolovými kondenzáciami sme syntetizovali prekursor na ďalšie vonné látky, pričom sme priniesli efektívnu procedúru ich syntézy. Fotochemickými oxidáciami singletovým kyslíkom sme syntetizovali nové zlúčeniny. Syntetizovali sme nové polycyklické pižmá, ktoré sme opísali a parfumericky evaluovali. Vytvorili sme MFD diagram výrobného procesu esterov, pričom sme vypočítali všetky potrebné parametre. Na základe našich novosyntetizovaných látok sme namiešali štyri parfémy, na ktorých vône máme veľmi pozitívne ohlasy. Porovnali sme našu ekologickú alternatívu s petrochemickou identicky voňajúcou látkou aj s podobne voňajúcim esenciálnym olejom, pričom naša látka vyšla vo všetkých kategóriách výrazne lepšie.

Záver:

V našom výskume sa nám podarilo syntetizovať mnoho nových derivátov furfuralu, ktoré na základe ich vône nachádzajú uplatnenie v parfumérii. Navrhli sme výrobný proces nových esterov, ktorý sme podložili MFD diagramom, pričom sme vypočítali odpadové faktory výroby. Zistili sme, že naše zlúčeniny vedú konkurovať aj aktuálne používaným, no ich CO_2 stopa je o 4300% menšia.

PodĎakovanie:

Obrovské poďakovanie patrí doc. Ing. Róbertovi Fischerovi, PhD. (OOCH FCHPT STU), ktorý umožnil prácu v odbornom laboratóriu, spektrálne merania, pričom na správnosť práce aj dozeral. Taktiež ďakujem Ing. Adriane Imreovej (GYMNZ) za umožnenie práce v školskom laboratóriu, ako aj za odborný dozor pri tvorbe a písaní práce. Ďakujem doc. Ing. Dane Dvoranovej, PhD. (OFCH FCHPT STU) za pomoc pri meraní IČ spektier ako aj za celkovú koordináciu práce na FCHPT STU. Ďakujem Ing. Richardovi Nadányimu (ODCP FCHPT STU) za pomoc pri meraní výhrevnosti vykurovacích peliet.

Literatúra:

- [1] CAREY A. Francis, SUNDBERG J. Richard, 2007, Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis, Fifth Edition, Springer Science+Business Media LLC, ISBN: 978-0-378-68354-6
- [2] BINDER B. Joseph, BLANK J. Jacqueline, CEFALI V. Anthony, RAINES T. Ronald, 2010, Synthesis of Furfural from Xylose and Xylan, 2010, In: CHEMSUSCHEM Volume 3, Issue 11, ChemPupSec Europe, 1268-1272, DOI: 10.1002/cssc.201000181
- [3] Silva J. C., Oliveria R. C., Neto A. S., Pimentel V. C., Santos A. A., 2015, Extraction Addition and Characterization of Hemicelluloses from Corn Cobs to Development of Paper Properties Procedia materials science , In: Procedia material science, Volume 12, 793-801, Elsevier BV, DOI:10.1016/j.mspro.2015.04.137
- [4] C.R.H.I De Jorje, H. J. Hageman, G. Hoentjen, and W. J. Mijs, 1977 OXIDATION WITH BIS(SALICYLIDENE)ETHYLENEDIIMINOCOBALT(II) (SALCOMINE): 2,6-DItert-BUTYL-p-BENZOQUINONE, In: Organic Syntheses Inc., 57, 78, Organic Syntheses, DOI: 10.15227/orgsyn.057.0078
- [5] Montagnon, T., Kalaitzakis, D., Triantafyllakis, M., Stratakis, M., & Vassilikogiannakis, G. (2014). Furans and singlet oxygen – why there is more to come from this powerful partnership. Chem. Commun., 50(98), 15480–15498. doi:10.1039/c4cc02083a

POVLAKY Ni-Co PRE ALKALICKÚ ELEKTROLÝZU VODY

Šimon Mazan¹, Jana Záchenská², Matilda Zemanová²

¹*Súkromné gymnázium Banskobystrické, Ružová 15574/15B, 974 11 Banská Bystrica*

²*Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

simonmazan9@gmail.com

Úvod

V súčasnosti sa vzhľadom na vysokú spotrebu fosílnych palív, vyčerpávanie ich zásob a ich vysokú uhlíkovú stopu začína uvažovať o ekologickejšej forme energie, ktorá by neškodila životnému prostrediu a nezapríčiňovala zhoršenie klimatickej zmeny [1].

Vodíková ekonomika je koncept založený na vodíku ako zdroji energie. Avšak je dôležité, aby bol vodík vyrábaný pomocou obnoviteľných zdrojov energie, ktoré by neprodukovali nežiaduce vedľajšie produkty. V súčasnosti sa vodík primárne vyrába z fosílnych palív (parný reforming, parciálna oxidácia, splyňovanie uhlia), ktoré produkujú veľké množstvo skleníkových plynov, ktoré zapríčiňujú zvýšenie uhlíkovej stopy [1,2]. Jednou z možných alternatív výroby vodíka sa javí byť alkalická elektrolyza vody v kombinácii s obnoviteľnými zdrojmi energie. Táto metóda je známa už z konca 18. storočia. Dôvodom, prečo sa v súčasnosti nevyužíva ako primárny spôsob produkcie vodíka, je jej nízka efektívnosť a vysoká spotreba energie, potrebná na rozštiepenie molekuly vody na vznik vodíka a kyslíka [3]. Celý proces elektrolyzy vody je možné zefektívniť použitím vhodných katalyzátorov. Najúčinnjším katalyzátorom pre vývoj vodíka je platina, avšak vzhľadom na jej vysokú cenu je snaha nájsť katalyzátor pre vývoj vodíka, ktorý by dosahoval porovnateľné katalytické účinky a mal nižšiu cenu. Možnou alternatívou sa javí byť nikel, ktorý vykazuje dobrú koróznú odolnosť v alkalickom prostredí a taktiež požadovanú stabilitu. Zlepšenie jeho katalytických vlastností sa dá doceliť pridaním ďalšieho prvku, napríklad Fe, Co, W, Mo [4].

Katalyzátory možno pripravovať pomocou galvanického pokovovania. Je to elektrochemický proces, pri ktorom dochádza k nanášaniu povlaku na substrát, vyvolanej prechodom prúdu v elektrolyte. Nastavením optimálnych parametrov pokovovania možno vylúčiť povlak, ktorý bude vykazovať lepšie katalytické vlastnosti a je odolnejší voči korózii v porovnaní so substrátom [5].

Cieľom tejto práce bola príprava povlakov Ni-Co na niklovej pene, ktoré by bolo možné použiť ako katalyzátory pre alkalickú elektrolyzu vody. Porovnával sa vplyv rôznych hodnôt prúdovej hustoty pri príprave povlakov.

Experimentálna časť

Povlaky na báze Ni sa pripravovali pomocou galvanického pokovovania. Použitým substrátom bola niklová pena. Pracovalo sa s dvomi elektrolytmi – Wattsov elektrolyt na vylučovanie niklových povlakov a elektrolyt na vylučovanie povlakov niklu a kobaltu. Pracovná teplota počas elektrodpozície bola 60 °C. Ako anódy sa použili dve niklové platne vzdialené 8 cm od seba, medzi ktoré sa vložila do stredu niklová pena, ktorá predstavovala katódu. Katóda mala rozmery 2 × 4 cm a pokovovaná časť predstavovala plochu 2 × 2 cm. Pred pokovovaním sa povrch niklovej peny aktivoval po dobu 30 s v roztoku H₂SO₄ s koncentráciou 20 obj. % a následne sa niklová pena opláchlá destilovanou vodou. Čas pokovovania bol pre všetky vzorky 30 minút. Menila sa prúdová

hustota. Študované hodnoty prúdovej hustoty boli 16 A.dm^{-2} , 12 A.dm^{-2} a 2 A.dm^{-2} . Pred a po pokovaní sa zisťovala hmotnosť vzoriek a zistila sa hmotnosť vylúčeného povlaku. Pripravené vzorky sa charakterizovali pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM), pričom sa študoval vplyv použitého elektrolytu a prúdovej hustoty na morfológiu. Prvkové zastúpenie vo vzorkách sa stanovilo pomocou röntgenovej mikroanalýzy (EDX).

Výsledky a diskusia

V tejto práci sa vylučovali povlaky Ni-Co pri rôznych prúdových hustotách. Ako substrát bola použitá niklová pena. Dvojzložkové povlaky Ni-Co sa porovnávali s niklovým povlakom vylúčeným z elektrolytu Watts. Študovala sa hmotnosť pripravených povlakov. Hmotnosť dvojzložkových povlakov Ni-Co bola nižšia v porovnaní s niklovými povlakmi, čo súviselo s vývojom vodíka počas elektrodepozície. V prípade povlakov Ni-Co bola ovplyvňujúcim faktorom rozdielnych hmotností prúdová hustota. Zistilo sa, že hmotnosť zliatinových povlakov sa zvyšuje so stúpajúcou prúdovou hustotou. Najvyššiu hmotnosť dosiahli povlaky vylúčené pri prúdovej hustote 16 A.dm^{-2} .

Záver

Povlaky niklu a zliatinové povlaky sa pripravili galvanickým pokovovaním, ktorého podstata je v nanášaní tenkej vrstvy povlaku na substrát vplyvom prechodu jednosmerného prúdu vodivým elektrolytom. Pokovovaným substrátom bola niklová pena. Pracovalo sa s Wattovým a Ni-Co elektrolytom. Meniacim sa parametrom bola prúdová hustota. Zvolili sa tri hodnoty prúdovej hustoty 16 , 12 a 2 A.dm^{-2} . Zistilo sa, že s rozdielnou prúdovou hustotou sa menila aj hmotnosť vylúčených povlakov. Hmotnosti dvojzložkových povlakov niklu a kobaltu boli v porovnaní s niklovými povlakmi pri rovnakej prúdovej hustote nižšie. Ďalej sa zistilo, že so zvyšujúcou sa prúdovou hustotou zvyšuje aj hmotnosť vylúčených povlakov na substráte. Najvyššia hmotnosť zliatinového povlaku $0,0742 \text{ g}$ sa dosiahla pri prúdovej hustote 16 A.dm^{-2} . Pripravené vzorky sa charakterizovali pomocou SEM a EDX analýzy, pričom sa študoval vplyv použitého elektrolytu a prúdovej hustoty na morfológiu a zloženie povlakov.

PodĎakovanie

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

Literatúra

- [1] Dillman, K.J.; Heinonen, J. Renew. Sust. Energ. Rev.. Reykjavík. **2022**, 167, 112648.
- [2] Ábel, M. Elektródy Ni-W pre alkalickú elektrolyzu vody. **2018**.
- [3] Santos, A.L. et al. Energies. **2021**, 14, 3193.
- [4] Ďurovič, M. et al. J. Power Sources. **2021**, 493, 229708.
- [5] Krejčíř, Vladimír. Povrchová úprava kovov II. Bratislava : Alfa, **1990**.

Zoznam autorov

A

Alexy, P., 283
Almáši, M., 339
Andrejčák, S., 310, 312
Androvičová, S., 201
Antošová, M., 233

B

Bača, L., 79
Baco, A., 283
Balcová, M., 130
Bartos, B., 261
Basandová, P., 141
Bečka, E., 115
Beliančínová, K., 191
Berkeš, D., 305
Berzáková, S., 111
Biela, M., 215, 221
Bilavčíková, K., 41
Bíreš, M., 302
Bláhová, M., 141
Blaško, B., 161, 163
Blaško, J., 43
Blaško, O., 364
Blaškovičová, J., 7, 49
Boldišová, L., 221
Boršová, V., 223
Bránická, Z., 326
Brunner, J., 157
Buchtíková, I., 137

C

Cába, V., 87
Čacho, F., 33, 47
Chvátalová, V., 137
Cigánková, H., 207

Čmarková, D., 132
Čmíková, T., 55
Cologna, M., 71
Compeľová, K., 94

D

Dacho, V., 103
Dakošová, O., 83
Daráš, B., 296
Derco, J., 205
Dercová, K., 147
Dikošová, B., 317
Dolník, M., 167
Dudáš, P., 310
Dukayová, I., 301
Ďurfina, M., 287
Ďuriš, M., 19
Dusíková, A., 159, 161, 163
Dvořáková, K., 219
Dvořáková, V., 306
Dvoranová, D., 364
Dyrčíková, Z., 364
Džuganová, L. D., 350
Džuganová, M., 346, 348, 350, 352

F

Fedoročko, P., 118
Fehér, F. A., 57
Fehér, J., 241
Feiler, P., 77
Fialka, R., 98
Fodor, R., 295
Forusová, A., 165
Freudová, E., 305
Fulín, M., 43
Furda, P., 229

G

Gajdoš, P., 165
Gajdošová, A., 63
Gál, M., 83
Galbáčová, T., 155
Galusek, D., 88
Garrido Frenich, A., 31
Gašparík, A., 264
Gavurová, J., 147
Gemeiner, P., 17, 319
Gorčík, M., 184
Gorejová, R., 217
Gracza, T., 309
Grančáková, D., 145
Gregová, K., 319
Grigová, N., 25, 31
Gubišová, K., 115
Gucký, A., 118
Guľašová, P., 205

H

Hajduová, D., 107
Hájek, M., 219
Hajšlová, J., 37, 270
Halabuk, L., 231
Hambalko, V., 165
Hamuláková, S., 118
Hanuljaková, H., 201
Haššo, M., 11
Hatala, M., 17, 321
Haydary, J., 239, 249
Hegrová, J., 207
Herceg, S., 157
Hlaváčiková, S., 279
Hlaváčková, H., 207
Hlavatý, L., 235
Hojerová, J., 255
Holka, T., 13
Holkovičová, T., 261
Holotňáková, M., 179
Horváth, V., 281
Horváthová, H., 147
Houdeková, S., 159, 161, 163
Hradecká, B., 126

Hradski, J., 19
Hrašková, E., 268
Hrúbik, D., 229
Hroboňová, K., 35, 51, 61
Hronček, J., 35
Hronská, H., 141, 145
Hrouzek, J., 31
Hrouzková, S., 9, 27, 31, 57
Hruška, B., 88
Hudecová, L., 115
Hutňan, M., 189
Hybenová, E., 268

I

Impert, O., 90
Imreová, Z., 203

J

Jabczun, J., 362
Jakubovičová, J., 348
Jančovičová, V., 317
Janek, M., 77, 98
Janigová, K., 328
Janko, J., 115
Jankovičová, B., 189
Jánoš, J., 33
Janošovský, J., 243
Jedličková, M., 180
Jendželovský, R., 118
Jurčeková, K., 128
Jurík, M., 306
Juríková, I., 309

K

Kafková, V., 272
Kanderka, A., 362
Kaniaková, K., 145
Karatkevich, I., 151, 167
Katafias, A., 90
Kendráčová, O., 352
Kicko, S., 355
Kintlerová, E., 143
Kisszékelyi, P., 312
Klein, E., 215, 221
Klement, R., 88

Klempová, S., 332
Kohajdová, Z., 261, 272
Kolarič, L., 264, 266
Komačková, E., 241
Koncserová, V., 293
Konderíková, K., 177
Korban, A., 3
Korecká, L., 219
Kořínková, J., 199
Koritár, M., 249
Kormanová, L., 151
Košťálová, N., 109
Kotrusová, R., 161, 163
Kotuličová, S., 237
Kouřilová, X., 137
Kourist, R., 139
Kováč, M., 319
Kováčik, R., 105
Kováčiková, G., 11
Kovalčík, A., 366
Kožurková, M., 118
Kraft, P., 103
Krahulec, J., 159, 161, 163
Kraviarová, D., 243
Krempaská, V., 137
Kreps, F., 257
Kříkala, J., 92
Križan, M., 239
Křížek, T., 5
Křížová, A., 151, 167
Krupšová, S., 339
Krusberská, N., 247
Kruželák, J., 346, 348, 350, 352
Kubešová, J., 15
Kubinec, R., 43
Kučíková, B., 61
Kučíková, K., 324, 326
Kudry, A., 47
Kurová, K., 53
Kuzielová, E., 94
Kuzma, S., 233
Kytková, V., 357

L

Lazorová, P., 51
Lener, T., 3
Levarski, Z., 151
Lišková, P., 29
Lukáčová, L., 159, 161, 163
Luptáková, Z., 175

M

Machalová, M., 21
Machatová, Z., 323
Májek, M., 310, 312
Majerčíak, M., 330
Majerník, M., 118
Malatinský, T., 306
Maldonado Reina, A. J., 31
Malý, J., 195
Marko, M., 92
Markovič, M., 306, 309
Masác, J., 33, 47
Masár, M., 19
Matejdes, M., 73
Matějová, L., 247
Mazan, Š., 369
Mazúr, P., 245
Medvedová, N., 7
Medžo, M., 277
Miček, S., 124
Michalík, J., 88
Michalíková, B., 337
Mikulajová, A., 130, 268
Mikuška, P., 207
Mikušková, M., 149
Minarovičová, L., 253, 259
Mládeková, V., 343
Mlynárová, D., 279
Mócová, M., 243
Mojžišová, I., 217
Mokroš, E., 159, 161, 163
Molnár, T., 237
Mrkvicová, M. A., 323

N

Nadányi, R., 330

Nechyporenko, S., 173
Nemčeková, K., 13
Némethová, N., 337
Nesměrák, K., 3
Nigl, A., 139
Nikipelov, A., 103
Novikova, K., 81

O

Obruča, S., 137
Olejníková, P., 124, 128
Omaníková, L., 287
Ondrejčíková, P., 272
Opravil, T., 92
Oravec, M., 326, 332
Oriňáková, R., 217
Orthová, A., 346
Ostrihoňová, M., 233

P

Palkovičová, L., 283
Parchovianský, M., 88
Pasti, F., 57
Pastorek, M., 115
Pateda, Y. R., 90
Pecušová, B., 88
Peresh, Y. Y., 122
Petrovičová, T., 149
Píplová, R., 5
Pischová, M., 77, 96
Plavec, R., 279, 281, 287
Pócsová, T., 27, 31
Polakovič, M., 237
Polozsányi, Z., 132
Popelková, S., 83
Popovičová, A., 201
Porubčinová, K., 324
Prnová, A., 88
Prokopchuk, M., 193
Pšenáková, M., 270
Purdeková, M., 17

R

Rafael, T., 69
Rakovsky, E., 90

Rebroš, M., 143, 149
Roupcová, M., 199
Rusiňáková, K., 39
Rusinková, K., 266
Rusnáková, M., 27
Ružička, M., 299

S

Šandrejová, J., 63
Sarakhman, O., 13, 17
Sarvaš, D., 213
Schwarzova, K., 15
Šebelová, K., 37, 270
Šebesta, R., 312
Shut, B., 75
Šimeková, S., 49
Šimkovič, M., 132
Sivčáková, T., 79
Skalová, M., 199
Skonc, P., 203
Škoríková, T., 281
Šmírová, B., 85
Šmogrovičová, D., 155, 157
Smolárová, N., 257
Sobková, M., 289
Šoltýsová, N., 205
Sonntag, K., 37
Soták, T., 235
Špačková, A., 61
Spasic, J., 139
Spurný, M., 245
Srňková, K., 259
Stará, L., 126
Štefancová, V., 225
Štícha, M., 3
Stloukalová, B., 139
Štosel, M., 328
Straková, M., 285
Struhárňanská, E., 151, 167
Stuchlík, S., 151, 167
Šúňová, S., 357
Suránová, E., 341
Svitková, V., 13
Švorc, E., 11, 17, 319

Švorcová, L., 197

Szarka, A., 9, 27, 31, 57

Szenesiová, B., 237

Szolcsányi, P., 103

Szucs, R., 19

T

Takáčová, L., 120

Telek, J., 209

Tlčíková, M., 147

Tomaškovičová, M., 298

Tóthová, M., 103

Troppová, I., 247

Trubenová Ősziová, K., 171

Tulipánová, B., 159, 161, 163

Turányiová, Z., 255

Tyrpekl, V., 71

U

Uhelská, L., 225

Urbanová, P., 326

Uríková, D. V., 71

V

Valúchová, J., 88

Vályi, L., 321

van Eldik, R., 90

Vanková, V., 215

Varha, A., 117

Variny, M., 229, 235

Vašeková, Z., 253

Vašík, P., 155, 157

Veteška, P., 73

Víglaš, J., 124, 128

Vikartovský, A., 59

Viktoryová, N., 57

Vizárová, K., 324, 332

Vnuková, L., 9

Vojtechovská, D., 161

Výbohová, V., 35

Výšková, K., 67

W

Weidlich, T., 195

Wolfová, P., 189

Z

Záchenská, J., 369

Zemanová, M., 369

Žigová, K., 143

Žilková, E., 359

Znamínková, M., 182

Znášik, E., 73

Zuzak, Y., 307